

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

БОЙТЕНКО Лариса Владиславівна

УДК 546.185:546.47*56*732

ГІДРАТОВАНІ АМІАЧНІ ФОСФАТИ
КОВАЛЬТУ /П/, МІДІ /П/ ТА ЦИНКУ

Спеціальність 02.00.01 - Неорганічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття ученого ступеня
кандидату хімічних наук

Київ - 1994

Дисертація в рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної та аналітичної хімії
Української сільськогосподарської академії /зараз - Український
державний аграрний університет/

Наукові керівники:

доктор технічних наук,
професор Щегров Л.М.

кандидат хімічних наук,
доцент Копілевич В.А.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,
професор Костроміна Н.А.

кандидат хімічних наук,
доцент Супрунчук В.І.

Провідна організація - Київський державний університет, м. Київ

Захист відбудеться "10" лютого 1994 року в 10⁰⁰ годин на
засіданні Спеціалізованої ради Д 016.16.01 в Інституті загальної
та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Академії наук Украї-
ни за адресою: 252601, Київ-142, просп. академіка Палладіна,
32/34, конференцзал.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту
загальної та неорганічної хімії Академії наук України.

Автореферат розісланий "8" січня 1994 року.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Глушак Т.С.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00756634 (V)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Гідратовані аміачні фосфати двохвалентних перехідних металів у літературі не описані, хоча ці об'єкти представляють не тільки теоретичний, але й практичний інтерес. На теперішній час питання хімії фосфатів двохвалентних металів в основному вивчені і можливості створення нових фосфатних матеріалів на їх основі в значній мірі вичерпані. Наявність ж у солях типу $M_2/PO_4/2$ координованого до іону метала аміаку дає можливість передбачити їх ймовірну-біологічну та каталітичну активність. Крім того, вивчення складу і властивостей гідратованих аміачних фосфатів двохвалентних металів-мікроелементів можна використати для моделювання біологічної дії і механізмів перетворень в екосистемах: ґрунт - рослина - тварина.

Дана робота виконана згідно з комплексною програмою досліджень факультету агрохімії та ґрунтознавства Української сільськогосподарської академії по темі: "Розробити нові форми мінеральних добрив, рістрегулюючих речовин та способи їх застосування" /номер державної реєстрації І30212 від 01.1986/.

Мета роботи: дослідження можливості та умов одержання твердих гідратованих аміачних фосфатів кобальту /П/, міді /П/ та цинку; вивчення їх фізико-хімічних властивостей та можливостей практичного використання.

Наукова новизна. Вперше отримані в твердому стані гідратовані аміачні фосфати кобальту /П/, міді /П/ та цинку. Визначені оптимальні умови утворення вказаних сполук. Проведені їх спектроскопічні та рентгенографічні дослідження, встановлені деякі кристалографічні характеристики.

Вдосконалені способи отримання вихідних реагентів - гідратова-

них трьохзаміщених фосфатів кобальту /П/, міді /Ц/ та цинку.

Досліджені термічні перетворення вперше одержаних речовин у динамічному та квазіізотермічному режимах нагрівання. Складені схеми послідовності термічних перетворень гідратованих аміачних фосфатів кобальту /П/, міді /Ц/ та цинку.

Практична значимість. Встановлені закономірності в умовах утворення твердих гідратованих аміачних фосфатів Со /П/, Си /Ц/ та Zn дозволяють запропонувати науково обґрунтовані способи отримання вказаних речовин, і також можуть бути використані для синтезу аналогічних сполук інших 3d - металів.

Проведені дослідження показали ефективність використання вперше отриманих сполук як мікроелементних складів для вирощування сільськогосподарських культур. При цьому доза мікроелементів, які вносяться у вигляді аміачних фосфатів, може бути значно зменшена у порівнянні з сульфатами вказаних металів, що традиційно використовуються в агрохімії. Це дозволяє рекомендувати синтезовані сполуки у якості мікроелементних складів для вирощування екологічно чистої сільськогосподарської продукції.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії /Сімферополь, 1989/; Всесоюзному семінарі "Фосфатні матеріали" /Апатити, 1990/; XI Всесоюзній конференції "Мікроелементи в біології та їх використання у сільському господарстві та медицині" /Самарканд, 1990/; XVII Всесоюзній Чугазівській нараді з хімії комплексних сполук /Мінськ, 1990/; VIII Конгресі "Агрікем'90" /Нітра, ЧСР, 1990/; VI науково-технічному семінарі по фосфору "Наукові та матеріалознавчі проблеми фосфору і його неорганічних сполук" /"Фосфор України - 93" /Львів, 1993/ та ін.

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано 9 ста-

тей, 8 тез доповідей, одержано 2 авторські свідоцтва та 1 патент, 3 позитивні рішення ВНИДПЕ на видачу патентів.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається із вступу, огляду літератури, експериментальної частини, що включає обговорення одержаних результатів, висновків, списку використаної літератури із 130 найменувань та додатку. Дисертація викладена на 150 сторінках друкованого тексту і містить 47 таблиць та 32 малюнки.

ЗМІСТ РОБОТИ

Огляд літератури. У огляді літератури розглянуті методи одержання твердих аміакатів перехідних металів. Як виявилось, єдиними описаними представниками аміачних солей перехідних металів з фосфатним аніоном являються гідратовані аміачні фосфати Cr /Ш/ та Co /Ш/.

Приведені у літературі препаративні методики одержання аміачних солей перехідних металів у твердому стані можна класифікувати за різними ознаками, зокрема, за фазовим складом вихідних реагентів та за способом виділення аміакатів у тверду фазу /табл. I/.

Таблиця I.

Способи одержання твердих аміакатів перехідних металів

Ознака класифікації	Типи реакцій синтезу					
Фазовий склад вихідних реагентів	Гомогенні /базуються на взаємодії розчину солі металу з водним розчином NH_3 /			Гетерогенні		
Спосіб виділення аміакатів у тверду фазу	Додавання розчину солі з одноіменним аніоном	Додавання органічного високомолекулярного агенту	Випаровання або висорожування розчину	Обробка твердої солі металу газоподібним NH_3	Обробка аміачного розчину солі металу газоподібним NH_3	Розклад твердого аміакату металу кислотою

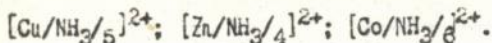
Згідно з даними літератури, для вивчення аміакатів перехідних металів у твердому стані найбільш широко використовуються спектроскопічні методи, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, методи термічного аналізу, метод ЕПР та ін. Досить докладно вивчені спектри у інфрачервоній та видимій області ряду твердих аміакатів Cu /П/, Zn , Ni , Co /Ш/, на основі яких роблять висновки про координаційну будову вказаних сполук.

Методи та об'єкти досліджень. В цьому розділі приведені методики хімічного аналізу та вказані особливості методів фізико-хімічного аналізу, які були використані у даній роботі для вивчення синтезованих сполук.

Виходячи із висновків огляду літератури, для синтезу твердих аміачних фосфатів Co /П/, Cu /П/ та Zn доцільно в якості вихідних реагентів використовувати трьохзаміщені фосфати відповідних металів. У цьому розділі представлені результати досліджень по вдосконаленню методик одержання $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При визначенні оптимальних умов синтезу $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \times \text{H}_2\text{O}$ використали математичний метод планування експерименту.

Експериментальна частина. У 3 розділі приведені результати вивчення застосування різних гомо- та гетерогенних методів для одержання твердих гідратованих аміачних фосфатів Co /П/, Cu /П/ та Zn .

Одним із необхідних етапів синтезу твердих аміакатів у ряді гомо- та гетерогенних способів являється розчинення /або розклад/ вихідної твердої солі у водному розчині аміаку. Результати теоретичних розрахунків рівноважних концентрацій та дольового розподілу окремих форм комплексоних катіонів у розчині аміаку різної концентрації, виконаних по розробленій нами програмі для РС, показали, що в концентрованому NH_3 в основному присутні катіони



Визначені оптимальні умови взаємодії гідратованих трьохзаміщених фосфатів міді /II/ та цинку з водним розчином аміаку. Взаємодія ж $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ з водним аміаком на повітрі супроводжується окисленням Co^{2+} до Co^{3+} . Тому був зроблений висновок про непридатність гомогенних методів для виділення твердих аміачних фосфатів Со /II/, вільних від домішок сполук Со /III/.

Для виділення твердих аміакатів з фосфатним аніоном із аміачних розчинів хлоридів, сульфатів або фосфатів міді /II/ та цинку в якості висольюючих агентів використовували водні та аміачні розчини фосфатів калію, натрію або амонію. У ряді випадків спостерігали утворення осадів. Але, за даними хімічного аналізу, тверді фази були представлені або самими осаджувачами, або сумішшю аміачних солей з гідроксидами металів перемінного складу. Причиною неефективності застосування розчинів фосфатних солей лужних металів та амонію в якості висольюючих агентів являється висока розчинність та стійкість у аміачних розчинах аква- та амінокатионів міді /II/ та цинку.

Виходячи із даних літератури, у ряді випадків для виділення твердої фази ефективним являється введення органічних висольюючих агентів у аміачні розчини солей перехідних металів. У даній роботі вивчили вплив сполук ряду спиртів та кетонів на аміачні розчини трьохзаміщених фосфатів міді /II/ та цинку. При введенні органічних сполук спостерігалось утворення рухливої донної фази, яка з часом втрачала текучість та кристалізувалась. У табл. 2 приведені результати досліджень по вивченню тривалості процесу твердіння донної фази і складу осадів в залежності від природи органічного агенту.

Встановлено, що брутто-склад твердих фаз, які одержані при

Таблиця 2.

Вивчення впливу органічних агентів на аміачні розчини трьохзаміщених фосфатів міді /П/ та цинку /т = 20°C/

Органічний агент	Водно-аміачний розчин на основі			
	$\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	Тривалість контакту донної фази з маточним розчином, годин	Брутто-склад твердої фази	Тривалість контакту донної фази з маточним розчином, годин	Брутто-склад твердої фази

Спирти:

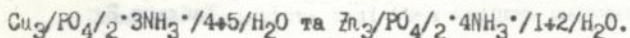
Метанол	0,5	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,1\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	0,7	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$
Етанол	40	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,1\text{H}_2\text{O}$	70	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$
Пропанол-1	850	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$	400	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$
Бутанол-1	~ 2000	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$	500	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$

Кетони:

Диметилкетон	70	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	60	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$
Метилетилкетон	200	$3,0\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	200	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$

висолованні органічними речовинами, достатньо близький між собою. Змінним у ньому являється кількість молей води. Найбільш ефективним виявилось застосування метанолу, який сприяє виділенню твердої фази із розчинів на протязі не більш ніж 1 години. Відмічена кореляція між величинами діелектричної проникності та довжини вуглецевого ланцюжку сполук ряду спиртів і тривалістю затвердіння донної фази.

Виділені сполуки відповідають брутто-формулам:



Із групи гетерогенних методів вивчена взаємодія твердого аміачного карбонату міді /П/ з розчином фосфорної кислоти. Встановлено, що при цьому утворюється тверда фаза, яка, згідно з результатами хімічного аналізу, являє собою або суміш аква- та аміачних фосфатів міді /П/, або гідратованій фосфат міді /П/-амонів, в залежності від кількості H_3PO_4 , що використовувалася у синтезі. Тому такий спосіб визнали непридатним для одержання індивідуальних аміачних фосфатів міді /П/, а також, напевне, цинку та кобальту.

Вивчена взаємодія твердих трьохзаміщених фосфатів міді /П/ та цинку з газоподібним аміаком у динамічних та статичних умовах. Встановлено, що при витримуванні $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 0+3/\text{H}_2\text{O}$ при 20°C у атмосфері газоподібного аміаку утворюється дрібнодисперсна речовина зеленого кольору, що відповідає брутто-формулі $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \times 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$. Таким чином, двома різними способами /введенням органічних агентів у аміачний розчин $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2$ та насиченням твердого $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 0+3/\text{H}_2\text{O}$ газоподібним аміаксом/ виділений твердий аміачний фосфат міді /П/ брутто-формули $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3,0\text{NH}_3 \times 4,0\text{H}_2\text{O}$.

Шляхом взаємодії $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2$ з газоподібним аміаком одержали аміачний фосфат цинку брутто-формули

$Zn_3/PO_4/2 \cdot 3,8+4,3/NH_3 \cdot 2,8+3,5/H_2O$, близький за складом до речовин, що були одержані при введенні органічних агентів у аміачний розчин трьохзаміщеного фосфату цинку.

Вивчення взаємодії у системі $Co_3/PO_4/2 \cdot 8H_2O$ - газоподібний аміак у статичних умовах показало можливість одержання аміачних фосфатів кобальту /П/ з різним ступенем насичення координаційної сфери іону металу аміачними лігандами /табл. 3/.

Таблиця 3.

Вивчення взаємодії $Co_3/PO_4/2 \cdot 8H_2O$ з газоподібним аміаком у статичних умовах

Температура взаємодії, °C	Тривалість взаємодії, діб	Брутто-склад продуктів
15 - 18	0	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 8,0H_2O$
	1	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot I, INH_3 \cdot 8,7H_2O$
	5	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot I, 6NH_3 \cdot 8,6H_2O$
	9	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 2,7NH_3 \cdot 9,9H_2O$
	15	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 8,5NH_3 \cdot 10,7H_2O$
	20	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 10,5NH_3 \cdot 11,2H_2O$
	30	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 11,5NH_3 \cdot 10,8H_2O$
50	0	$3,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 8,0H_2O$
	1	$2,9CoO \cdot P_2O_5 \cdot 3, INH_3 \cdot 8,9H_2O$
	5	$2,9CoO \cdot P_2O_5 \cdot 4, INH_3 \cdot 8,8H_2O$
	9	$2,9CoO \cdot P_2O_5 \cdot 3,6NH_3 \cdot 8,5H_2O$
	15	$2,8CoO \cdot P_2O_5 \cdot 2,3NH_3 \cdot 8,4H_2O$
	20	$2,8CoO \cdot P_2O_5 \cdot 2,5NH_3 \cdot 8,4H_2O$

Підвищення температури взаємодії реагентів до 50°C супровод-

ється швидким зростанням вмісту аміаку в продуктах через 1-3 доби, проте потім відбувається поступове зменшення вмісту NH_3 до 2,3 - 2,5 моль на 1 моль $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2$. При цьому також спостерігається зміна забарвлення продуктів від бузкового до жовто-коричневого, що пояснюється появою домішки сполук кобальту /III/.

Дослідження стабільності складу аміачних фосфатів кобальту /IV/ показали, що сполуки, які містять більше 5 моль NH_3 на 1 моль $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2$, нестійкі на повітрі і в процесі зберігання втрачають аміак. Стійка сполука має брутто-формулу: $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$.

Показана можливість виділення твердих аміачних фосфатів міді /V/ та цинку шляхом нагрівання насичених аміачних розчинів трьохзаміщених фосфатів міді /V/ та цинку з одночасною амонізацією розчину газоподібним аміаком.

Таким чином, проведені дослідження показали можливість одержання твердих гідратованих аміачних фосфатів кобальту /IV/, міді /V/ та цинку різноманітними способами, які базуються на гомогенному та гетерогенному процесі взаємодії реагентів.

Природа твердих гідратованих аміачних фосфатів міді /V/, цинку та кобальту /IV/. Вперше одержані сполуки були досліджені фізико-хімічними методами аналізу. ІЧ спектроскопічні дослідження показали наявність на їх спектрах смуг поглинання, що характерні для координованого аміаку /рис. 1/. В області валентних коливань важко однозначно віднести смуги до поглинання зв'язками O-H чи N-H /3400-2900 cm^{-1} /, так як вони перекриваються, так же, як і в області асиметричних деформаційних коливань /близько 1600 cm^{-1} /.

Однозначно ідентифікувати наявність координованого аміаку можна лише по смузі поглинання у області 1230-1350 cm^{-1} , що відповідає симетричним деформаційним коливанням NH_3 . На ІЧ спектрі аміачного фосфату міді /V/ фіксується дві смуги поглинання - близько

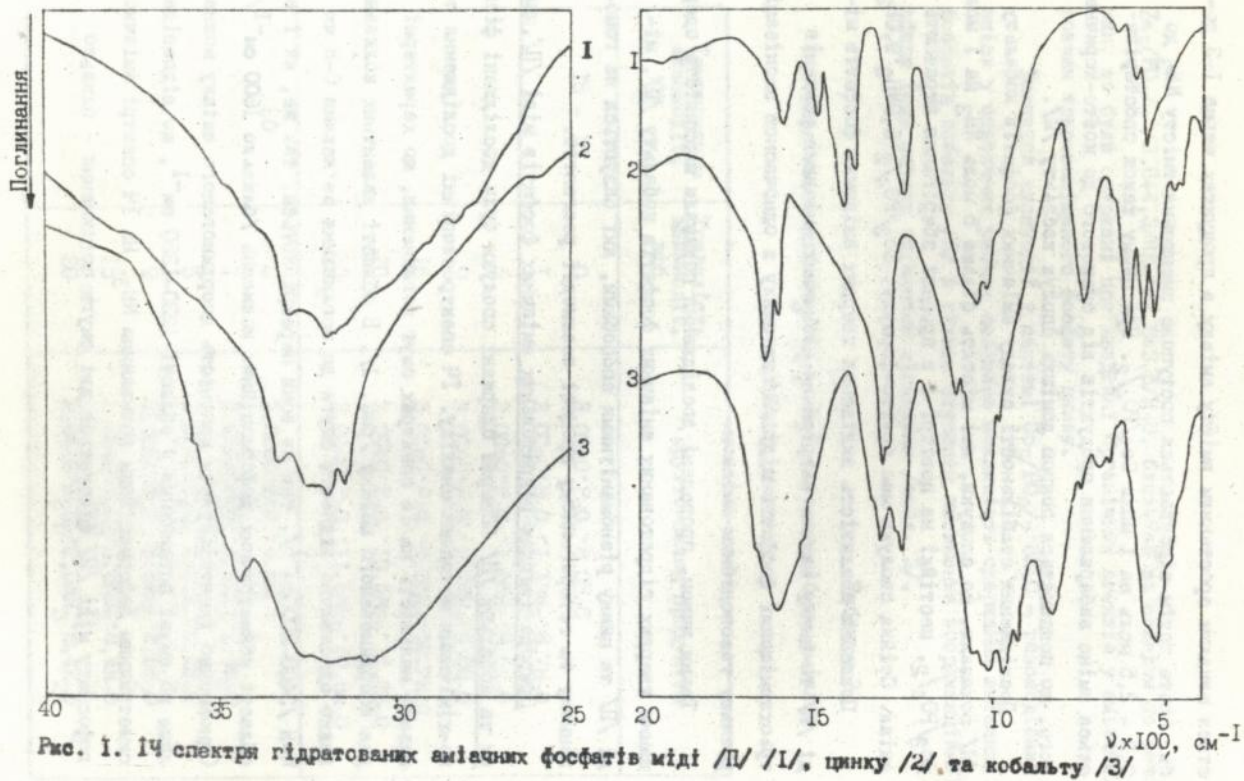


Рис. 1. ІЧ спектри гідратованих аміачних фосфатів міді /1/ /1/, цинку /2/ та кобальту /3/

1400 cm^{-1} і в області 1300-1230 cm^{-1} , тобто у складі сполуки начебто одночасно знаходяться молекули аміаку, пов'язані тільки з центральним іоном металу, та молекули аміаку, що мають додатковий водневий зв'язок з аніоном PO_4^{3-} або в координованій воді. Наявність цього водневого зв'язку і викликає зміщення смуги поглинання, яка відповідає симетричним деформаційним коливанням NH_3 , в сторону більш високих частот. В залежності від умов одержання аміачні фосфати міді /П/ мали або зелене, або голубе забарвлення при однаковому брутто-складі. Їх ІЧ спектри ідентичні, на основі чого був зроблений висновок, що вони представляють собою ізомери, що відрізняються розташуванням лігандів NH_3 та H_2O відносно центрального атому металу.

Вивчення електронних спектрів поглинання $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та аміачних фосфатів міді /П/ зеленого та голубого кольору показало наявність зміщення максимуму поглинання на 1500 cm^{-1} у більш низькочастотну область у сполуки зеленого кольору по відношенню до положення максимуму на спектрі $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а голубого кольору - на 600 cm^{-1} у більш високочастотну область. Це явище, можливо, обумовлене наявністю сильного водневого зв'язку у сполуці зеленого кольору, що пов'язано з особливостями просторового розташування лігандів у цих ізомерах.

Кристалохімічні характеристики гідратованих аміачних фосфатів кобальту /П/ міді /П/ та цинку, розраховані нами за стандартною програмою на РС по результатам рентгенофазового аналізу, приведені в табл. 3.

Результати вимірювання магнітної сприйнятливості вихідних трьохзаміщених фосфатів міді /П/ та кобальту /П/, а також одержаних на їх основі аміачних фосфатів міді /П/ та кобальту /П/, що приведені в табл. 4, дозволяють зробити деякі висновки про особливості будови досліджених речовин.

Таблиця 3.

Кристалохімічні характеристики гідратованих аміачних фосфатів кобальту /П/, міді /П/ та цинку

Сполука	Симгонія	Параметри елементарної комірки						
		a, нм	b, нм	c, нм	α , град	β , град	γ , град	V, нм ³
$\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	моноклинна	0,1111	0,1509	0,0818	90	92,52	90	0,1371
$\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /зеленого кольору/	ромбічна	0,1541	0,1352	0,1129	90	90	90	0,2354
$\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /голубого кольору/	ромбічна	0,1518	0,1351	0,1127	90	90	90	0,2312
$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	триклинна	0,0911	0,1781	0,0451	90,17	90,30	90,02	0,0796
$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	триклинна	0,0914	0,1794	0,0449	89,95	91,00	89,87	0,0799
$\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	моноклинна	0,0979	0,1824	0,0458	90	90,30	90	0,0805

Таблиця 4.

Результати магнітохімічних досліджень

Сполука	$\mu_{\text{ефф}}, \mu_B$	$\mu_{\text{ефф}}, \mu_B$ /за даними літера- тури/
$\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,38	} 4,7 - 5,2*
$\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot \text{II}, 5\text{NH}_3 \cdot \text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,15	
$\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4,51	
$\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,66	} 1,7 - 2,2
$\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /зеленого кольору/	1,54	

*/ Високоспінова октаедрична конфігурація

Зниження ефективного магнітного моменту у $\text{Cu}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ відносно величин, що звичайно спостерігаються, свідчить про слабку взаємодію між іонами міді. Напевне, у гідратованому фосфаті вони можуть бути зв'язані один з другим через однолігандні водні містки, так же, як і в гідратованому аміачному фосфаті.

Ефективний магнітний момент Co^{2+} у $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дорівнює $4,38 \mu_B$. Свіжоприготований аміачний фосфат кобальту /II/, одержаний на його основі, що має брутто-склад $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot \text{II}, 5\text{NH}_3 \cdot \text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеризується різким зниженням ефективного магнітного моменту до $1,15 \mu_B$ на I атом Co^{2+} . Проте ця сполука, як раніше відмічено, нестійка на повітрі і в процесі зберігання втрачає частину аміаку та води. Стабільна сполука має склад $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В останній сполуці магнітний момент одного атому Co рівен $4,51 \mu_B$. Виходячи з цього, можна допустити, що спочатку гідратований аміачний фосфат кобальту /II/ має структуру, у якій реалізовані зв'язки Co-Co. Після втрати частини аміаку у речовині відбувається структурні перетворення, які приносять в кінці до базової стру-

тури вихідного $\text{Co}_2/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При цьому не виключається можливість, що Co^{2+} частково переходить у Co^{3+} .

Термічні перетворення гідратованих аміачних фосфатів міді /П/ цинку та кобальту /П/. Комплексним дериватографічним дослідженням з використанням ІЧ спектроскопії, рентгенографії, висхідної паперової хроматографії встановлена послідовність термічних перетворень вперше синтезованих гідратованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/, у динамічному та квазіізотермічному режимах нагрівання /рис. 2 - 4/.

Вирішальним фактором процесів термічних перетворень гідратованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/ являється вихідна кристалічна структура, тому їх термоліз протікає в основному по механізму, характерному для трьохзаміщених фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/, на основі яких і були отримані аміачні фосфати.

Ступінчатість видалення води та аміаку свідчить про різну енергію зв'язку цих лігандів з центральним іоном. Нагрівання гідратованих аміачних фосфатів міді /П/ та кобальту /П/ супроводжується конденсацією фосфатного аніону до дифосфату, що підтверджується результатами ІЧ спектроскопічного аналізу /полюса смуг поглинання зв'язків P-O-P/ та методом паперової хроматографії. Термоліз гідратованого аміачного фосфату цинку не супроводжується конденсацією аніону PO_4^{3-} . Таким же чином протікає дегідратація вихідних гідратованих трьохзаміщених фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/, що зумовлено різницею в енергії водневого зв'язку H_2O з фосфатним аніоном.

Кінцевими продуктами термолізу гідратованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/ являються безводні трьохзаміщені фосфати відповідних металів.

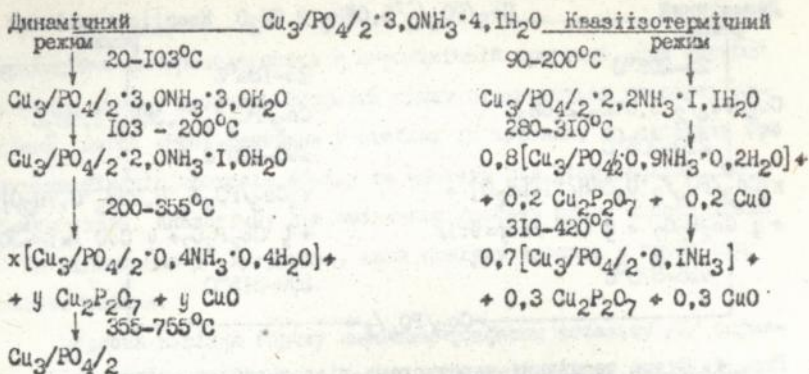


Рис. 2. Схема термічних перетворень гідратованого аміачного фосфату міді /II/

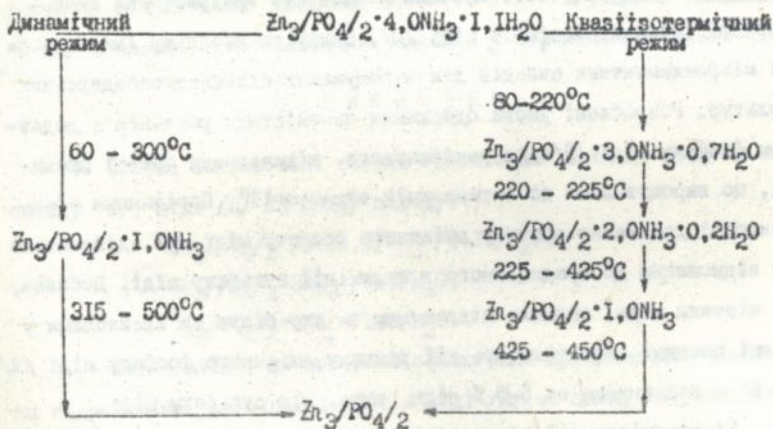


Рис. 3. Схема термічних перетворень гідратованого аміачного фосфату цинку

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

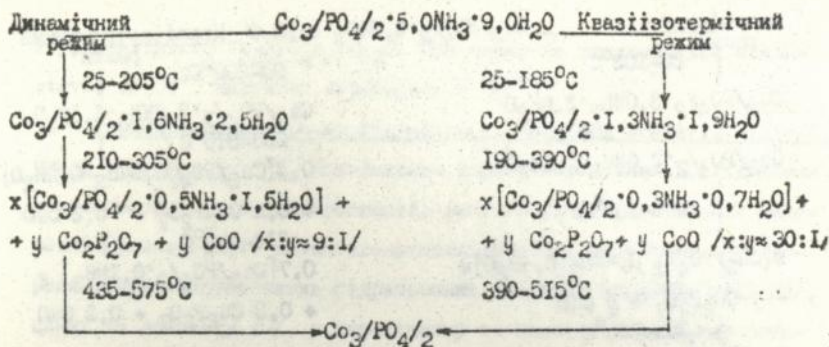


Рис. 4. Схема термічних перетворень гідратованого аміачного фосфату кобальту /П/

Вивчення можливості використання гідратованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/ в сільськогосподарській практиці. В даній роботі вивчена можливість використання синтезованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/ в якості мікроелементних складів для вирощування сільськогосподарських культур. Розроблені умови одержання азотмістких розчинів з додатком фосфату міді /П/ для некореневого підживлення озимої пшениці, що вирощувалася по інтенсивній технології*. Порівняння ефективності додавання розчину аміачного фосфату міді /П/ здійснювали по відношенню до традиційного в агрохімії сульфату міді. Додатки, що містили мідь, сприяли підвищенню вмісту білка та клейковини у зерні пшениці. Ефективність дії розчину аміачного фосфату міді /П/ по всім показникам на 5-6 % відн. вище, ніж сульфату міді.

Ефективність дії твердих гідратованих аміачних фосфатів цинку та кобальту /П/ вивчена в умовах лабораторних та вегетаційних агрохімічних дослідів у порівнянні з сульфатами цих металів, що

* Дана частина роботи виконана на кафедрі агрохімії та агроєкології УСГА під керівництвом завідуючого кафедрою, академіка АН України, д. с.-г. н. Ісроднього М.М.

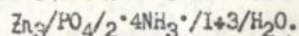
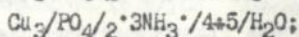
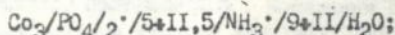
традиційно використовується в агрохімічній практиці. При обробці насіння лепину аміачним фосфатом цинку підвищується схожість насіння, вміст сухої речовини у стеблах та коренях, що свідчить про інтенсифікацію процесів обміну та синтезу під дією сполуки, що застосували. Аналогічну дію аміачного фосфату цинку спостерігали і по відношенню до кукурудзи, коли сполуку вносили в ґрунт при посіві рослин.

Обробка насіння греху аміачним фосфатом кобальту /П/ сприяла підвищенню енергії проростання, схожості насіння, збільшенню вмісту сухої речовини в наземній частині рослин та висоти проростків.

Таким чином, проведені дослідження показали можливість використання гідратованих аміачних фосфатів міді /П/, цинку та кобальту /П/ в якості мікроелементних складів у агрохімічній практиці.

В И С Н О В К И

1. Еперше синтезовані тверді гідратовані аміачні фосфати кобальту /П/, міді /П/ та цинку складу:



2. Встановлено, що найбільш ефективним прийомом для виділення гідратованих аміачних фосфатів міді /П/ та цинку із розчинів являється їх висолювання спиртами та кетонами.

3. Гідратований аміачний фосфат кобальту /П/ був одержаний шляхом гетерогенної взаємодії порошковидного $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ з газоподібним аміаком в статичних умовах при кімнатній температурі. Підвищення температури призвело як до десорбції аміаку, так і до окислення Co^{2+} до Co^{3+} .

4. Розроблені також способи одержання і визначені оптималь-

ні умови утворення гідратованих аміачних фосфатів міді /II/ та цинку шляхом гетерогенного насичення твердих трьохзаміщених фосфатів гавоподібним аміаком у статичних умовах, та випарювання їх водно-аміачних розчинів з одночасною амонізацією.

5. Встановлена можливість одержання аміачного фосфату кобальту, що містить при максималььому насиченні II,5 моль NH_3 на I моль $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2$. Показано, що на протязі 40 діб він перетворюється в стабільну на повітрі сполуку складу $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

6. На основі аналізу 14 спектрів проведена ідентифікація коливань основних груп у молекулах гідратованих аміачних фосфатів кобальту /II/, міді /II/ та цинку. Встановлено, що в складі синтезованих сполук наявні координовані молекули аміаку. Оцінений вклад водневого зв'язку в утворення структури речовин. Обговорені особливості електронних спектрів поглинання фосфатів міді /II/.

7. Проведена оцінка магнітної сприйнятливості вихідних гідратованих трьохзаміщених та аміачних фосфатів кобальту /II/ та міді /II/. Встановлено різке зниження ефективного магнітного моменту у аміачного фосфату кобальту складу $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 11,5\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ /1,15 μ_B на I атом Co/ у порівнянні з $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /4,38 μ_B /.

8. Комплексом фізик-хімічних методів аналізу досліджена послідовність термічних перетворень гідратованих аміачних фосфатів міді /II/, цинку та кобальту /II/ у динамічному та квазіізотермічному режимах нагрівання. Встановлений склад проміжних та кінцевих продуктів термолізу, визначені їх основні фізико-хімічні характеристики. Показано, що термоліз вихідних аміачних фосфатів міді /II/ та кобальту /II/ супроводжується конденсацією фосфатного аніону. Кінцевими продуктами термолізу являються безводні трьохзаміщені монофосфати металів. Складені схеми термічних перетворень гідратованих аміачних фосфатів міді /II/, цинку та кобальту /II/.

9. Показана можливість використання синтезованих сполук у якості мікроелементних складів у агрохімічній практиці.

Основні публікації по темі дисертаційної роботи:

1. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л.В. Термоліз гидратированного аминфосфата меди /П//Журн. неорг. химии. - 1990. - Т. 35, № 12. - С. 3114 - 3119.

2. Щегров Л.Н., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Термоліз гидратированного аминфосфата меди /П/ в квазиизотермическом режиме нагревания//Там же. - С. 3153 - 3156.

3. Войтенко Л.В., Копилевич В.А. Совершенствование способа получения $Cu_3/PO_4/2 \cdot 3H_2O$ //Хим. технология. - 1990. - № 6. - С. 19 - 21.

4. Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Совершенствование способа получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата//Хим. технология. - 1991. - № 4. - С. 17 - 20.

5. Щегров Л.Н., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Термоліз фосфата аквааминцинка//Журн. неорг. химии. - 1991. - Т. 36, № 8. - С. 2095 - 2100.

6. Щегров Л.Н., Войтенко Л.В., Копилевич В.А. О получении твердого аминфосфата меди//Сб. "Химизация и агроэкология". - Киев: Из-во УСХА. - С. 123 - 127.

7. Копилевич В.А., Городний Н.М., Войтенко Л.В., Зинич Н.Д. Азотсодержащие фосфаты меди и их использование в качестве микроэлементных составов//Там же. - С. 127 - 132.

8. Войтенко Л.В., Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Оптимизация условий получения $Co_3/PO_4/2 \cdot 8H_2O$ //Хим. технология. - 1992. - № 1. - С. 66 - 71.

9. Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копилевич В.А. Получение твердых фосфатов аквааминмеди /П/ и аквааминцинка//Укр. хим.

журн. - 1992. - Т. 58, № 3. - С. 223 - 226.

10. Shchegrov L.N., Kopilevich V.A., Gorodnij N.M., Voitenko L.V., Panchuck T.K. Biologically active phosphates of microelements / В Конгрес Agrichem'90. Zbornik prednášok. Nitra. - 1990. - P.1. - P.180-183.

11. А.С. СССР № 1640107. Аминофосфат меди и способ его получения/В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Л.В.Войтенко и др. - Опубл. 07.04.91, Б.И. № 13.

12. А.С. СССР № 1710503. Способ получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата/В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Л.В.Войтенко и др. - Опубл. 07.02.92, Б.И. № 5.

13. Патент СССР № 1797597. Способ получения фосфата кобальта /II/ октагидрата/Л.В.Войтенко, В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров. - Опубл. 23.02.93, Б.И. № 7.

14. Положит. решение ВНИИГПЗ на выдачу патента по заявке № 4893653/26-123583 от 12.09.91. Кристаллический фосфат аквааминцинка в качестве стимулятора роста кукурузы и льпина белого и способ его получения/В.А.Копилевич, Л.В.Войтенко, Л.Н.Щегров и др.

15. Положит. решение ВНИИГПЗ на выдачу патента по заявке № 4922075/26-01825 от 30.09.91. Способ получения моногидрата фосфата меди-аммония/В.А.Копилевич, Л.В.Войтенко, Л.Н.Щегров и др.

16. Подожит. решение ВНИИГПЗ на выдачу патента по заявке № 4937668/26-043323 от 15.05.92. Кристаллический фосфат аквааминкобальта /II/ и способ его получения/В.А.Копилевич, Л.В.Войтенко, Л.Н.Щегров.

Вайф

УВК УДАУ₃ 5747.100

AB 29.051