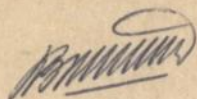


На правах рукопису

КОПІЛЕВИЧ

Володимир Абрамович



СИНТЕЗ ТА ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ
ІНДИВІДУАЛЬНИХ І АЗОТВІСНИХ ФОСФАТІВ
МАРГАНЦЮ (II), КОБАЛЬТУ (II),
МІДІ (II), ЦИНКУ

(05.17.01 — технологія неорганічних речовин)

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук



00756874 (.)

AB 30.977

Робота виконана на кафедрі неорганічної та аналітичної хімії Національного аграрного університету України

Науковий консультант —
доктор технічних наук,
професор ЩЕГРОВ Леонід Миколайович

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор АСТРЕЛІН Ігор Михайлович
доктор хімічних наук, професор КОСТРОМІНА Ніна Анатоліївна
доктор хімічних наук ХАРЛАМОВ Олексій Іванович

Провідна організація — Київський університет Тараса Шевченка

Захист відбудеться «1.» . . . 11 . . . 1994 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д 01.36.01 в інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України за адресою: 252601, Київ-142, проспект академіка Палладіна, 32/34, конференцзал.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України за адресою: вул. Шовковична, 30.

Автореферат розісланий «1.» . . . 10 . . . 1994 р.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

ЛІСНИЧА Т. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Фосфати двовалентних перехідних металів - це найбільш чисельна група сполук, що мають різноманітні хімічні та фізичні властивості, які зумовлюють можливість їх використання, як мікродобрих, каталізаторів органічного синтезу, пластифікаторів, антиоксидантів та термостабілізаторів пластмас, еластомерів. Досить поширене використання фосфатів марганцю, кобальту, міді, цинку для приготування функціональних сумішей, що відіграють роль вогнетривів, інгібіторів корозії, фарб, шихти для виготовлення керамічних матеріалів та спеціального скла. Лише за науковими прогнозами на 2000 рік у порівнянні з 1986 роком по СНД дефіцит дифосфату міді для електролітичного міднення буде складати 500 т при виробництві 0,07 т заводом "Красний хімік"; дефіцит дигідрофосфату цинку для фосфатування металів складатиме біля 12 000 т при виробничих потужностях Пермського хімзаводу 6 600 т; дефіцит препарату "Мажеф", який виробляється ВО "Куйбишев-фосфор" на основі дигідрофосфату марганцю, значно перевищить 3 000 т.

Інтенсифікація виробництва вказаних та нових матеріалів, без яких неможливе ефективне функціонування сучасної техніки, стримується недостатньою вивченістю процесів одержання гідратованих та безводних фосфатів перехідних металів, застарілою технологією їх виробництва, що зумовлює низький вихід та чистоту продуктів, перевитрати реагентів і енергоресурсів, велику кількість екологічно небезпечних відходів. Відсутні також систематичні дослідження умов оптимізації реакцій одержання фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} індивідуального складу та регульованого синтезу на їх основі в їх подвійних та координаційних солей із специфічними властивостями. Між тим ці питання, вирішенню яких присвячена дисертаційна робота, мають першочергове значення для наукового обґрунтування технології одержання та використання гідратованих і повністю або частково зневоднених індивідуальних, амонійних та аміачних фосфатів двовалентних перехідних металів, як хімічних реактивів, мікродобрих, термостабілізуючих добавок, тощо. Крім того, результати наукових досліджень в системах $MeO-P_2O_5-H_2O$ та $MeO-P_2O_5-NH_3-H_2O$ корисні для подальшого розвитку теоретичних положень неорганічної хімії, теорії координаційних сполук, що в цілому і визначає актуальність роботи.

Робота виконувалася у відповідності до галузевої науково-технічної програми СРСР "Створити та освоїти виробництво по випуску реактивних фосфорних сполук", затвердженої міністерством по

виробництву мінеральних добрив 26.06.1983 р., координувалася планами науково-дослідних робіт АН СРСР "Хімізація сільського господарства" на 1986-1996 роки (проблема № 2.31, розділ 2.31.1.4), секції "Фосфатні матеріали" наукової Ради АН СРСР до 2000 р. та наукової Ради по синтезу і глибокому очищенню неорганічних сполук АН України з 1989 року.

Мета даного дослідження полягає в:

- науковому обґрунтуванні способів одержання індивідуальних та азотвмісних фосфатів перехідних дво- і тривалентних металів (зокрема, марганцю, кобальту, міді, цинку), що використовуються як хімічні реактиви, мікродобрива, тощо;
- синтезі нових видів мікродобрив з підвищеною агрохімічною ефективністю та інших матеріалів для сучасної техніки;
- розробці схем термічного зневоднення гідратованих індивідуальних та азотвмісних фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} ;
- розробці загальних підходів у оптимізації процесів одержання та підвищення екологічної безпеки виробництва і застосування фосфатів металів-мікроелементів.

Наукова новизна та основні положення, що виносяться на захист. Проаналізований та узагальнений великий об'єм експериментального матеріалу по дослідженню реакцій взаємодії розчину H_3PO_4 з порошковатими гідроксокарбонатами Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , спрямованих на одержання гідратованих одно-, дво-, тривалентних та основних фосфатів, вивченню процесів утворення подвійних моно- і дифосфатів амоній-перехідних дво- і тривалентних металів та твердих аквамінофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , в результаті чого одержані нові дані про умови утворення 36 сполук, із яких 7 раніше невідомих, 8 маловивчених.

Вивчена хімічна суть реакцій термічного розкладання при динамічному та квазіізотермічному нагріванні 17 фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , за результатами яких встановлені умови одержання 11 індивідуальних сполук, в тому числі 4-х раніше невідомих.

На основі одержаних в роботі нових даних про синтез та термічні перетворення фосфатів перехідних дво- і тривалентних металів різного хімічного складу, на захист виносяться наступні наукові положення:

1. Теоретичне та експериментальне обґрунтування напрямків оптимізації процесів одержання гідратованих індивідуальних фосфатів дво- і тривалентних перехідних металів реактивної чистоти;

2. Основні закономірності реакцій та схеми процесів утворення дифосфатів амонію-перехідних металів та досі невідомих аквоамінофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ;

3. Схеми термічних перетворень фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , їх аналіз та теоретичне обґрунтування управління процесами одержання сполук заданого складу;

4. Наукове обґрунтування та експериментальна перевірка технології нових видів макро- і мікродобрив з високими показниками екологічної, енергетичної та економічної ефективності.

Практична значимість роботи. Розроблені конкретні способи одержання кристалогідратів дигідрофосфатів та гідрофосфатів Mn^{2+} і Cu^{2+} , середніх та основних фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} , амонійного монофосфату Cu^{2+} , амонійних дифосфатів Mn^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} та аквоамінофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; а також продуктів їх повного або часткового термічного розкладання, що представлені індивідуальними сполуками. Розроблені вихідні дані для КазНДІДіпрофосфор на проектування установки виробництва фосфатів двовалентних перехідних металів реактивної кваліфікації на Чимкентському ВО "Фосфор" з розрахунковим економічним ефектом 400-500 крб на 1 т реактиву в цінах 1988-1990 р.

На основі вивчення реакцій взаємодії розчинів солей двовалентних перехідних металів з дифосфатом амонію та середніх фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} з NH_3 створені нові рецептури комплексних макро- та мікродобрив з підвищеною агрохімічною активністю, що забезпечує 6-8 крб прибутку на 1 крб затрат при їх використанні. Широкими дослідно-виробничими випробуваннями в Київській, Черкаській та Івано-Франківській областях встановлено, що економічний ефект від використання аквоамінофосфату міді при підживленні пшениці складає біля 78 крб/га за цінами 1988 року при одночасному зменшенні дози міді в 10 разів. Ця розробка експонувалася на ВДНГ СРСР та України і була відзначена срібною медаллю та дипломом другого ступеня.

Дегідратацією гідроксофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} одержані високодисперсні оксифосфати з різним забарвленням, які здатні збільшувати термостабільність полімерів.

Наукові результати та рекомендації дисертації знайшли застосування у вигляді фактичного матеріалу навчально-методичної літератури для студентів та внесені до каталогу Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD).

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на XII–XV Всесоюзних конференціях по технології неорганічних речовин та мінеральних добрив (Чимкент, 1981; Дзержинськ, 1985; Львів, 1988; Казань, 1992); Всесоюзних конференціях по фосфатам (Алма-Ата, 1984; Ташкент, 1987; Апатити, 1990); IX–X Всесоюзних нарадах по термічному аналізу (Ужгород, 1985; Ленінград, 1989), Всесоюзній нараді "Розвиток фосфорної промисловості в 12 п'ятирічці" (Чимкент, 1986); IX Всесоюзній нараді по поліарографії (Усть-Каменогорськ, 1987); VII Всесоюзній нараді по фізико-хімічному аналізу (Фрунзе, 1988); 7 та 8 Міжнародних конгресах "Хімія в сільському господарстві" (Чехословаччина, Нітра, 1987, 1990); Всесоюзній конференції "Фізико-хімічні основи переробки бідної природної сировини та відходів промисловості при одержанні жаростійких матеріалів" (Сиктивкар, 1989); XII та XIII Українських конференціях з неорганічної хімії (Сімферополь, 1989; Ужгород, 1992); 17 Всесоюзній Чугаєвській нараді по хімії комплексних сполук (Мінськ, 1990); 25 Міжнародній конференції з координаційної хімії (Китай, Нанкін, 1997); Міжнародній конференції по хімії фосфору (Таллін, 1989); I та II Міжнародному конгресі по біоконверсії органічних відходів (Київ, 1991; Івано-Франківськ, 1992); нараді по застосуванню екстракції в технології неорганічних речовин (Апатити, 1986); нараді "Проблеми раціонального використання фосфатної сировини та інтенсифікації технологічних процесів" (Черкаси, 1989); 3 Регіональній нараді республік Середньої Азії та Казахстану по хімічним реактивам (Ташкент, 1990); конференції "Перспективи розвитку та використання мінеральних добрив з мікроелементами" (Київ, 1990); XI Всесоюзній конференції "Мікроелементи в біології та їх застосування в сільському господарстві та медицині" (Самарканд, 1990); Всесоюзній конференції "Проблеми виробництва та застосування вогнегасячих порошоків" (Ленінград, 1991); Міждержавній конференції "Хімія радіонуклідів та метал-іонів в природних об'єктах" (Мінськ, 1992); VI семінару по фосфору "Фосфор України-93" (Львів, 1993); XV Менделєєвському з'їзді по загальній та прикладній хімії (Мінськ, 1993).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 100 наукових робіт, в тому числі 41 стаття та 21 авторські свідоцтва, патенти або рішення на їх видачу.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури та до-

датку. Основний матеріал викладений на 280 сторінках тексту, 152 таблицях та 103 рисунках. Бібліографія нараховує 426 назв, в додатку на 43 сторінках наведені документи про використання результатів дисертації.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Аналітичний огляд. В першому розділі коротко розглянуті та проаналізовані загальні підходи до синтезу гідратованих та зневоднених фосфатів двовалентних перехідних металів, відомості про фізико-хімічні характеристики і властивості індивідуальних та амонійних фосфатів марганцю, кобальту, міді, цинку. Критичний аналіз даних літератури свідчить про відсутність систематичних досліджень в питанні одержання фосфатів перехідних металів заданого хімічного складу, напрямків оптимізації реакцій синтезу реактивів. На початковому етапі пізнання знаходяться уявлення про подвійні дифосфати амонію-перехідних металів та зовсім невідомі аквамінофосфати перехідних металів. Промислові методики дрібнотонажного виробництва фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} застаріли і характеризуються низькою продуктивністю реакцій синтезу. Із-за відсутності науково обґрунтованих технологій промислове виробництво фосфатів двовалентних металів здійснюється в незначних масштабах; при цьому більшість сполук не являються стехіометричними. Досі для більшості типів фосфатів двовалентних перехідних металів відсутні кількісні характеристики процесу їх термічного розкладання, особливо в ізотермічних умовах нагрівання. Все це стримує застосування фосфатів металів для створення ефективних технічних матеріалів. Про рівень вивченості фосфатів двовалентних перехідних металів дає уявлення розроблена нами схема на рис.1.

У відповідності до стану вивченості проблеми завдання даної роботи полягали в наступному:

- фізико-хімічні дослідження взаємодії порошкоподібних гідроксокарбонатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} з розчином H_3PO_4 та оптимізація способів одержання індивідуальних сполук;
- встановлення умов утворення гідратованих амонійних моно- та дифосфатів перехідних двовалентних металів та розробка способів одержання твердих аквамінофосфатів, як похідних середніх фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ;
- вивчення закономірностей процесів дегідратації та термолізу індивідуальних азотмісних фосфатів двовалентних перехідних металів та розробка схем їх термічних перетворень;

конденсовані фосфати марганцю, кобальту, міді та цинку	безводні середні і протонні фосфати Mn, Co, Cu, Zn
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_x\text{Cu}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_x\text{Co}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_x\text{Zn}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZnNH_4PO_4 — $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CoHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $\text{ZnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}_2\text{OHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_2\text{OHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{OHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Рис. 1. "Дерево" фосфатів марганцю, кобальту, міді та цинку 1

відносна вивченість способів їх одержання:

..... нерозроблені або невідомі; --- малодосліджені;

----- потребують вдосконалення або оптимізації;

— в цілому придатні для використання;

.... - - придатні лише для препаративного синтезу.

- оцінка можливостей використання індивідуальних та азотвмісних фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , як мікродобрив, наповнювачів полімерів, пігментів, тощо.

2. Програма та методика виконання експериментальних досліджень

В цьому розділі наведена повна характеристика вихідних реагентів та лабораторних установок для синтезу фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , обґрунтовані і розглянуті принципи основних методик їх одержання в залежності від типів сполук. Враховуючи багатоплановість експериментальної частини роботи, систематизовані та розглянуті особливості використаних методів дослідження складу і властивостей фосфатів двовалентних перехідних металів.

3. Вивчення процесів утворення індивідуальних гідратованих

фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+}

Відомо, що рівноважними фазами в системах $MeO-P_2O_5-H_2O$ являються дигідро-, гідро-, середні та основні фосфати двовалентних металів, області існування яких визначаються природою катіону, концентрацією і дозою P_2O_5 в рідкій фазі, температурою, тривалістю процесу. Не зважаючи на чисельність публікацій, особливості утворення однотипних фосфатів стехіометричного складу в літературі не виділені, можливо із-за використання дослідниками різних типів реакцій синтезу.

В даній роботі базовою реакцією для вивчення особливостей утворення індивідуальних фосфатів двовалентних перехідних металів була нейтралізація розчину H_3PO_4 порошковатими гідроксокарбонатами металів, при якій відходи виробництва найменш екологічно шкідливі.

Вивчені в роботі умови кристалізації фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} з різним ступенем протонізації аніону свідчать, що індивідуальність складу синтезованих продуктів в першу чергу залежить від дози H_3PO_4 в реакційній масі. Як правило, для одержання кислих солей достатня стехіометрична кількість кислоти або її надлишок в 0,5-1%, який не впливає суттєво на вміст основної речовини. При одержанні середніх та основних фосфатів реакційної кваліфікації основним лімітуючим фактором являється забезпечення повноти розкладання карбонатів. Встановлено, що цей процес можна інтенсифікувати за рахунок зміни температури, концентрації кислоти, тривалості та порядку змішування реакційної маси і використання до-

даткових прийомів активування реагентів (табл.1).

Таблиця 1. Залежність складу та виходу фосфатів міді від умов синтезу

Концентрація H_2PO_4 , %	Доза кислоти в мольних частках $MeO:P_2O_5$	Температура, °C	Тривалість нейтралізації, години	Склад продуктів за даними хімічного та рентгенофазового аналізів	Вміст основної речовини, %
60-70	0,40	20	0,5	$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	98,6-99,8
70-88	2,00	90	3-4	$CuHPO_4 \cdot H_2O$	98,4-100
87	2,93	75	2,5-3	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	95,2-96,6
50-70*	3,00	50	4	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	95,2-97,8
5-15	4,00	100-105	3	$Cu_2OHPO_4 \cdot 0,2H_2O$	96,1-98,9
10**	4,00	60	4	$Cu_2OHPO_4 \cdot (0,1-0,2)H_2O$	99

* /Свіжоосаджений гідроксокарбонат міді. ** /Гідроксокарбонат міді активували подрібненням в дезінтеграторі.

Однак, крім виділених вище загальних факторів: які впливають на склад продуктів реакції нейтралізації, в кожному конкретному способі одержання фосфатів стехіометричного складу слід враховувати специфічні особливості технології, зумовлені, як правило, природою катіону. Так, $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ кристалізується лише при великому надлишку кислоти (250% стехіометричної дози), а для одержання $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ достатньо стехіометричної кількості реагентів. Але при цьому виникла необхідність розробляти спосіб відновлення за допомогою H_2O_2 домішок Mn^{4+} до Mn^{2+} .

На прикладі реакцій одержання $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $MnHPO_4 \cdot H_2O$ та $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ вивчено, як засіб регулювання синтезу індивідуальних сполук, використання свіжоосаджених гідроксокарбонатів відповідних металів, що дозволяє знижувати температуру процесу, витрати реагентів.

При збільшенні мольного відношення $MeO:P_2O_5$ в реакційній масі від 1-2 до 3, вирішальним фактором утворення індивідуальних середніх фосфатів двовалентних перехідних металів стає значення рН стадії нейтралізації. Методами потенціометричного титрування в системі розчин H_2PO_4 -порошкуваті гідроксокарбонати металів встановлені інтервали рН утворення наступних сполук: $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ - рН 3-5; $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ - рН 2-4; $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ - рН 3-4; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - рН 3-5. В трьох останніх випадках цей параметр

успішно реалізований в розроблених способах одержання реактивів.

При дослідженні маловивчених процесів одержання гідроксофосфатів перехідних двовалентних металів встановлено, що важливими факторами забезпечення повноти розкладання гідроксокарбонатів являються температура та тривалість стадії нейтралізації. В системі $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ виявлено перетворення $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на Cu_2OHPO_4 за рахунок реакції гідролізу, яка розпочинається вже при 50°C . Гідроксофосфати кобальту (II) та цинку можна одержати лише гідротермальним синтезом при $150\text{-}200^\circ\text{C}$ і тиску $5\text{-}15$ ат. На прикладі процесу одержання Cu_2OHPO_4 вивчена можливість активування реакції за рахунок попередньої обробки гідроксокарбонату міді в дезінтеграторі і показано, що це дає змогу знижувати температуру синтезу із $100\text{-}105$ до 60°C .

Виходячи із результатів лабораторних експериментів, на прикладі ряду фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} розроблені основні принципи оптимізації процесів їх одержання методом математичного моделювання. Зокрема, одержані наступні моделі процесів синтезу індивідуальних фосфатів реактивної кваліфікації:

$$\begin{aligned} - \text{MnPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = & 0,626 + 0,089X_1 - 0,189X_2 + 0,074X_3 + 0,010X_4X_2 - \\ & - 0,049X_1X_3 + 0,076X_2X_3 - 0,050X_1X_2X_3; \end{aligned}$$

$$- \text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = 0,800 - 0,049X_1 + 0,103X_2 + 0,079X_3 - 0,067X_2X_4;$$

$$\begin{aligned} - \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = & 0,350 - 0,059X_2 + 0,097X_3 + 0,193X_4 - 0,122X_2X_3 + \\ & + 0,086X_2X_4; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = & 0,281 + 0,053X_2 + 0,185X_3 + 0,017X_1X_3 + \\ & + 0,049X_1X_2X_3; \end{aligned}$$

$$- \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = 0,9823 \text{ одержано на етапі виконання лінійного плану};$$

$$- \text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O} - \hat{D}_{00} = 0,9684 \text{ одержано на етапі виконання лінійного плану}.$$

де \hat{D}_{00} - узагальнений умовний показник оптимізації процесу.

Основні параметри синтезу вказаних сполук в оптимальному режимі його ведення наведені в табл.2.

Показано також, що оптимізація способів одержання фосфатів двовалентних металів являється основою для організації практично безвідходного, екологічно безпечного їх виробництва. Наприклад, вдосконалені способи лише по показнику виходу реактивів у по-

рівнянні з існуючими ТУ забезпечує його зростання:
 для $MnPO_4 \cdot 3H_2O$ - з 61,6 до 99,0-99,5; $CuHPO_4 \cdot H_2O$ - з 90,9-91,4 до 98,3-98,9; $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ - до 97; $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - з 92-93 до 99; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - з 60-90 до 99-99,5; Cu_2OHPO_4 - з 70-83 до 98-98,8%.

Таблиця 2. Оптимальні параметри синтезу індивідуальних фосфатів

Фосфати реактивної кваліфікації	Концентрація H_3PO_4 , % (x_1)	Температура, °C (x_2)	Тривалість нейтралізації, години (x_3)	Доза H_3PO_4 , % (x_4)	pH синтезу
$MnPO_4 \cdot 3H_2O$	20	40	4	100	-
$CuHPO_4 \cdot H_2O$	70-88	90	3-4	100-105	-
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	50*	80	1	102,5	3,3-3,8
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	87**	75	2,5-3	100	-
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0,1-0,2*	90-95	4-6	100	3-4
$Cu_2OHPO_4 \cdot 0,1H_2O$	10***	60	4	100	3,0-3,4

* / Одночасне або по чергове змішування реактивів при заданому pH;

** / Використання свіжоосажденного гідроксокарбонату;

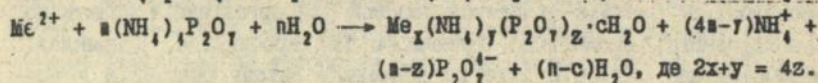
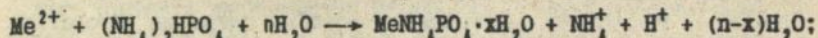
*** / Гідроксокарбонат "активований" в дезінтеграторі.

На основі результатів проведених експериментів розроблені вихідні технологічні дані для КазНДІДіпрофосфор на проектування установок виробництва фосфатів двовалентних перехідних металів реактивної кваліфікації на Чимкентському ВО "Фосфор".

4. Вивчення процесів одержання аміачних та амонійних фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+}

З метою розширення номенклатури фосфатних матеріалів наукові дослідження було продовжено в системах $MeO-P_2O_5-NH_3-H_2O$ та $MeO-P_2O_5-NH_3-H_2O$. При цьому експерименти були спрямовані на одержання гідратованих подвійних моно- та дифосфатів амонію-перехідного металу і досі невідомих твердих аквамінофосфатів.

В першому випадку вивчені наступні реакції синтезу фосфатів:

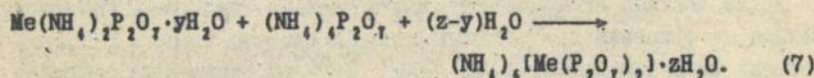
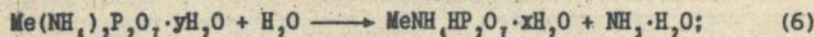
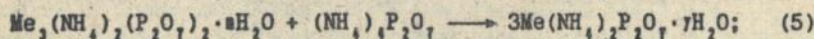
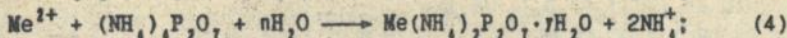
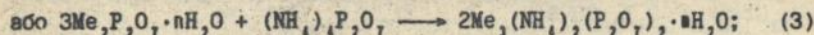
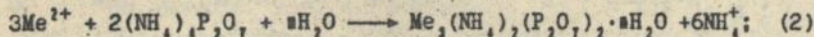
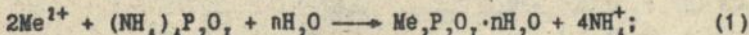


Ці реакції також моделюють процеси, що відбуваються при одержанні

азотно-фосфорних добрив з мікроелементами. Хімічну суть взаємодії розчинів реагентів вивчали методами потенціометричного титрування та залишкових концентрацій по Тананасву.

Встановлено, що кількісне осадження індивідуального $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ відбувається лише із гарячих розчинів (80°C) CuSO_4 та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при дозі останнього 400% стехіометричної і тривалості кристалізації 1 година; концентрація реагентів в перерахунку на мідь 1 г-іон/л та в перерахунку на фосфор 1-2 г-атомі/л. Виходячи з цього та враховуючи, що в амофосі та діамфосі рекомендована 1%-на концентрація міді ($n=\text{P}/\text{Cu} \approx 48$), таке добриво містить лише одну цитраторозчинну форму мікродобрива - $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$.

Більш різноманітна хімічна суть взаємодії розчинів сульфатів Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, що включає первинні і вторинні процеси, які відбуваються за наступними загальними схемами:



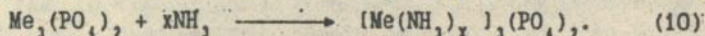
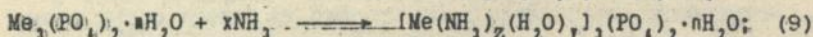
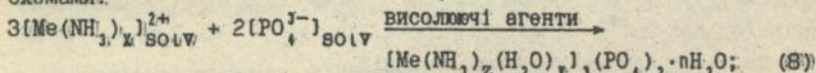
Причому, за нашими даними для Mn^{2+} характерні перші шість типів реакцій, для Cu^{2+} - 1-3 та 7 тип, а для Zn^{2+} - 1-3, 7 та мабуть не досить чітко виражений 6 тип реакцій.

Встановлено, що утворення сполук того чи іншого складу залежить в першу чергу від мольного співвідношення $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}:\text{Mn}^{2+}$ у реакційній масі та тривалості процесу кристалізації (табл.3). Враховуючи, що у розчині відбувається гідролітичне перетворення дифосфат-аніонів на монофосфат-іони, вивчені температурні та часові інтервали ведення синтезу, які забезпечують одержання сполук з вмістом дифосфатів > 90%. При цьому оцінені також показники фільтрованості реакційної маси та ступень кристалічності осадів, які обумовлюють технологічність розроблених способів. Одержані сполуки ідентифіковані за допомогою методів ІЧ спектроскопії та рентгенографії.

Таблиця 3. Основні умови утворення індивідуальних гідратованих дифосфатів перехідних двоцвалентних металів при початковій концентрації розчину MeSO_4 0,5 г-іон Me^{2+} /л

Синтезовані сполуки	Мольне відношення $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}:\text{Me}^{2+}$	Температурний інтервал синтезу, °С	Вивчена тривалість кристалізації, години
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,20	20-50	4-70
$\text{Mn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,67	20-50	4-70
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,50	20-50	4-70
$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	> 2	20-50	4-70
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05-0,20	20-30	1-4
$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,67-1,0	20-30	1-4
$(\text{NH}_4)_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$	4	20-30	1-4
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,10	20-50	4-70
$\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,74	20-50	4-70
суміш $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5-2	20-50	4-70
$(\text{NH}_4)_6[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$	$\geq 2,5$	20-50	1-4

Друга частина експериментів цього розділу присвячена вивченню раніше не описаних в літературі реакцій синтезу твердих гідратованих аміачних фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} за наступними робочими схемами:

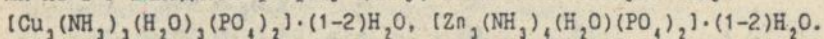


Щодо схеми (8) визначені оптимальні умови взаємодії тризамішених фосфатів міді (II) та цинку з водним розчином NH_3 , що включають розрахунок концентраційних інтервалів розчинника для забезпечення максимального насичення координаційної сфери металу аміаком та залежність тривалості утворення розчину від дози NH_3 . Взаємодія фосфату кобальту (II) з водним аміаком на повітрі супроводжується окисленням Co^{2+} до Co^{3+} . Встановлено, що для висолування твердих акваамінофосфатів двоцвалентних перехідних металів із водно-аміачного розчину непридатні фосфати амонію, калію та

натрію. Осади цільових продуктів в цій системі одержані лише при використанні органічних протонних (спирти) та апротонних (кетони і хлороформ) розчинників. Тривалість процесу осадження фосфатів акваамінінку та міді із водно-аміачного розчину залежить від природи висолюючого агенту і помітно скорочується відповідно до ряду органічних розчинників:

метанол < етанол ~ диметилкетон < метилетилкетон < пропанол.

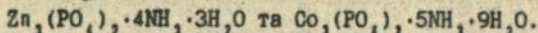
Результати проведених експериментів свідчать, що із водно-аміачних розчинів, одержаних на основі $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 18-22%-го $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100-150% стехіометричної дози), можна кількісно осадити етанолом, метанолом або диметилкетаном, взятими у кількості 6,4-12,8 мл на 1 г вихідного фосфату міді та 3,5-4,7 мл на 1 г вихідного фосфату цинку, комплексні сполуки типу:



Відносно процесів, які представлені вище схемами (9,10), встановлено, що безводні середні фосфати $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$ практично не взаємодіють з газоподібним сухим NH_3 . Наприклад, $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$ після 8 годин пропускання через нього NH_3 із швидкістю 20-25 мл/с перетворюється на $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,3\text{NH}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$, але аміак можна десорбувати витриманням зразку над P_2O_5 . Більш активна взаємодія NH_3 з гідратованими середніми фосфатами двовалентних перехідних металів. Причому, при продуванні NH_3 через порошковатий $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю 2,5-10 мл/с (13,7-54,6 г NH_3 /г вихідного фосфату) протягом 4 годин при 17-20°C утворюється продукт складу: $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (2,3+2,7)\text{NH}_3 \cdot (3+5)\text{H}_2\text{O}$. Менш ефективна ця реакція для амонізації $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Тому далі була вивчена взаємодія середніх фосфатів перехідних двовалентних металів з NH_3 в статичних умовах при значно збільшеній тривалості реакції (від 1 до 105 діб). При цьому для процесу амонізації $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ виявлені та вивчені особливості, які полягають в тому, що через 40-48 годин від початку реакції твердий фосфат міді "розпливається" з утворенням в'язкої темно-синьої маси, із якої приблизно через 300 годин починає формуватися кристалічна фаза. Цей продукт поступово вивітрюється при зберіганні, перетворюючись із $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в стабільний $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який ідентичний до акваамінофосфату міді, виділеного із розчину дією органічних розчинників. При амонізації $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ утворення рідкої фази не спостерігається (табл.4), а стабільні кінцеві продукти синтезу

мають слідуєчий бруто-склад:

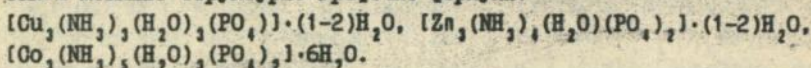


Таблиця 4. Склад продуктів амонізації середніх фосфатів кобальту (II) та цинку

Вихідні фосфати Zn^{2+} та Co^{2+}	Температура процесу, $^{\circ}\text{C}$	Тривалість реакції в добах	Бруто-склад продуктів реакції
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15	20	$3,1\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$
		40	$3,1\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$
		70	$3,1\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,9\text{NH}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	40	15	$3,1\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,7\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$
		35	$3,1\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,3\text{NH}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$
		105	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,2\text{NH}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	15	45	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$
		10	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,8\text{NH}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$
		80	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,7\text{NH}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$
		80	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{NH}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$
		80	$3,0\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{NH}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	50	5	$3,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$
		15	$3,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8,5\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
		30	$3,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11,5\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
		5	$2,9\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,1\text{NH}_3 \cdot 8,8\text{H}_2\text{O}$
		15	$2,9\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$

Розроблений також спосіб одержання аналогічних аквоамінофосфатів Cu^{2+} та Zn^{2+} шляхом упарювання та одночасної амонізації насиченого водно-аміачного розчину середніх фосфатів міді і цинку. Встановлено, що при підвищенні температури процесу з 55 до 90°C кінцевий стабільний продукт утворюється, минаючи довготривалу стадію вивітрювання надлишку NH_3 .

За результатами комплексних досліджень синтезованих аквоамінофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} методами інфрачервоної, електронної спектроскопії, магнітної сприйнятливості та рентгенографії розраховані кристалохімічні характеристики і встановлені особливості будови комплексних сполук стабільного складу, їх молекулярні, а також можливі структурно-графічні формули:



На цьому етапі досліджень ми змогли сформулювати загальні принципи керованого синтезу гідратованих індивідуальних фосфатів двовалентних перехідних металів з різним ступенем протонізації аніону та обґрунтувати раціональні напрямки одержання на їх основі більш складних сполук з амонійною та аміачною формою азоту. Це дає змогу не лише оптимізувати процеси одержання хімічних реактивів, а й прогнозувати утворення сполук певного складу в таких багатотонажних технологіях, як виробництво азотно-фосфорних добрив з мікроелементами, та розробляти шляхи одержання нових видів мікродобрив.

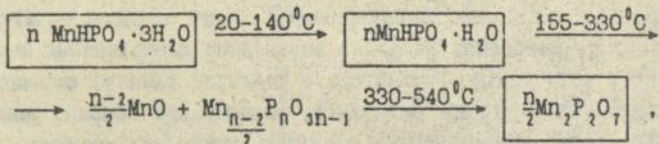
5. Процес одержання індивідуальних сполук методом термічного розкладу гідратованих фосфатів перехідних двовалентних металів

Реакції дегідратації фосфатів – важливий елемент окремих стадій технології хімічних реактивів, мінеральних добрив, лімінофосфатів, пігментів, каталізаторів та інших матеріалів сучасної техніки. Не менш важливими являються знання закономірностей дегідратації для визначення меж застосування певних фосфатів в окремих процесах та для надання їм специфічних особливостей, як забарвлення, дисперсність, каталітична активність, тощо.

Основні принципи процесів дегідратації фосфатів двовалентних перехідних металів розроблені школами професорів В.В.Печковського та Л.М.Щегрова. Однак, цей напрямок досліджень ще далеко не вичерпаний, особливо в питаннях кількісної оцінки реакцій внутрішньомолекулярного гідролізу фосфатів, закономірностей процесів поліконденсації та деструкції аніонів, встановлення умов поетапної дегідратації кристалогідратів для розширення номенклатури нових сполук та матеріалів. Щодо останнього, новим рівнем досліджень фосфатів являється їх термогравіметричний аналіз з нагріванням зразку в квазіізотермічних квазіізобарних умовах, що використано в даній роботі. Суть цього методу полягала в тому, що лінійне нагрівання зразку ($3^\circ/\text{хв.}$) здійснюється лише до початку розкладання речовини, а потім через програмний пристрій по величині сигналу ДТГ нагрівання печі регулюється таким чином, щоб забезпечувалась постійна (задається попередньо) швидкість тиснення маси, тобто розкладання відбувається в умовах, близьких до ізотермічних. Методика визначення хімічної суті перетворень фосфатів при нагріванні включала одержання зразків в характерних точках кривих термічного аналізу та їх дослідження методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, рентгенографії, кількісної паперової хроматографії.

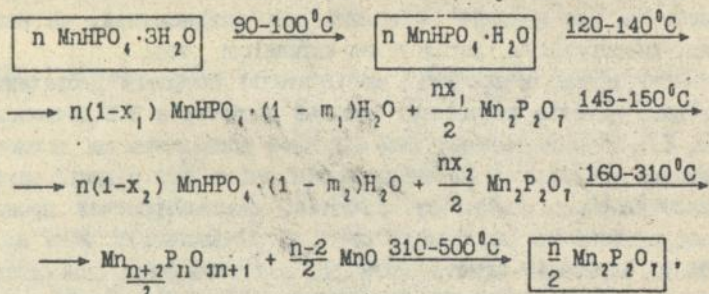
5.1. Вивчення процесів одержання безводних дифосфатів. Вивчення в цій частині роботи процесів дегідратації $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuNH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$, дозволяє обговорювати не тільки закономірності окремих реакцій термічного розкладання, а й давати їм порівняльну оцінку з урахуванням природи вихідних речовин. Нижче наводяться схеми процесів дегідратації, складені за результатами комплексних досліджень (в рамці вказані вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти термолізу, що мають стабільний склад):

- динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$ ат) -



де $n = 1 + 5$.

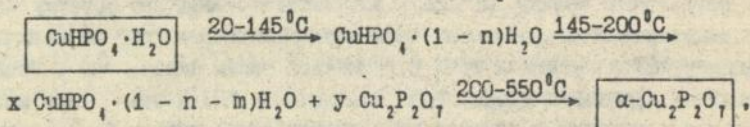
- квазіізотермічне нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,8$ ат)



де до 160°C $n = 1-2$; $x_1 \approx 0,25$ (25%); $x_2 \approx 0,35$ (35%);

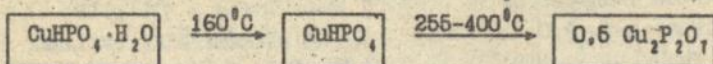
$m_1 < m_2 < 1$; при $160 - 310^\circ\text{C}$ $n = 1-3$.

динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$ ат)

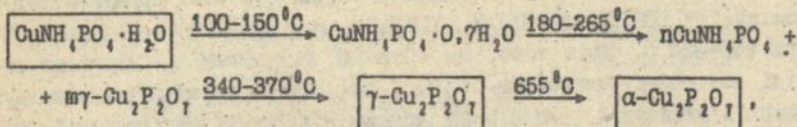


де $n + m < 1$, причому $n \ll m$ (конкретні значення n та m залежать від таких умов проведення обпалювання, як швидкість нагрівання, форма тиглю та інші); $x:y \approx 4:1$.

- квазіізотермічне нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,8$ ат)

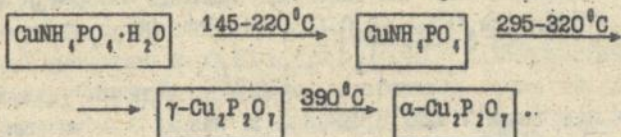


- динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,2$ ат) -

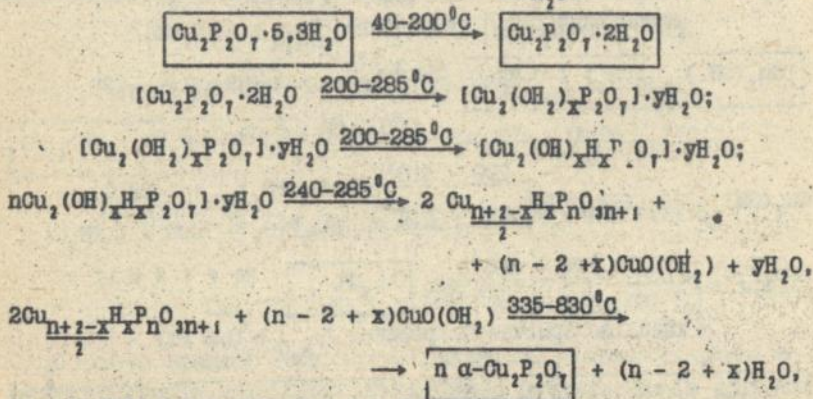


де $n = 89-94\%$, $m = 6-11\%$.

- квазіізотермічне нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,8$ ат) -



- динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,2$ ат) -



де $x \leq 0,5$; $1 < y < 2$; $2 < n < 3$.

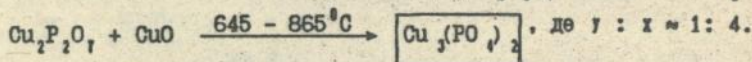
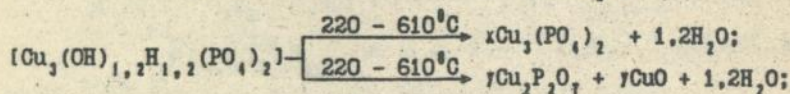
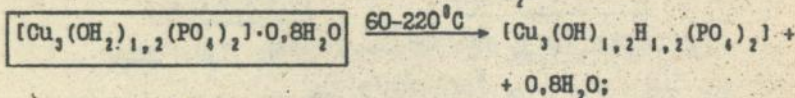
На основі порівняльної характеристики про. сів термічного розкладання вищевказаних трьох типів фосфатів міді встановлено, що найбільш технологічним способом одержання $Cu_2P_2O_7$ являється дегідратація $CuHPO_4 \cdot nH_2O$ в ізотермічному режимі нагрівання при $400^\circ C$ у реалі зрі закритого типу, розітхованому на надлишковий тиск газоподібних продуктів більше 1 ат. При цьому, динамічне

нагрівання зразків в негерметизованому реакторі приводить до зростання температури їх повного зневоднення і утворення індивідуального $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, відповідно до слідувчого ряду вихідних сполук: $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (550°C) < $\text{CuNH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (655°C) < $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (830°C). Квазіізотермічний режим обпалювання кристалогідратів має більш широкі можливості і дозволяє одержувати нові продукти термолізу, як $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 160°C , CuNH_2PO_4 при $145\text{--}220^\circ\text{C}$ та $\gamma\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при $295\text{--}320^\circ\text{C}$. Крім того, на прикладі гідрофосфатів марганцю та міді показана можливість оцінки за даними термічного аналізу енергії активації процесів на окремих стадіях їх дегідратації, що можна використовувати для термодинамічних розрахунків.

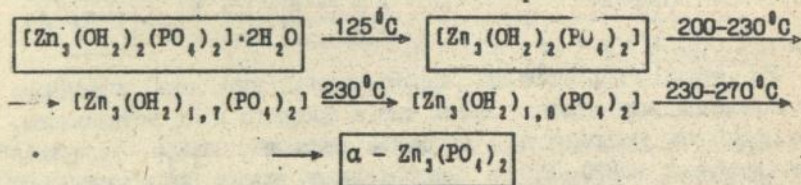
5.2. Вивчення процесів одержання безводних середніх фосфатів.

Ці дослідження, які виконані на прикладі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$, $[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_{7,8}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в науковому плані цікаві тим, що дають можливість звірити теоретичні уявлення про роль води під час хімічних процесів, зв'язаних з термічними перетвореннями гідратованих середніх фосфатів. Основні результати експериментів характеризують нижченаведені схеми.

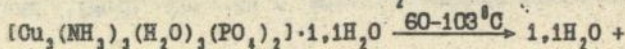
- динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$ ат) -

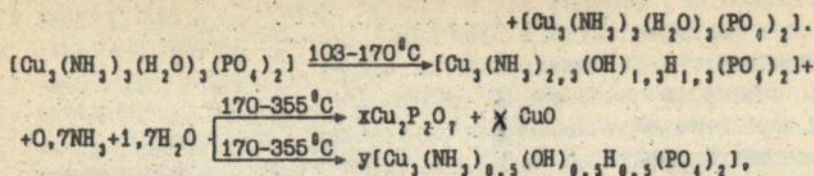


- квазіізотермічне нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,8$ ат) -

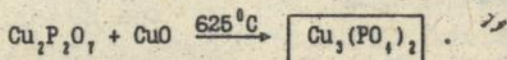
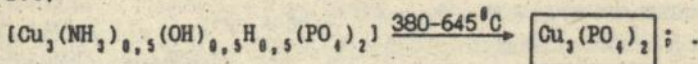


- динамічне нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$ ат) -

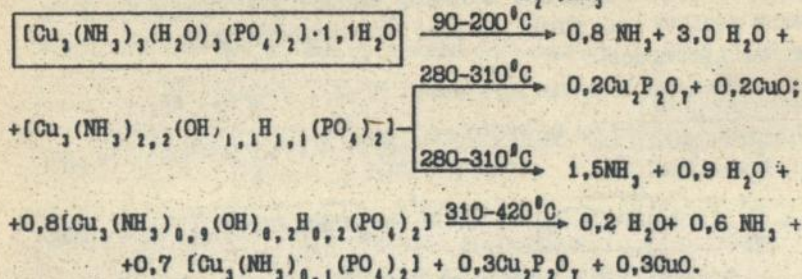




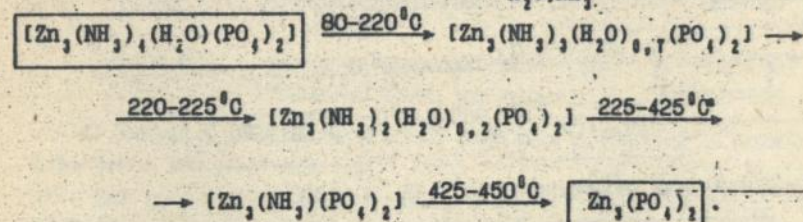
де $x:y \approx 1:4$;



- квазіізотермічне нагрівання ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3} \approx 1$ ат) -



- квазіізотермічне нагрівання ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3} \approx 0,8$ ат) -

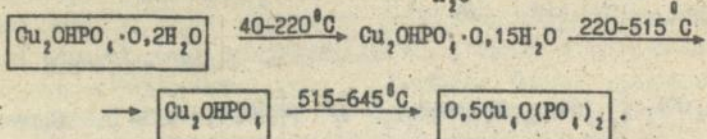


В цілому процеси термічного розкладання кристалогідратів середніх фосфатів перехідних двовалентних металів та їх аміачних похідних дуже близькі і відрізняються лише температурними інтервалами окремих стадій. Враховуючи різницю в складі та будові цих сполук, можна виділити загальні закономірності в поведінці води під час термічної дегідратації тризаміщених фосфатів двовалентних перехідних металів: 1) до складу кристалогідратів входить щонайменше два молекули води, які відрізняються, в першу чергу,

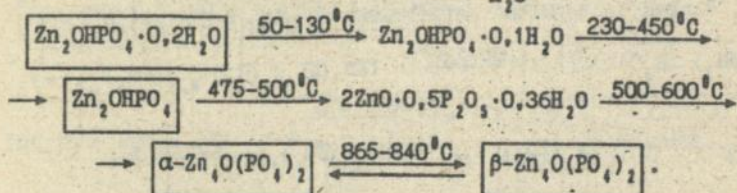
інтенсивність взаємодії з катионом та аніоном; 2) відміну цих різновидностей молекул H_2O може характеризувати різниця між величинами енергій Н-зв'язків іонів H^+ координованої катионом води, яка оцінюється за даними ІЧ спектроскопії; 3) існує залежність між характерними температурами зневоднення гідратованих фосфатів двовалентних перехідних металів та енергетичними характеристиками зв'язків H_2O в молекулі кристалогідрату.

Б.3. Вивчення процесів одержання оксифосфатів. В літературі реакції термічного розкладання індивідуальних сполук, що приводять до утворення оксифосфатів двовалентних перехідних металів, не розглядалися. Ці процеси нами вивчені на основі дегідратації гідроксофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і їх закономірності характеризують нижченаведені схеми. Причому, в даному випадку хід термічного розкладання речовин при динамічному та квазіізотермічному нагріванні практично ідентичний.

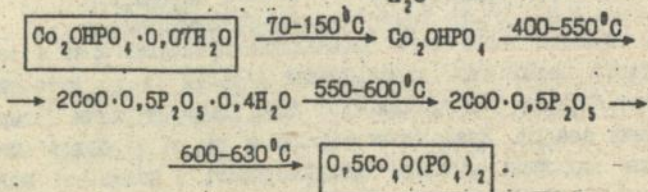
- динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} = 0,05-0,2$ ат) -



- квазіізотермічне нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,8$ ат) -



- динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \approx 0,2$ ат) -



Встановлено, що основна стадія термічного розкладання гідроксофосфатів двовалентних перехідних металів являється високотемпературним процесом ($500-650^\circ C$), який відповідає перетворенню утворю-

рань Me_2OH- на Me_4O- . Даний температурний інтервал співпадає з температурами видалення води на останніх стадіях зневоднення середніх фосфатів двовалентних перехідних металів, що свідчить про однаковий механізм перетворень їхніх груп типу Me_nOH . При цьому можна вважати, що термічна стійкість гідратованих фосфатів в більшій мірі зумовлена силами взаємодії H_2O з катіонами, які, судячи по вищенаведеним даним та даним літератури, можна розмістити в порядку зростання цієї величини в ряд: $Zn^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$.

Одержані оксифосфати мають деякі специфічні особливості, які, на нашу думку, будуть обумовлювати технологію їх використання: це насамперед висока дисперсність продуктів обпалення гідроксифосфатів та наявність для $Cu_4O(PO_4)_2$ і $Co_4O(PO_4)_2$ контрастного забарвлення (табл.5).

Таблиця 5. Характеристика продуктів обпалювання $Cu_2OHPO_4 \cdot 0,2H_2O$

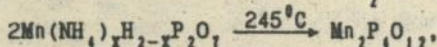
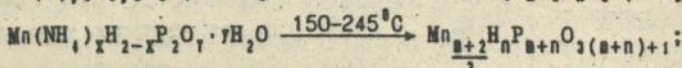
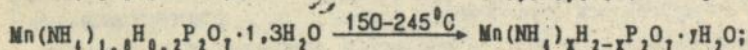
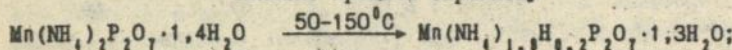
Температура одержання зразку, °C	Забарвлення продукту та його агрегатний стан	Інтервал температури збереження стійкого забарвлення, °C
Вихідна речовина	Глідо-зелений, дисперсний	20-230
260	Сірувато-зелений, дисперсний	20-540
625	Буро-зелений, дисперсний	20-640
670	Зелений (інтенсивний), дисперсний	20-700
740	Яскраво-зелений, дисперсний	20-790
880	Темно-зелений, ущільнений	20-920

5.4. Вивчення реакцій термічного розкладу гідратованих подвійних дифосфатів амоній-металу (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Розшифрування хімічної суті цих процесів являється важливою маловивченою частиною хімії фосфатів, що одночасно моделює реакції поліконденсації на середніх стадіях дегідратації проточованих монофосфатів. Результати експериментів по термолізу $Mn_2(A_4)_2P_2O_7 \cdot 1,4H_2O$, $Mn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 3,2H_2O$, $Cu_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 3,2H_2O$ та $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2,6H_2O$ дозволяють суттєво розширити уявлення про механізм хімічних перетворень в процесі нагрівання гідратів протонованих фосфатів, особливо таких, де відношення $Me:P_2O_5 < 2$.

Встановлено, що термоліз фосфатів цього типу включає щонайменше чотири основні етапи: 1) розкладання без зміни аніону з утворенням частково протонованого дифосфату металу; 2) поліконденсація аніону

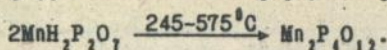
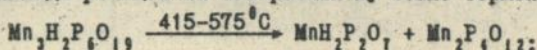
з утворенням лінійних високомолекулярних поліфосфатів; 3) реакції диспропорціонування високомолекулярних поліфосфатів з утворенням протонованого дифосфату; 4) поліконденсація протонованого дифосфату в циклотетрафосфат металу. Приклади таких процесів наведені нижче у вигляді відповідних схем термічних перетворень при динамічному нагріванні речовин.

Основні процеси термолізу

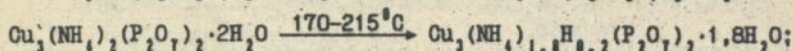
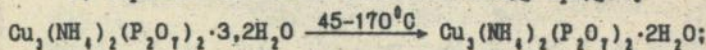


де $x=1,8-0,9$; $y=1,3-0,2$; $y+n=2-10$.

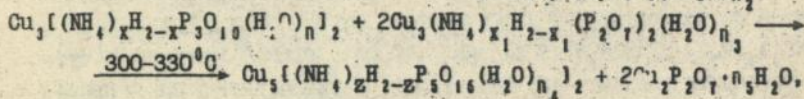
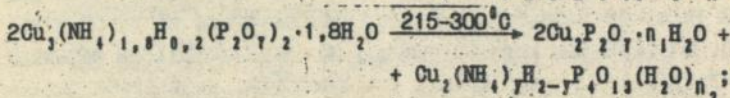
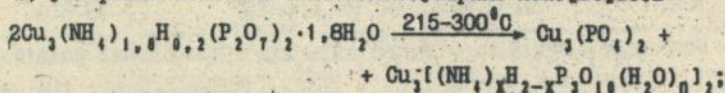
Приклади реакцій на завершальному етапі термолізу



1) термоліз без зміни аніонного складу продукту

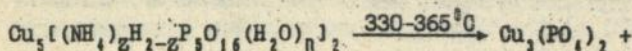


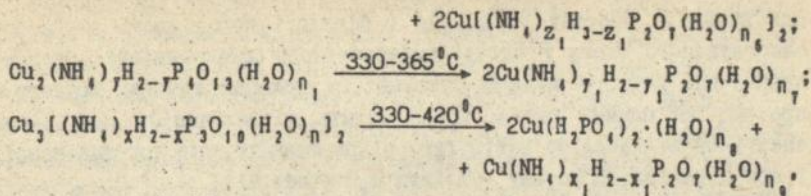
2) утворення лінійних високомолекулярних поліфосфатів



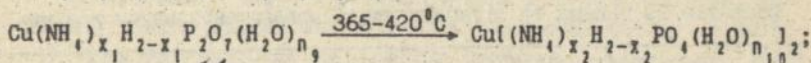
де $x+y+z+x_1 \approx 1,2$; $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5 < 0,6$.

3) диспропорціонування високомолекулярних лінійних поліфосфатів

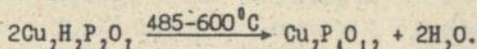
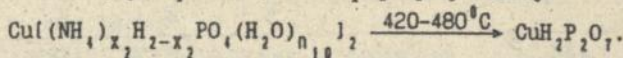




де $x_1 + y_1 + z_1 = 0,3$; $n_6 + n_7 + n_8 + n_9 < 0,1$.



4) утворення циклотетрафосфату металу



Встановлено, що особливстю термолізу протонованих фосфатів з відношенням $\text{Me}:\text{P}_2\text{O}_5 < 2$ являється диспропорціонування високомолекулярних лінійних поліфосфатів до протонованого дифосфату, з якого і формується кінцевий тетрациклофосфат. Процес одержання останнього в індивідуальному вигляді без селективного відділення продуктів реакції диспропорціонування досить проблематичний. Враховуючи, що в перспективі виробництво поліфосфатів буде розширюватися, одержані дані можуть знайти практичне застосування при обґрунтуванні, наприклад, технологічних режимів синтезу поліфосфорних добрив з мікроелементами без домішок нерозчинних тетрациклофосфатів двовалентних перехідних металів.

5.5. Узагальнення та висновки щодо одержання безводних фосфатів.

Згідно до існуючих уявлень, хімізм процесів дегідратації кристалогідратів являється результатом взаємодії між катіоном, аніоном солі та молекулами води. При цьому, здатність води до внутрішньомолекулярної дисоціації з послідовною взаємодією іонів H^+ з фосфат-аніоном, являється передумовою його конденсації.

Враховуючи структуру до-просторові уявлення про будову координаційних сполук з аква-лігандами, взаємодія в системі катіон - H_2O - аніон стосовно до фосфатів перехідних металів можна розділити на два процеси: 1) утворення координаційного зв'язку між іоном d-металу та киснем H_2O ; 2) формування водневого зв'язку між H^+ води та протоноакцепторними фосфат-аніонами. При цьому, згідно сучасним даним відбувається перерозподіл електронної густини по всьому ланцюжку взаємодіючих атомів і створюються сприятливі умови

для переходу протону до аніону і фіксації його нового стійкого енергетичного стану в складі протонованого фосфат-аніону. Звідси енергетика першого процесу безсумнівно зумовляє глибину другого, про що, за нашими даними можна судити по величині різниці між енергіями водневих зв'язків (ΔE) гідроксильних груп координованої іоном перехідного металу молекули H_2O (табл.6).

Таблиця 6. Оцінні значення енергії водневих зв'язків різних фосфатів за нашими та літературними* експериментальними даними

Сполуки	Енергія Н-зв'язків, кДж/моль			
	E_1	E_2	E_2'	ΔE
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O^*$	-	20,9	45,6	24,7
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-	18,2	43,6	25,4
$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O^*$	-	18,2	47,1	28,9
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2,2H_2O$	-	17,7	35,2	17,5
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	20,4	-	-	0
$MnHPO_4 \cdot 3H_2O$	11,2	19,6	27,8	8,2
$MnHPO_4 \cdot 1,3H_2O$	48,1	20,8	38,6	17,8
$CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O^*$	-	28,9	55,8	26,9
$NiHPO_4 \cdot 2H_2O^*$	-	18,9	45,7	26,8
$CuHPO_4 \cdot H_2O$	-	27,5	61,4	33,9
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O^*$	20	20,2	46,3	26,1
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O^*$	-	22,2	53,9	31,7
$NiNH_4PO_4 \cdot H_2O^*$	-	22,2	54,5	32,3
$CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$	-	25,9	54,9	29,0
$Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	-	26,6	41,8	15,2
$Cu_2P_2O_7 \cdot 5,3H_2O$	-	15,5	43,0	27,5
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 4,8NH_3 \cdot 9H_2O$	-	18,9	43,6	24,7
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 4,1H_2O$	-	18,4	34,5	16,1
$Mn(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 1,4H_2O$	-	20,0	57,0	37,0
$Mn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 3,2H_2O$	-	28,0	47,8	19,8
$Co_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 3,2H_2O$	-	22,0	57,0	35,0
$Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2,6H_2O$	-	24,8	51,3	26,5
$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	-	27,4	40,3	12,9
$Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O^*$	-	28,8	41,7	12,9
$Ni(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O^*$	-	20,9	40,1	28,2
$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	-	26,9	53,7	26,8
$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O^*$	-	28,9	38,0	9,1

Встановлена залежність максимальної довжини лінійних поліфосфатів, що утворюються внаслідок конденсації монофосфат-аніонів сполук різного складу, від ΔE . При цьому, виділено дві групи сполук, подібних за механізмами дегідратації: 1) середні фосфати, їх аміачні похідні та гідроксофосфати - хід термічних перетворень зумовлений процесом внутрішньомолекулярного гідролізу, інтенсивність якого залежить від ΔE ; 2) протоновані та подвійні амонійні моно- і дифосфати - внутрішньомолекулярний гідроліз відіграє лише допоміжну роль в процесі конденсації протонованих фосфат-аніонів. В обох випадках величина ΔE визначає інтенсивність взаємодії H_2O з аніоном, а значить, впливає на ступінь його конденсації на перших етапах зневоднення.

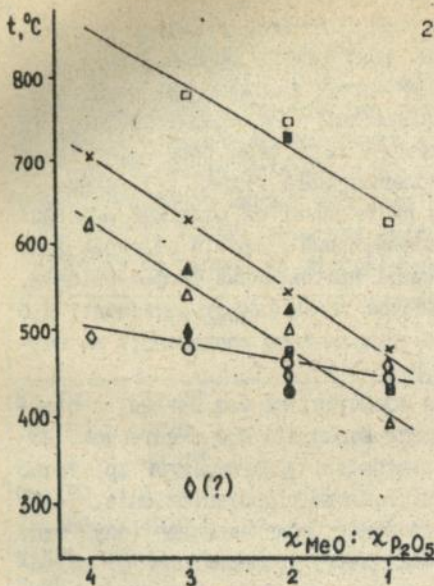
Завершальні етапи зневоднення фосфатів, на наш погляд, в більшій мірі залежать від інтенсивності взаємодії H_2O з катіоном. Показники, що характеризують цю взаємодію, в літературі практично відсутні, за виключенням хімічної теплоти гідратації іонів ($-\Delta H$, кДж/моль), розрахованої на утворення комплексного іону типу $(Me(H_2O))^{2+}$. Ця залежність в першу чергу проявляється по відношенню до показників, що характеризують термічну стійкість гідратованих фосфатів: температури екзоєфектів, повного зневоднення, початку дегідратації, закінчення процесу поліконденсації, тощо.

Найважливішою технологічною характеристикою одержання безводних сполук термічним розкладанням їх кристалогідратів можна вважати температури їх повного зневоднення (екзоєфекти кристалізації). На основі даних літератури та наших даних встановлено (рис. 2), що величина таких характеристичних температур залежить від природи сполуки і обернено пропорційна мольному відношенню MeO/P_2O_5 (n) в ній, тобто ступеню протонізації аніону. Враховуючи пряму залежність між цими показниками, нами вперше одержані слідуючі емпіричні рівняння:

- для фосфатів марганцю та цинку: $t = 428 + 20,67n$;
- для фосфатів кобальту: $t = 336 + 74,33n$;
- для фосфатів міді: $t = 398 + 77,33n$;
- для фосфатів нікелю: $t = 569 + 71,00n$.

Враховуючи встановлену залежність характерних температур зневоднення фосфатів перехідних двовалентних металів від теплоти гідратації катіону, ми зробили спробу ввести останній показник в емпіричні рівняння і встановити можливості їх уніфікації:

- для фосфатів марганцю: $t = 0,1655 \cdot (-\Delta H) \cdot (1,376 + 6,65 \cdot 10^{-3}n)$;



Фиг. 2. Залежність величин характерних температур термолізу фосфатів різного складу від їх мольного відношення $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$:
 ○, Δ, □, x, ◇, ■ - температури повного зневоднення (або екзоэффекту кристалізації) при нагріванні кристалогідратів відповідних фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} ;
 ●, ▲, ■, ⊙, ◆ - амонійні та аміачні фосфати Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

- для фосфатів цинку: $t = 0,1655 \cdot (-\Delta H) \cdot (1,246 + 6,04 \cdot 10^{-2} n)$;
- для фосфатів кобальту: $t = 0,1655 \cdot (-\Delta H) \cdot (1,000 + 22,11 \cdot 10^{-2} n)$;
- для фосфатів міді: $t = 0,1655 \cdot (-\Delta H) \cdot (1,129 + 21,93 \cdot 10^{-2} n)$;
- для фосфатів нікелю: $t = 0,1655 \cdot (-\Delta H) \cdot (1,607 + 20,06 \cdot 10^{-2} n)$.

На жаль, вивести загальне рівняння не вдалося із-за того, що в останній частині многочлену не знайдена залежність його складових від поширених фізичних показників катіонів та аніонів, що можуть впливати на термічну стійкість гідратованих фосфатів (потенціал іонізації, електронегативність, радіус іону або атому, тощо). Мабуть, в цьому проявляється специфічність будови сполук, яка зумовлюється багатьма факторами, зокрема, природою взаємодіючих частинок в молекулі, їх просторовим розміщенням та міжмолекулярними силами. При цьому, ми в часо різницю між фосфатами Mn^{2+} , Zn^{2+} та фосфатами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в енергії стабільності кристалічним полем (ЕСКП). Вплив кристалічного поля проявляється зокрема на термодинамічних властивостях комплексів, таких як енергія їх утворення, енергія кристалічних решіток та енергія гідратації іонів. В останньому випадку відомо, що в четвертому періоді системи елементів при переході від Ca^{2+} до Zn^{2+} замість мо-

нотонного зростання енергії гідратації спостерігається крива з двома мінімумами. Якщо ввести поправки на ЕСКП для кожного аквакомплексу, то одержані значення $-\Delta H$ лянуть на пряму, де ЕСКП дорівнює нулю для іонів Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Отже, збільшення енергії гідратації іонів Co^{2+} , Ni^{2+} та Cu^{2+} зумовлене підвищенням значенням ЕСКП. Звідси для Mn^{2+} та Zn^{2+} буде характерним симетричне розміщення d-електронної густини по відношенню до лігандів (H_2O , PO_4^{3-} , NH_3 , тощо) і відсутність деформації утворених комплексів, а для Co^{2+} , Ni^{2+} та Cu^{2+} — значне тетрагональне стискання або розтягування комплексів (ефект Яна-Теллера першого порядку), що значною мірою впливає на їх термічну стійкість.

6. Вивчення можливостей використання фосфатів двовалентних перехідних металів. В попередніх розділах основна увага приділялася встановленню умов одержання фосфатів реактивної кваліфікації при оптимальних режимах ведення технологічних процесів. Узагальненням цих результатів являється схема на рис. 3, на якій показана можливість організації замкнутого, практично безвідходного виробництва хімічних реактивів широкого асортименту від індивідуальних до амонійних та аміачних гідратованих і зневоднених фосфатів двовалентних металів.

6.1. Вогнегасячі та термостабілізуючі властивості фосфатів. В технології виробництва фосфатів двовалентних перехідних металів на основі H_2PO_4 передбачається стадія одержання фосфатів амонію, які за нашими даними можна переробляти на висококонденсовані водонерозчинні поліфосфати амонію. Відносно останніх встановлено, що їх вогнегасяча ефективність більша на 20% від порошків промислового типу П1А та ПСБЗ.

Встановлена термостабілізуюча дія на поліетилен добавок гідроксо- та оксифосфатів міді. Введенням до складу поліетилену 0,1% мас. наповнювачів Cu_2OHPO_4 або $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}$ забезпечується стабільність полімеру від 20 до $235-255^\circ\text{C}$, що проявляється у відсутності термодеструкції його компонентів (без добавок втрата маси складала до 5%). Важливо, що за допомогою добавки $\text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ можна збільшити температурний інтервал стабільності поліетилену до стадії його обуглення з 366 до 390°C .

Композиції, що складаються з висококонденсованих поліфосфатів амонію та сполук міді, цинку, кобальту, нікелю та заліза, будучи введеними в розплав NH_4NO_3 , помітно збільшують термостабільність гранул добрива. Зокрема, поліфосфат заліза (III) забезпечує 26-

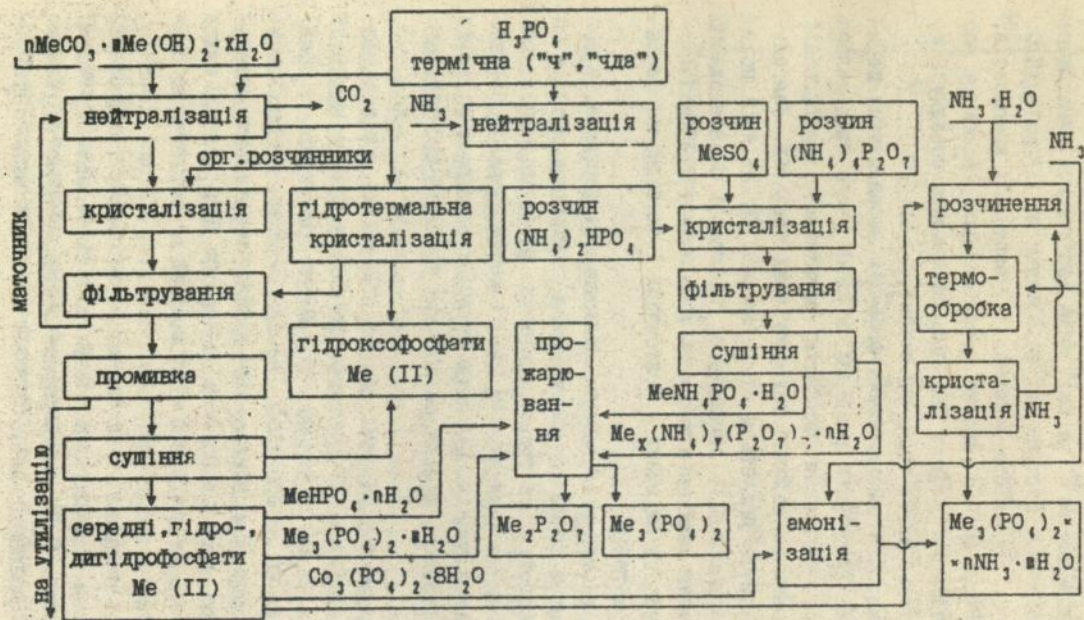


Рис. 3. Блок-схема переробки H_3PO_4 на фосфати двоювалентних перехідних металів

кратне зростання міцності гранул аміачної селітри, зменшення їх злежуваності в 16 разів, збільшення стійкості до модифікаційних переходів IV \rightleftharpoons III майже в 100 разів.

6.2. Вивчення агрономічної та агрохімічної ефективності фосфатів міді, цинку та кобальту як мікродобрив. Результати наукових досліджень закономірностей взаємодії H_3PO_4 з сполуками міді, цинку та магнію використані нами для розробки технології і випуску дослідної партії безхлорної нітроаммофоски, збагаченої мікроелементами. Агрохімічна ефективність одержаних добрив типу $N_{60}P_{90}K_{90}$ та $N_{90}P_{130}K_{130}$ з добавками 0,3% мікроелементів у вигляді $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ або $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, вивчалась у 1991-1993 роках в радгоспі "Великодимерський" Київської області на сірих лісових супіщаних ґрунтах з томатами районованого сорту "Іскра".

Встановлено, що добрива, при їх збагаченні міддю та магнієм, сприяють більш активній життєдіяльності рослин і в результаті забезпечують зростання врожаю томатів на 30-40%, а сама добавка міді - на 6-8%. Одночасно збільшується якість плодів за рахунок зростання вмісту каротіну "А", сухої речовини та цукрів.

У вегетаційних та лабораторних дослідках по збагаченню насіння рослин мікроелементами оцінена біологічна дія індивідуальних та азотвмісних фосфатів міді, цинку і кобальту у порівнянні з сірчано-кислими солями цих елементів, що вважаються традиційними мікродобривами. Встановлено, що реакція лупину на аміачні похідні фосфатів міді та цинку залежить від сортової специфічності рослин. Наприклад, амінофосфат цинку сприяє кращому проростанню насіння та розвитку рослин лупину білого, тоді як амінофосфат міді та фосфат міді-амонію - інгібує його розвиток. При цьому спостерігається досить висока ефективність гідрофосфату міді у порівнянні з контролем та сульфатом міді. Показано, що ефективність амінофосфату кобальту (II) в порівнянні з сульфатом проявляється у збільшенні схожості насіння гороху на 4-5%, енергії їх проростання на 5-6% та інтенсифікації росту рослин і накопиченні ними сухої речовини.

При внесенні аміачних фосфатів міді та цинку в ґрунт, вони у порівнянні з сульфатами сприяють зростанню схожості насіння кукурудзи відповідно на 60 і 20% та кращому розвитку проростків.

Використовуючи встановлені нами умови утворення амінофосфату міді (АМФ) у розчині, розроблена технологія приготування карбамідо-аміачної суміші (КАС) з добавкою міді для позакореневого під-

живлення озимої пшениці при інтенсивній технології її вирощування. Польовими агрохімічними дослідженнями (табл. 7) та широкими виробничими випробуваннями встановлено, що внаслідок застосування КАС з добавкою амінофосфату міді (0,01% Cu) рівень господарської рентабельності виробництва зерна зростає щонайменше в 5 разів у порівнянні з контролем (КАС без добавки) та з варіантом, де використовувалася сульфат міді (0,1% Cu).

Таблиця 7. Урожай та якість зерна озимої пшениці
(за результатами дослідів 1988-1991 років)

Варіанти дослідів	Урожайність, ц/га	Вміст в зерні, %		Деформація клейковини, од. ІДК	Скловидність, %	Збір білку, ц/га
		білку	"сирої" клейковини			
КАС	55,6	14,0	28,8	85	68,0	7,8
КАС+АСМ(0,01%Cu)	58,4	16,9	33,4	70	68,5	9,9
КАС+АСМ(0,1%Cu)	57,8	15,6	32,6	80	68,4	9,0
КАС+АСМ(0,5%Cu)	48,3	15,3	32,0	80	68,0	7,4
КАС+сульфат міді (0,1% Cu)	55,7	16,0	32,7	80	68,4	8,9

$$S_{\bar{x}} = 1,21\%; \text{НСР}_{0,01} = 2,0 \text{ ц/га.}$$

Враховуючи встановлену тенденцію до мінімізації використання міді, що знаходиться у формі амінофосфатного комплексу, нами розроблений спосіб одержання розчину мікроелементної суміші, який являється аналогом препарату "Лактофол" виробництва Болгарії. На відміну від останнього за розробленим способом одержується не суспензія, а розчин макро- та мікродобрив. При цьому, для запобігання утворення осадів фосфатів перехідних металів-мікроелементів, запропоновано готувати розчин на основі водно-аміачної витяжки із біогумусу, що являється продуктом перероблення органічних відколів дощовими черв'яками. В цій витяжці розчиняли сполуки макро- та мікроелементів до їх максимального вмісту в мас. %: Cu=0+0,3; Zn=0,3+0; Co=0+0,002; B=0+0,3; Mo=0+0,3; Li=0+0,2; K=0+0. Одержаний розчин нейтралізували 50-70%-ною H_3PO_4 до рН 7+7,5 (умовна назва препарату "Ріверм"). Його ефективність вивчена при вирощуванні озимої пшениці в 1992-1993 роках (табл. 8) та огірків в теплиці в 1991-1993 роках.

Таблиця 8. Амінокислотний склад білків зерна пшениці в залежності від типу розчинів для позакореневого підживлення

Номер варіанту*	Концентрація незамінних амінокислот в % на абсолютно суху речовину							
	Треонін	Валін	Метіонін	Ізолейцин	Лейцин	Тирозин	Фенілаланін	Лізин
1	0,29	0,45	0,14	0,37	0,67	0,28	0,43	0,29
2	0,28	0,44	0,14	0,37	0,68	0,28	0,42	0,27
3	0,28	0,52	0,15	0,43	0,81	0,28	0,50	0,27
4	0,31	0,49	0,15	0,41	0,74	0,31	0,52	0,34

*1 - Контроль (обробка водов); 2 - Фон (обробка 30%-ним КАС); 3 - Фон + Лактофол (0,01% Cu); 4 - Фон + Ріверм-Cu (0,001% Cu).

Встановлено, що за ефективністю Ріверм-Cu не поступається Лактофолу і забезпечує зростання вмісту в зерні пшениці білку на 0,3-0,6% та клейковини на 0,6-1,3%. Важливо також, що використання добавки Ріверму-Cu при азотному підживленні озимої пшениці сприяє нагромадженню незамінних амінокислот в білку зерна.

Розроблений також спосіб одержання легкозасвоєваних рухомих сполук поліфосфатів мікроелементів (розчини дифосфатних комплексів типу $(NH_4)_6[Me(P_2O_7)_2]$) на твердих структуруючих речовинах (біогумус), що дає змогу використовувати добриво для локального внесення в ґрунт. При цьому біогумус насичується розчинами комплексних сполук міді, цинку, кобальту, бінарних сполук літію, калію, молібденової та борної кислот до максимального масового співвідношення: Cu:Zn:Co:V:Mo:Li:K = 5:5:5:2,5:0,5:0,02:(15+30). Агрохімічна ефективність цього типу добрив (Вермикомплекс) вивчена у польовому досліді (1993 р.) при вирощуванні помідорів сорту "Іскорка" (табл. 9) на сірих лісових ґрунтах за загальноприйнятю технологією. В досліді ефективність форм мікродобрив вивчена на фоні вермикомпосту, взятого із розрахунку 3 т/га (контроль). Мікроелементи на варіанте, що порівнювались, вносили у вигляді Вермикомплексу-Cu, Вермикомплексу-Zn та сульфатів міді і цинку із розрахунку 1 кг металу на 1 га.

Встановлено, що збагачення біогумусу (вермикомпосту) амонійно-дифосфатним комплексом міді сприяє збільшенню урожаю помідорів на 14%, зростанню вмісту в плодах сухої речовини на 15%, вітаміну С на 4,5% та зменшенню вмісту нітратів майже на 5%.

Таблиця 9. Вплив добрив на урожайність помідорів та їх якість

Варіанти дослідів	Урожай плодів, т/га	Вміст у плодах				
		сухої речо- вини, %	віта- міну С в мг-%	прові- таміну А, мг/100г	орга- нічних кислот в %	нітра- тів, мг/кг
Контроль	25,0	5,55	15,4	0,84	0,58	40,7
Контроль+CuSO ₄ ·5H ₂ O	24,5	5,91	15,7	0,79	0,53	40,9
Контроль+ZnSO ₄ ·7H ₂ O	24,1	5,45	15,1	0,76	0,42	41,1
Вермикомплекс-Cu	28,5	6,43	16,1	0,88	0,60	37,6
Вермикомплекс-Zn	25,8	5,98	16,2	0,82	0,58	38,8

$S_{\bar{x}}$, % 1,26; НСР_{0,05}, т/га 1,5

В цілому, застосування Вермикомплексу-Cu можна рекомендувати з метою одержання біологічно повноцінної сільськогосподарської продукції. Розрахунок економічної ефективності його використання свідчить, що на 1 крб затрат можна одержати не менше 6-8 крб прибутку при рівні рентабельності виробництва 116-120%.

Висновки

1. На основі цілеспрямовано виконаного комплексу хімічних, фізико-хімічних та технологічних досліджень вирішена наукова проблема, що має народно-господарське та соціальне значення. Розроблені наукові основи одержання індивідуальних та азотвмісних (аміачних та амонійних) фосфатів Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ та Zn²⁺, як хімічних реактивів, нових видів мікродобрив, термостабілізуючих добавок.

Одержані нові дані про умови утворення 36 фосфатів двовалентних перехідних металів індивідуального складу, із яких 7 раніше невідомі, 8 маловивчені.

2. Узагальнені результати вивчення реакцій між розчином H₃PO₄ та порошковатими гідроксокарбонатами Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, спрямованих на одержання гідратованих одно-, дво-, тризаміщених та оснєвних фосфатів. Розроблені когетні способи одержання дигідрофосфатів та гідрофосфатів Mn²⁺ і Cu²⁺, середніх та оснєвних фосфатів Co²⁺, Cu²⁺ і Zn²⁺, що забезпечують максимальний вихід продукту (> 97%) з 98- 99%-ним вмістом основної речовини. Для двозаміщених та середніх фосфатів методом математичного моделювання проведена оптимізація процесу синтезу реактивів в залежності від найбільш значимих для керованого синтезу факторів: CuHPO₄·H₂O та MnHPO₄·

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (температура, концентрація та доза кислоти), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (температура, концентрація кислоти і тривалість реакції). Встановлено, що індивідуальні $\text{Co}_3\text{OHPO}_4 \cdot (0,1+0,2)\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_3\text{OHPO}_4 \cdot (0,1+0,2)\text{H}_2\text{O}$ можна одержувати лише шляхом довготривалої гідротермальної переробки водної суспензії середніх фосфатів та оксидів або гідроксокарбонатів відповідних металів, взятих у мольному співвідношенні $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$, рівному 4, при 200°C та тиску 15 атмосфер.

3. На основі наукових досліджень розроблені вихідні дані для проектування виробництва реактивів $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на Чимкентському ВО "Фосфор" з розрахунковим економічним ефектом 400-500 карбованців на 1 т реактиву в цінах 1988-1990 років.

4. Вивчені закономірності взаємодії розчинів сульфатів марганцю, міді та цинку з $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ для одержання подвійних солей. Встановлені умови утворення та ідентифіковані слідувачі маловивчені індивідуальні сполуки: $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Розроблені схеми процесів утворення подвійних дифосфатів амонію-перехідних металів, що включають первинні реакції взаємодії вихідних реагентів та вторинні реакції перетворення продуктів внаслідок дії на них NH_4^+ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ та H_2O .

5. Розроблені наукові основи одержання досі невідомих твердих акваамінофосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} стабільного хімічного складу: $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2] \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$. Комплексними фізико-хімічними дослідженнями встановлені їх основні характеристики. Тверді акваамінофосфати Cu^{2+} та Zn^{2+} осаджуються із водно-аміачних розчинів дією спиртів та кетонів, взятих із розрахунку відповідно 6,4-12,8 мл і 4,4-5,9 мл на 1 г вихідних середніх фосфатів міді та цинку. Тривалість процесу осадження фосфатів акваамініді та цинку із водно-аміачних розчинів залежить від природи висолюючого агенту і помітно скорочується відповідно до ряду органічних розчинників:

метанол < етанол \approx диметилкетон < метилетилкетон < пропанол.

Розроблені способи одержання гідратованих аміачних фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} взаємодією гідратованих та зневоднених тризаміщених фосфатів відповідних металів з газоподібним NH_3 в статичних умовах, а також шляхом випаровування і амонізації їх водно-

аміачних розчинів. Встановлено, що синтезовані таким шляхом аміачні фосфати Cu^{2+} та Co^{2+} , які містять відповідно більш 3 та 5 моль NH_3 на моль $\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2$, нестабільні і поступово вивітрюються.

6. З метов теоретичного обґрунтування управління процесами зневоднення кристалогідратів фосфатів двовалентних перехідних металів вивчені реакції термічного розкладання при динамічному та квазіізотермічному нагріванні 17 фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} , за результатами яких встановлені умови одержання 11 індивідуальних сполук, в тому числі 4-х раніше невідомих.

Проведений аналіз залежності проходження процесу термічного розкладання фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} від їх природи, фізико-хімічних характеристик катіонів, енергій водневих зв'язків в молекулах кристалогідратів. Встановлені рівняння емпіричної залежності між температурами повного термолізу та мольним співвідношенням $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$ для фосфатів різного ступеня протонізації. Розширені уявлення про механізм внутрішньомолекулярного гідролізу при термолізі протонованих монофосфатів, а також подвійних дифосфатів амонію та перехідних двовалентних металів, що включають процеси конденсації протонованих аніонів, диспропорціонування високимолекулярних поліфосфатів та їх деструкцію.

7. За результатами комплексних хімічних та фізико-хімічних досліджень складені схеми термічних перетворень фосфатів, що приводять до утворення безводних індивідуальних дифосфатів - $\text{MnPO}_4 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; середніх монофосфатів - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; оксифосфатів - $\text{Co}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,07\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$; суміші моно- та поліфосфатів - $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$.

На основі встановлених температурних режимів та кінетичних характеристик процесів зневоднення $\text{MnPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnPO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розроблені вихідні дані для проектування виробництва $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на Чимкентському ВО "Фосфор".

8. Показана можливість одержання на основі продуктів дегідратації гідроксофосфатів Co^{2+} та Cu^{2+} кольорових високодисперсних оксифосфатів, які здатні збільшувати термостабільність полімерів. Встановлено, що вогнегасяча ефективність порошкових матеріалів на основі монофосфатів може бути збільшена на 20-30% при викорис-

танні висококонденсованих сульфополіфосфатів амонію. Показано, як за допомогою добавок поліфосфату амонію та солей перехідних металів можна збільшити термостабільність та міцність гранул аміачної селітри і зменшити їх злежуваність.

9. Результати експериментальних та теоретичних досліджень в області синтезу та термічних перетворень фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} використані для обґрунтування технології нових видів макро- та мікродобрів:

- безхлорної нітроамофоски з добавками міді, цинку та магнію (випущена дослідна партія добрив на Дніпродзержинському дослідному заводі системи ДІАП);

- розчину для позакореневого азотного підживлення рослин на основі амінофосфату міді;

- універсального поживного розчину на основі аміачно-гуматно-фосфатної композиції з мікроелементами міддю, цинком, кобальтом, бором, молібденом, літієм (РІверм);

- складного концентрованого добрива (Вермикомплекс), одержаного нанесенням на структуруючу основу твердого біогумусу розчинів амонійно-дифосфатних комплексів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , бінарних сполук літію, калію, молібденової та борної кислот до максимального співвідношення: $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Co}:\text{B}:\text{Mo}:\text{Li}:\text{K} = 5:5:5:2,5:0,5:0,02:(15+30)$.

10. За результатами лабораторних, вегетаційних та польових агрохімічних досліджень проведена оцінка сільськогосподарської ефективності розроблених мікро- та макродобрів з мікроелементами:

- при збагаченні насіння мікродобривами встановлено збільшення на 4-5% схожості, енергії проростання та інтенсивності розвитку люпину білого під дією $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$ та $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кукурудзи - $[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$, гороху - $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

- збагачення безхлорної нітроамофоски міддю та цинком у вигляді метал-амоній фосфатів забезпечує зростання врожаю томатів на 6-8% та підвищення якості плодів за рахунок збільшення вмісту каротіну "А", сухої речовини та цукрів;

- введення до складу «рбамідо-аміачної суміші» добавки амінофосфату міді при позакореновому підживленні озимої пшениці сприяє збільшенню вмісту клейковини в зерні на 0,7-4,6%, зростанню збору білку на 1-2 ц/га та покращенню його харчової якості за рахунок амінокислотного складу. Виробничі випробування розробленого способу одержання та використання цього добрива підтвердили зростан-

ня рівня господарської рентабельності виробництва зерна щонайменше в 5 разів з економічним ефектом 78 крб/га за цінами 1 88 року при забезпеченні зменшення агрохімічної дози міді в 10 разів;

- встановлено, що ефективність аміачно-гуматно-фосфатної композиції з міддю (Ріверм-Су) при вирощуванні озимої пшениці знаходиться на рівні дії імпортного препарату "Лактофол 0", але забезпечує зменшення в 10 разів витрати міді. Позакореневе підживлення огірків в теплиці Рівермом-Ун сприяє збільшенню врожаю плодів на 16%;

- застосування Вермикомплексу-Су для вирощування помідорів забезпечує збільшення врожаю томатів на 14%, відносно зростання вмісту в плодах сухої речовини на 15%, вітаміну С на 4,5% та зменшення концентрації нітратів майже на 5% при 6-8 крб прибутку на 1 крб затрат та рівні рентабельності виробництва 116-120%.

11. Наукові результати та рекомендації дисертації, новизна яких підтверджена 21 авторськими свідоцтвами, патентами та рішеннями на їх видачу, знайшли застосування у вигляді фактичного матеріалу навчально-методичної літератури для студентів та внесені до каталогу Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Копилевич В.А., Горощко В.А., Щегров Л.Н. Особенности потенциометрического титрования полифосфорных кислот с высоким содержанием P_2O_5 . - Известия вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1984, №4, с.489-490.
2. Копилевич В.А. Особенности определения свободной кислотности в водорастворимых фосфатах. - Хим. технология, 1985, №5, с.58-59.
3. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Термическое обезвоживание $Cu_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. - Журн. неорганической химии, 1987, Т.32, №9, с.2155-2158.
4. Щегров Л.Н., Копилевич В.А. Взаимодействие фосфорной кислоты с гидроксокарбонатом меди. - Укр. хим. журнал, 1987, Т.53, №12, с.1259-1262.
5. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Совершенствование процесса получения среднего фосфата меди реактивной квалификации. - Хим. технология, 1988, №2, с.43-47.
6. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Термический анализ гидратированных фосфатов меди. - Термический анализ и фазовые равновесия: Междуз. сб. науч. тр. / Перм. ун-т. - Пермь, 1987, с.42-47.
7. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Совершенствование процесса получения $CuHPO_4 \cdot nH_2O$. - Хим. технология, 1988, с.43-47.

8. Гриневич В.В., Косматый В.Е., Копилевич В.А. Изучение растворимости $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - Укр. хим. журнал, 1988, Т.54, №5, с.466-468.
9. Копилевич В.А., Шегров Л.Н. Обезвоживание $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в динамическом и квазиизотермическом режимах нагрева. - Журн. неорганической химии, 1989, Т.34, №10, с.2486-2491.
10. Shchegrov L., Antraptseva N., Kopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates and polyphosphates of divalent metals. - Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1990, V.51/52, p.149-152.
11. Копилевич В.А. Обезвоживание $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом и квазиизотермическом режимах нагрева. - Журн. неорганической химии, 1990, Т.35, №4, с.828-834.
12. Копилевич В.А., Шегров Л.Н. Совершенствование процесса получения гидроксофосфата меди. - Хим. технология, 1990, №3, с.14-19.
13. Войтенко Л.В., Копилевич В.А. Совершенствование способа получения $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. - Хим. технология, 1990, №6, с.19-21.
14. Biologically active phosphates of microelements /V. Kopilevich, L. Shchegrov, N. Gorodnij, L. Voitenko, T. Panchuck. - Zbornik prednavorok z 8. kongresu AGRICHEM'90. Nitra, 1990, p.180-183.
15. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Войтенко Л.В. Термолиз гидратированного аминофосфата меди (II). - Журн. неорганической химии, 1990, Т.35, №12, с.3114-3119.
16. Шегров Л.Н., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Термолиз гидратированного аминофосфата меди (II) в квазиизотермическом режиме нагревания. - Журн. неорганической химии, 1990, Т.35, №12, с.3153-3156.
17. Копилевич В.А., Концевой А.А., Костенко А.Б. Кинетика термической дегидратации $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - Укр. хим. журнал, 1991, Т.57, №1, с.8-11.
18. Шегров Л.Н., Войтенко Л.В., Копилевич В.А. О получении твердого аминофосфата меди. - Химизация и агроэкология: Сб. науч. тр. / Укр. с.х. академия. - Киев: Изд. УСХА, 1991, с.123-127.
19. Копилевич В.А., Городиц Я.Н.М., Войтенко Л.В., Зинич Н.Д. Азотсодержащие фосфаты меди и их использование в качестве микроэлементных составов. - Там же, с.127-132.
20. Копилевич В.А. Совершенствование процесса получения $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - Хим. технология, 1991, №2, с.10-13.
21. Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Совершенствование способа получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата. - Хим. технология, 1991, №4, с.17-20.
22. Копилевич В.А. Совершенствование процесса получения гидрофос-

- фата марганца (II). - Хим. технология, 1991, №5, с.18-21.
23. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Панчук Т.К. Об условиях образования $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1991, Т.36, №7, с.1654-1657.
24. Шегров Л.Н., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Термолиз фосфата акваамминцинка. - Журн. неорганической химии, 1991, Т.36, №8, с.2095-2100.
25. Копилевич В.А., Шегров Л.Н. Термическая дегидратация $\text{MnHPO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$. - Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1991, Т.27, №11, с.2375-2380.
26. Войтенко Л.В., Копилевич В.А., Шегров Л.Н. Оптимизация условий получения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. - Хим. технология, 1992, №1, с.66-71.
27. Войтенко Л.В., Шегров Л.Н., Копилевич В.А. Получение твердых фосфатов акваамминмеди (II) и акваамминцинка. - Укр. хим. журнал, 1992, Т.58, №3, с.223-226.
28. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Панчук Т.К. Особенности термических превращений $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1992, №4, с.754-761.
29. Копилевич В.А., Панчук Т.К., Шегров Л.Н. Об условиях образования $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1992, Т.37, №4, с.762-766.
30. Копилевич В.А., Вовкоструб Д.Н., Слободяник Н.С. Совершенствование способа получения гидроксофосфата меди. - Экология и ресурсосбережение, 1992, №4, с.13-17.
31. Войтенко Л.В., Копилевич В.А., Шегров Л.Н. Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта (II). - Журн. неорганической химии, 1992, Т.37, №9, с.2055-2060.
32. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Панчук Т.К. Термолиз $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1992, Т.37, №10, с.2257-2264.
33. Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Шегров Л.Н., Рудый И.В. Термолиз фосфата акваамминкобальта (II). - Журн. неорганической химии, 1992, Т.37, №11, с.2480-2486.
34. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Панчук Т.К. Термические превращения $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1993, Т.38, №5, с.792-795.
35. Копилевич В.А., Шегров Л.Н., Вовкоструб Д.Н. Термическая дегидратация гидроксофосфата меди. - Журн. неорганической химии, 1993, Т.38, №7, с.1098-1101.
36. Копилевич В.А., Панчук Т.К., Шегров Л.Н. Термолиз $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$. - Журн. неорганической химии, 1993, Т.38, №11, с.1776-1779.
37. Копилевич В.А., Едличко А.Г., Зинич Н.Д., Филоненко М.В. Агроэко-

логическое обоснование применения карбамидно-аммиачной смеси и медьсодержащих добавок в интенсивной технологии возделывания озимой пшеницы. - Экологическое обоснование системы применения удобрений в севооборотах Лесостепи Украины: Сб. науч. тр. / Укр. с.х. акад. - Киев: Изд. УСХА, 1994, с.32-35.

38.А.с.СССР 1063799. МКИ¹СОБ С 1/02. Способ стабилизации гранулированной аммиачной селитры / Н.Ф.Вовкотруб, В.А.Копилевич, Г.Г.Русин и др. - опубл. 30.12.83 в Бюл. №48.

39.А.с.СССР 1274996. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения дигидрата трехзамещенного ортофосфата меди / Л.Н.Шегров, В.А.Копилевич, Т.А.Оралов и др. - опубл. 07.12.86 в Бюл. №45.

40.А.с.СССР 1357351. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения гидрофосфата меди моногидрата / Л.Н.Шегров, В.А.Копилевич, Т.А.Оралов и др. - опубл. 07.12.87 в Бюл. №45.

41.А.с.СССР 1414776. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения гидрокси-фосфата меди / Л.Н.Шегров, В.А.Копилевич, Т.А.Оралов и др. - опубл. 07.08.88 в Бюл. №29.

42.А.с.СССР 1474083. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения дигидрофосфата марганца дигидрата / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, Л.М.Воложин и др. - опубл. 23.04.89 в Бюл. №15.

43.А.с.СССР 1535821. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения дигидрофосфата марганца дигидрата / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, А.Ф.Гафарова, Н.Х.Бекметова. - опубл. 15.01.90 в Бюл. №2.

44.А.с.СССР 1608114. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения гидрофосфата марганца моногидрата / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, А.Ф.Гафарова и др. - опубл. 23.11.90 в Бюл. №43.

45.А.С.СССР 1639662. МКИ¹А01 Н 59/20, СОБ D 9/02. Состав для некорневой подкормки злаковых культур / Н.М.Городний, В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров и др. - опубл. 0 04.91 в Бюл. №13.

46.А.с.СССР 1640107. МКИ¹СО1 В 25/26. Амминофосфат меди и способ его получения / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, Л.В.Войтенко и др. - опубл.07.04.91 в Бюл. №13.

47.А.с.СССР 1710502. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения гидрофосфата меди / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров. - опубл. 07.02.92 в Бюл. №5.

48.А.с.СССР 1710503. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, Л.В.Войтенко и др. - опубл. 07.02.92 в Бюл. №5.

49.А.С.СССР 1724569. МКИ¹СО1 В 25/26. Способ получения фосфата меди / В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, А.Ф.Гафарова, Н.Х.Бекметова. -

опубл. 07.04.92 в Бюл. №13.

50. А. с. СССР 1742207. МКИ⁵С01 В 25/45. Способ получения гидрата фосфата меди-аммония / В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Т.К.Панчук, В.В.Фоменко. - опубл. 23.06.92 в Бюл. №23.

51. Патент СССР 1797597. МКИ⁵С01 В 25/26. Способ получения фосфата кобальта (II) октагидрата / Л.В.Войтенко, В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров. - опубл. 23.02.93 в Бюл. №7.

52. Решение о выдаче патента России по заявке №4893653/26 (123583). МКИ⁵С01 В 25/26. Кристаллический фосфат акваамминцинка в качестве стимулятора роста кукурузы и липина белого и способ его получения / В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Л.В.Войтенко и др. - приоритет от 26.12.90, решение от 9.09.91.

53. Решение о выдаче патента СССР по заявке №4922075/26 (017825). МКИ⁵С01 В 25/45. Способ получения моногидрата фосфата меди-аммония / В.А.Копилевич, Л.В.Войтенко, Л.Н.Щегров, Т.К.Панчук. - приоритет от 27.02.91, решение от 27.09.91.

54. Решение о выдаче патента России по заявке №4937668/26 (043223). МКИ⁵С01 В 25/45. Кристаллический фосфат акваамминкобальта (II) и способ его получения / В.А.Копилевич, Л.В.Войтенко, Л.Н.Щегров. - приоритет от 22.05.91, решение от 6.05.92.

55. Решение о выдаче патента России по заявке №4938425/26 (043224). МКИ⁵С01 В 25/37. Способ получения гидроксофосфата меди / В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Ю.Н.Вовкотруб, Н.С.Слободяник. - приоритет от 22.05.91, решение от 8.10.92.

56. Решение о выдаче патента России по заявке №4938658/26 (042921). МКИ⁵С01 В 25/45. Способ получения гидратированного пирофосфата меди-аммония / В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Т.К.Панчук и др. - приоритет от 22.05.91, решение от 13.10.92.

57. Решение о выдаче патента России по заявке №5040986/26 (022233). МКИ⁵С05 D 9/02, С05 F 11/02. Способ получения комплексного удобрения с микроэлементами / В.А.Копилевич, Н.М.Городний, А.В.Быкин. - приоритет от 24.04.92, решение от 14.03.94.

58. Решение о выдаче патента России по заявке №5039797/26 (020226). МКИ⁵С01 В 25/42, 25/28, С01 G45/00. Способ получения гидратированного среднего дифосфата марганца-аммония / В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, Т.К.Панчук. - приоритет от 24.04.92, решение от 26.05.94.

AB 30.977

AB 30.977