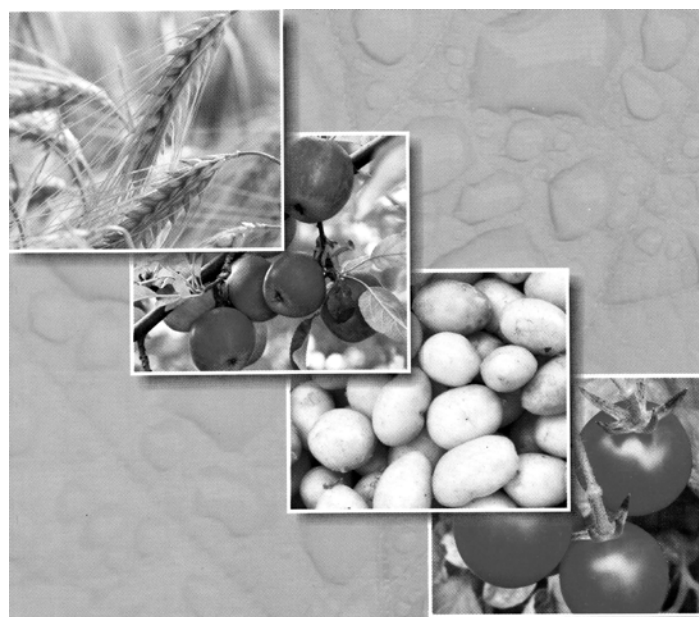


**КАБІНЕТ МІНІСТРІВ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ**



**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ЩОДО ОДЕРЖАННЯ ТА
ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ
КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК, ЩО
МІСТЯТЬ АМІАЧНИЙ АЗОТ, ФОСФАТИ
ТА МІКРОЕЛЕМЕНТИ (МІДЬ, ЦИНК,
КОБАЛЬТ, НІКЕЛЬ) ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ
РОСЛИН І ТВАРИН**



Київ -2009

УДК 54.543:54.08:543.052

Рекомендації розроблені на основі досліджень, проведених при виконанні договірної теми № 110/135-ПР „Розробити способи одержання складних композицій, що містять азотисті та фосфатні компоненти і мікроелементи, придатні для живлення рослин та тварин”.

Рекомендації схвалені Вченою радою Національного аграрного університету (протокол № 6 від 26 листопада 2008 р.).

Автори:

Директор природничо-гуманітарного ННІ, доктор хім. наук, професор В.А. Копілевич;

Доцент кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води НАУ, канд. хім. наук Л.В. Войтенко.

Рецензенти:

Завідувач кафедри неорганічної хімії Національного університету ім. Тараса Шевченка, член-кореспондент НАНУ, доктор хім. наук, професор Слободяник М.С.;

Професор кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор хім. наук В.І. Максін.

Відповідальний за випуск: д. х. н., професор Копілевич В. А.

Зав. видавничим відділом Груць К.Ю.

Підписано до друку 08. 12. 08

Ум. друк. арк. 2,5

Наклад 200 пр.

Формат 60x84 1/16

Обл. друк. арк. 2,1

Зам. № 2337

ТОВ «ПОЛІГРАФ»

Для отримання рекомендацій та додаткової інформації звертатись на кафедру аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води НАУ, тел/факс (044)5278050, *natural_nni_director@twin.nauu.ua*.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. Теоретичні положення мікроелементного живлення.....	6
1.1 Мікроелементи як біологічні регулятори.....	6
1.2 Координований вплив мікроелементів.....	8
1.3 Фізіологічна дія мікроелементів.....	9
1.4 Хімічні форми мікродобрів.....	11
2. Методи синтезу нових комплексних сполук, що містять аміачний азот, фосфати та мікроелементи (мідь, цинк, кобальт, нікель).....	14
3. Приклади препаративних методик синтезу.....	19
4. Біологічна активність нових композицій.....	24
Список використаної літератури.....	33

ВСТУП

Значна частина населення Землі страждає захворюваннями, пов'язаними із значним дефіцитом життєво важливих мікроелементів. Наприклад, недостачу заліза та селену відчувають до 1 млрд. людей, хрому – до 3, міді – від 3,6 до 3,8, цинку — до 4,5 млрд. чоловік. Відновлення їх балансу може виявитися тим «маленьким ключиком, що може відкрити велику скриню», де зберігаються рецепти від багатьох проблем із здоров'ям, що в кінцевому підсумку приведе до покращення якості та продовженню тривалості життя при збереженні інтелектуальних властивостей. Зрозуміло, що дефіцит мікроелементів пояснюється незбалансованістю раціону харчування людей, а, отже, є прямим наслідком їх дефіциту у живленні сільськогосподарських рослин та тварин. З іншої сторони, врожайність продукції рослинництва та продуктивність сільськогосподарських тварин також лімітується мікроелементним раціоном.

Наразі багато виробників продукції рослинництва та плодоовочівництва відчули необхідність в організації більш повноцінного (комплексного) живлення сільськогосподарських культур для збільшення врожайності, так як межа зростання за рахунок оптимізації внесення NPK практично досягла максимуму. Аналогічні проблеми турбують і виробників тваринницької продукції, де роль мікроелементів в збалансованому харчуванні тварин є основою інтенсивних технологій їх вирощування.

На багатьох полях України органічні добрива не вносилися вже давно внаслідок падіння обсягів тваринництва, а з мінеральних добрив (і то далеко не завжди) вносяться лише азот, фосфор та калій. Помічено, що коли рослини починають проявляти ознаки мікроелементного голодування, тобто недостачі елемента, якого потрібно всього кілька грамів на гектар, зводить нанівець всі напрацювання та інвестиції фермера чи агронома.

Недостача мікроелементів призводить не тільки до зниження врожаю, викликає ряд захворювань у рослин та тварин, а подекуди і їх загибель, але й знижує якість продуктів харчування людини та тварин. Медичними дослідженнями встановлено, зокрема, що ряд захворювань людей пов'язані з недостатнім вмістом у продуктах харчування заліза, цинку, міді, кобальту, молібдену, йоду тощо. Мікроелементи являються активними центрами ферментів, які оптимізують обмін речовин рослинних та тваринних організмів. Тому проблема забезпечення рослин та тварин мікроелементами має загально-біологічне значення.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТНОГО ЖИВЛЕННЯ

1.1 Мікроелементи як біологічні регулятори

Залізо, цинк, молібден, селен, мідь, кобальт – ці та десятки інших хімічних елементів присутні в живій речовині у мінімальних кількостях – в межах 10^{-3} - 10^{-12} %. Однак їх вплив на обмінні та інші процеси надзвичайно значний. Відомо, що як надлишок, так і недостача їх в органах та тканинах призводить до патологій.

За висловом відомого патолога та фізіолога академіка АМН СРСР Олександра Авцина (1908-1993), «...мікроелементи – скоріш за все, не випадкові інгредієнти тканин та рідин організмів, а компоненти закономірно існуючої дуже древньої та складної фізіологічної системи, що приймає участь у регулюванні життєвих функцій на всіх стадіях розвитку». В органах та тканинах рослинних та тваринних організмів мікроелементи розподіляються дуже нерівномірно. Елементи, що відносяться до життєво необхідних або есенціальних (залізо, йод, цинк, кобальт, хром, молібден, нікель, селен, манган, фтор, силіцій та ін.) знаходяться у значно більших концентраціях, інколи на кілька порядків, ніж токсичні (кадмій, миш'як, меркурій, барій, бор, свинець тощо). Їх вплив пов'язаний не тільки з кількісним фактором, але значною мірою з формою елементу: координаційно зв'язаною чи йонною.

Слід нагадати, що життя клітини визначають протеїни (білки), тоді як нуклеїнові кислоти програмують тільки план її активності. На перетворення білкових молекул впливають різні фактори: надходження кисню, перенесений стрес, освітлення тощо. Живий організм весь час намагається таким чином реагувати на зміну навколишнього середовища, щоб зберегти фізіологічну рівновагу – гомеостаз. Зовнішні умови, навпаки, намагаються його порушити. Підтримання гомеостазу пов'язане із синтезом, перетворенням та розкладом білків, а реальну можливість протікання таких процесів, їх напрям та швидкість визначають йони металів.

Доведеною є їх визначальна роль в процесах росту, диференціювання, репарації та регенерації, апоптозу, некрозу, виживання клітин, а також в патогенезі хронічних запальних та дегенеративних захворювань тварин та людини.

Наприклад, найважливіші залізовмісні білки – це гемопропротеїни (гемоглобін, міоглобін, цитохроми тощо). Ферментів, що містять цинк, налічується більше 200; він входить до структури гормону тимуліну, приймає участь у структуруванні інсуліну. Ось чому цинк

називають ще головним неорганічним гормоном. Мідь - кофермент (сполука небілкової природи, що входить до складу деяких ферментів) дофамін- β -гідроксилази, без якої не відбувається синтез нейромедіаторів. Кобальт – ключовий компонент коферменту вітаміну В₁₂. Нікель виявлений у складі гідролітичних ферментів людини та ссавців у вигляді комплексних сполук з гістаміном та альбумінами.

Основними факторами, що визначають розвиток сільськогосподарських культур, є сонячне світло, тепло, повітря, вода та поживні речовини. Тільки при сприятливому поєднанні цих факторів можна досягти максимальної продуктивності рослин. Сільськогосподарські культури одержують необхідні для свого розвитку біогенні елементи живлення через коріння та листя. При кореневому живленні рослини поглинають із ґрунтового розчину численні мікроелементи, біля 70 із них виявлено в рослинах.

Отже, роль мікроелементів у живленні рослин та тварин багатогранна. Зокрема, Cu, Mo, Mn, Co, Zn, B та інші елементи підвищують активність ряду ферментів та ферментних систем у рослинному організмі та покращують використання рослинами поживних речовин із ґрунту та добрив. Тому, згідно закону агрохімії, мікроелементи не можна замінити іншими речовинами, а їх недостачу обов'язково потрібно поповнити. Тільки в такому випадку можна одержати доброякісну сільськогосподарську продукцію, що містить оптимальну кількість для даного сорту чи породи тварин цукрів, амінокислот, білків, вітамінів.

Відомо, що мікроелементи здатні прискорювати розвиток рослин та прискорювати дозрівання насіння. Вони підвищують стійкість рослин до несприятливих умов зовнішнього середовища (недостача вологи у ґрунті, підвищення чи зниження температури). Крім того, вони захищають рослини від ряду бактеріальних та грибкових захворювань (бактеріоз льону, гниль серцевини буряку, сіра плямистість злаків тощо), але, на відміну від дії отрутохімікатів, відбувається це за рахунок підвищення імунітету рослин.

Більшість агрохімічних препаратів та композицій, які детермінуються як такі, що містять мікроелементи, являють собою тверді або рідкі суміші простих солей (сульфатів, хлоридів тощо), або комплексонатів металів. Виробники у більшості випадків не вказують споживачеві та, напевне, і не знають, як буде поводити себе та чи інша композиція при змішуванні з добривами основного мінерального живлення, що містять NPK. Невідомою у більшості випадків є поведінка мікроелементних композицій у ґрунтових розчинах з різною величиною рН та йонною силою.

Тому розробка ефективних композицій, що одночасно містять мікроелементи, азотисті та фосфорні компоненти, які не дають антагоністичних ефектів, є нагальною теоретичною та практичною проблемою для сучасної науки.

1.2 Координований вплив мікроелементів

Виступаючи у якості так званого «центрального атома» - ядра біологічно активної молекули, більшість мікроелементів утворюють біокомплекси тільки *in vivo* – в живому організмі. Проте скоротити та прискорити шлях їх синтезу можна, вводячи в живі організми своєрідні «заготовки» біокомплексів, що містять основні структури, що далі будуть використані живою матерією для синтезу білків – амонійний азот та фосфат чи поліфосфат-йон.

Крім того, в природі розповсюджені координований вплив (взаємозв'язки) мікроелементів, коли дія одного з них підсилюється або, навпаки, пригнічується у присутності іншого. Схема найбільш відомих ланцюжків наведена на рис. 1.

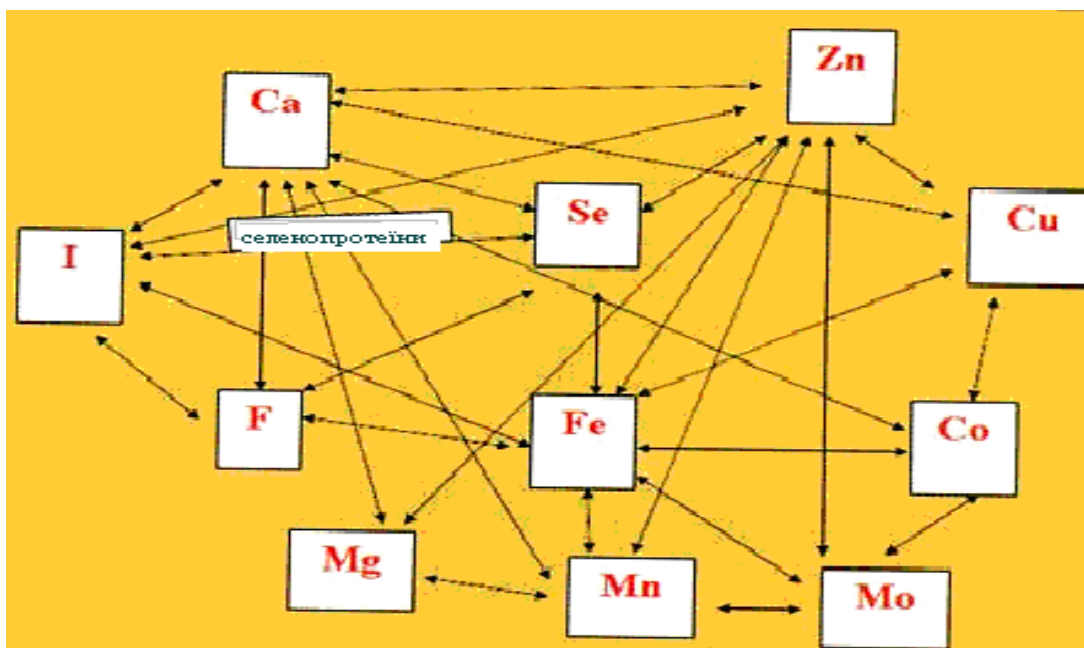


Рис. 1. Схема синергічних та антагоністичних взаємозв'язків мікроелементів

Існують їх пари та тріади, що здійснюють синергічну (погоджено діючі) або антагоністичні види впливу на різноманітні фізіологічні та патологічні показники. Наприклад, це пари: залізо-марганець, залізо-цинк, кобальт-мідь, мідь-цинк, марганець-магній та

тріади: йод-кальцій-фосфатний залишок, молібден-мідь-сульфатний залишок, мідь-цинк-амонійна форма азоту тощо.

Виходячи з вказаних вище факторів взаємовпливу, можна передбачити ефективність дії сполук, де одночасно представлені пари та тріади синергістів:

Co-Cu	Co-Cu-NH₃	Co-Cu -PO₄ (P₂O₇)
Cu-Zn	Cu-Zn-NH₃	Cu-Zn - PO₄ (P₂O₇)
Co-Ni	Co-Ni-NH₃	Co-Ni - PO₄ (P₂O₇)
Co-Zn	Co-Zn-NH₃	Co-Zn - PO₄ (P₂O₇)
Cu-Zn	Cu-Zn-NH₃	Cu-Zn - PO₄ (P₂O₇)
Cu-Ni	Cu-Ni-NH₃	Cu-Ni - PO₄ (P₂O₇)

Отже, хімічні сполуки, що поєднують в одній молекулі йони металів-мікроелементів, фосфатні аніони та азотисті компоненти, відносяться до класу біологічно активних речовин (БАР), які сприяють росту і розвитку рослин та тварин. Синтез і застосування таких сполук є запорукою підвищення врожайності рослин і продуктивності тварин і тому є актуальними. Однак їх пошук та способи одержання відносяться до проблемних питань науки і вимагають постановки спеціальних хімічних і біологічних експериментів. Такого типу наукові дослідження відносяться до фундаментальних, що мають прикладну цінність.

1.3 Фізіологічна дія мікроелементів

Узагальнення даних літератури щодо функцій, які виконують мікроелементи в живих організмах та особливості взаємодії їх сполук з компонентами ґрунтового розчину та ґрунтового оточення, наведені в табл. 1. Науково обґрунтоване застосування мікроелементів в сільськогосподарському виробництві базується не тільки на потребі в них тієї чи іншої культури, але в більшій мірі на їх вмісті у ґрунті та для тварин – у кормах. Встановлено, що вміст мікроелементів

Таблиця 1– Фізіологічна значимість мікроелементів

Елемент	Функції в рослинах	Поведінка в ґрунтах за різних умов	Симптоми дефіциту та його наслідки	Культури, схильні до дефіциту
1	2	3	4	5
Zn	<p>1. Каталізатор в багатьох ферментних системах.</p> <p>2. У складі ферментів приймає участь в метаболізмі крохмалю та азоту.</p> <p>3. Контролює синтез амінокислоти триптофану (попередника ауксину, регулятора росту).</p>	<p>1. У багатьох випадках більша частина розчинного Zn знаходиться у вигляді органічних сполук.</p> <p>2. Підвищення рН знижує засвоєння цинку.</p> <p>3. Симптоми дефіциту проявляються у низинах, а також можуть розвиватися на ґрунтах з надлишком фосфору.</p>	<p>В більшості випадків – короткі міжвузлові проміжки та хлоротичні області на старих листках, дрібні жовті точки, а на траві – жовті хлорозні міжжилкові смуги.</p>	<p>Кукурудза, хміль, квасоля, льон, зелені овочі, цитрусові, виноград, яблуні та груші.</p>

1	2	3	4	5
Сu	<p>1. В основному в складі білків в зелених клітинах відповідає за зв'язування сонячної енергії.</p> <p>2. Наряду з міддю, активує фермент, що попереджує руйнування клітин рослин.</p> <p>3. Приймає участь у процесі метаболізму білків та вуглеводів.</p>	<p>1. Засвоюється рослинами із органічних сполук ґрунту.</p> <p>2. Засвоювання зменшується при підвищенні рН внаслідок сорбції частинками ґрунту.</p> <p>3. Симптоми дефіциту часто проявляються у вапнякових та вилугуваних піщаних ґрунтах, у ґрунтах з високим вмістом органічних речовин або глини.</p>	<p>Хлороз та скручування листків внаслідок відмирання кінчиків. Ослаблена зав'язь у злаків – зменшення врожайності при відсутності очевидних ознак дефіциту. Зменшення вивільнення пилкових зерен, що призводить до меншого запилення квітів та зниження врожайності. Викликає «провисання» гілок крони дерев та вилягання злаків.</p>	<p>Злаки, цитрусові, яблуні, груші, зелені овочі, рис, люцерна.</p>
Со	<p>1. Компонент вітаміну В₁₂, необхідного для фіксації азоту бобовими рослинами та тваринам</p>	<p>Рівень Со низький в сильно лужних, кислих вулканічних, вапнякових та торф'яних ґрунтах.</p>	<p>Слабкий ріст може бути виправлений застосуванням амонійного або нітратного азоту. Недостатній рівень кобальту на пасовищах призводить до хвороб худоби.</p>	<p>Квасоля, горох, конюшина, люцерна.</p>

визначає їх вміст в рослинах, впливаючи на якість врожаю. Тому основою для розробки заходів з виробництва та використання мікродобрив повинні бути дані щодо вмісту мікроелементів у ґрунтах, їх географічна поширеність та розподіл по ґрунтовому профілю.

Біологічна роль, симптоматика дефіциту чи надлишку нікелю до кінця не з'ясовані, проте вважаються близькими до таких для кобальту внаслідок близькості їх хімічних властивостей.

В табл. 2 наведені дані щодо симптоматики та патологій, зумовлених мікроелементозами та дефіцитом макроелементів у сільськогосподарських тварин.

Таким чином, мікроелементи життєво необхідні для рослин та тварин. Вони є активними центрами ферментів, які покращують обмін речовин в рослинах, підвищують інтенсивність фотосинтезу і помітно впливають на процеси синтезу хлорофілу. До перспективних фосфорних добрив відносяться поліфосфатні (продовженої дії), які переважають за ефективністю ортофосфатні.

1.4 Хімічні форми мікродобрив

В сільському господарстві України мікродобрива традиційно використовувалися у вигляді неорганічних солей окремих металів та відходів виробництва (в основному кольорової металургії).

Проте в переважній кількості ґрунтів України спостерігається дефіцит не одного, а кількох мікроелементів. Змішування ж окремих солей для застосування у якості мікроелементних композицій пов'язано з рядом проблем, так як йони деяких металів при цьому можуть проявляти антагонізм та переходити у малорозчинний стан.

Встановлено, що мікроелементи у вигляді неорганічних сполук задовільно працюють тільки на кислих ґрунтах. Якщо ж реакція ґрунтового розчину близька до нейтральної, їх ефективність знижується у десятки разів.

На нейтральних, слабколужних та карбонатних ґрунтах прості неорганічні солі не дозволяють утримати йони металів–мікроелементів у водорозчинній формі і їх ефективність наближається до нуля.

Логічно допустити, що виходом в даній ситуації може бути застосування комплексних сполук з достатньо сильними лігандами, бажано багатодентатними, що є стійкими при коливаннях рН і могли утримувати катіони металів у розчинному стані.

Такий варіант був реалізований у вигляді комплексонатів металів–мікроелементів, зокрема з традиційними хелатуючими

Таблиця 2 - Дефіцит мінеральних елементів для сільськогосподарських тварин

Патологія	Макроелементи				Мікроелементи						
	Ca	P	Na	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	I	Co	Se
Затримка росту і розвитку	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Порушення у розмноженні		x					x	x	x		x
Послаблення імунітету					x	x		x		x	x
Деформація кісток та зубів	x	x					x	x			
Зміни шкіряного покриву, поганий розвиток волосяного покриву або оперення	x	x					x	x			
Порушення м'язової системи										x	x
Анемії					x	x	x			x	
Пасовищна тетанія				x							
Тварини, що залежалися після пологів	x										
Зоб											x

агентами – комплексонами I, II, III та іншими різновидами імінооцтової, амінооцтової кислот. Особливо вдалим було застосування таких сполук для мікроелементних композицій для крапельного поливу при вирощуванні культур як в закритому, так і на відкритому ґрунті. Справа у тому, що при стерилізації оборотного поживного розчину ультрафіолетом чи при дії високої температури незакомплексовані катіони переходили у водонерозчинні сполуки. Склад оборотного розчину змінювався, потребував очищення від осадів, як забивали отвори капілярів.

Донедавна такі мікродобрива в Україні були мало поширеними та практично не вироблялися. Аграрний ринок заповнився продукцією – мікроелементними композиціями, що містять хелатуючі агенти, виробництва Голландії, Ізраїлю, Фінляндії та ін. Слід відмітити, що піонерами у використанні комплексонатів слід вважати вчених саме української агрохімічної школи. Ще на початку шести десятих років минулого сторіччя академік П.А.Власюк висловив думку про виробництво комплексонатів металів, які утворюють міцні, але розчинні у воді сполуки мікроелементів. Вчений вважав, що застосування цих речовин дозволить збільшити рухливість і мікроелементів самого ґрунту. За його висловом, «...комплексони є добривами майбутнього».

Видатний внесок в дослідження та практичне застосування комплексонів та комплексонатів металів внесла школа ВНДІ ІРЕА (Інститут хімічних реактивів, м. Москва) під керівництвом проф. Дятлової Н.М. Роботи з дослідження комплексонатів металів у сільському господарстві України за завданням Мінхімпрому СРСР проводилися у Дніпропетровському відділенні ВНДІ ІРЕА (ДООІРЕА) з 1980 р. Перші партії різних композицій мікродобрив на основі комплексонатів металів були виготовлені в Україні в 1983 р. і ДООІРЕА, а потім – науково-дослідним центром "РЕАКОМ" (м. Дніпропетровськ).

В результаті тривалих досліджень (більше 15 років) вказаних організацій з Інститутом кукурудзи УААН (м. Дніпропетровськ), Інститутом захисту рослин (м. Мінськ) та рядом сільськогосподарських підприємств було створено перше покоління мікродобрив «МІКОМ», що продемонструвало свою ефективність. На даний час випускається ряд модифікацій вказаних мікроелементних складів, де змінюється концентрація та йон металу.

Проте, при всіх позитивних сторонах комплексонатних мікродобрив, слід відмітити і ряд їх недоліків, основним з яких є неможливість регулювання поступового надходження мікроелементу

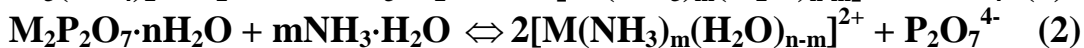
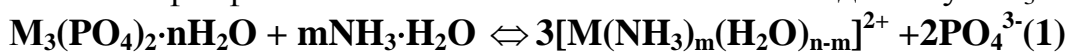
до рослини. В результаті вказаного недоліку не виключається необхідність повторного внесення мікродобрив, особливо при їх використанні у позакореновому варіанті живлення. Крім того, обмежувачим є і економічний фактор. Комплекси є достатньо дорогими препаратами, тому вартість комплексонатних мікродобрив достатньо відчутно перевищує вартість мікродобрив з простих неорганічних солей.

Слід відмітити, що принципово нових рішень у цьому напрямку на даний час не виявлено. В основному виробники вказаних композицій випускають близькі за своїм складом комплексонатні мікродобрива під різними торговими марками, варіюючи вміст мікроелементів та їх набір.

2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ НОВИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ АМІАЧНИЙ АЗОТ, ФОСФАТИ ТА МІКРОЕЛЕМЕНТИ (МІДЬ, ЦИНК, КОБАЛЬТ, НІКЕЛЬ)

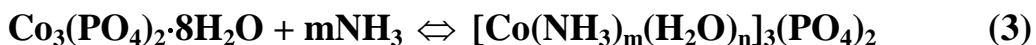
У межах виконання науково-дослідної роботи співробітниками кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води НАУ було синтезовано та захищено патентами на винахід України більше 100 нових речовин, побудованих по принципу біокоординованих структур, що включають метали-мікроелементи мідь, цинк, кобальт та нікель, аміак та фосфатну або дифосфату групу у рівних поєднаннях. Ми встановили також біологічну активність таких сполук у якості мікроелементних композицій для вирощування сільськогосподарських культур та мікроелементних добавок до кормів тварин за рахунок відновлення балансу мікроелементів та метал-лігандного гомеостазу.

При одержанні амікатів металів з аніонами PO_4^{3-} чи $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на основі гідратованих моно- чи дифосфатів металів, які мають низьку розчинність солей $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у воді, то спочатку розчиняли їх у надлишку аміаку. Однак при цьому в подальшому виникає зворотна задача – створення умов для кристалізації з розчинів аміачних фосфатів металів за наявності значного надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Тому потрібно враховувати сильні лігандні властивості моно- чи дифосфатного аніону у водно-аміачних розчинах, а також порядок зливання реагентів.

Гетерогенні реакції одержання амікатів, що містять кобальт Co, базуються на взаємодії твердих солей або їхніх розчинів з газоподібним аміаком:



Непридатність методів гомогенного синтезу пояснюється тим, що у аміачному розчині відбувається швидке окислення сполук кобальту Co^{2+} до Co^{3+} та утворення гідроксиду останнього.

Спосіб насичення твердих солей газоподібним аміаком з метою одержання аміакатів має ряд переваг перед гомогенними способами: технологічна простота реалізації, мала ймовірність утворення небажаних домішок, досягнення максимально можливого насичення координаційної сфери катіону аміаком при використанні безводних солей в якості вихідних реагентів. До недоліків можна віднести тривалість процесу гетерогенної взаємодії, гідроліз складних аніонів, а також нестійкість одержаних таким чином сполук на повітрі.

За схемами 1 та 2 нами визначені оптимальні умови взаємодії трьозаміщених фосфатів міді (II), цинку, кобальту (II) та нікелю з водним розчином аміаку та встановлено, що для висолювання твердих акваамінофосфатів двовалентних перехідних металів із водно-аміачного розчину непридатні традиційні реагенти, як фосфати амонію, калію та натрію, а осадки цільових продуктів в цій системі одержані лише при використанні органічних протонних (спирти) та апротонних (кетони і хлороформ) розчинників. Тривалість процесу осадження фосфатів аквааміноцинку та міді із водно-аміачного розчину залежить від природи висолюючого агенту і помітно скорочується відповідно до ряду органічних розчинників:

метанол < етанол \approx диметилкетон < метилетилкетон < пропанол.

Результати виконаних експериментів свідчать, що із водно-аміачних розчинів, одержаних на основі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 18-22%-го $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, можна кількісно осадити етанолом, метанолом або диметилкетонем, взятими у достатній дозі, комплексні сполуки типу: $[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2] \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$.

Для одержання акваамінофосфатів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} стехіометричного складу найбільш придатним виявився спосіб тривалої взаємодії середніх фосфатів перехідних двовалентних металів з NH_3 в статичних умовах. При цьому для процесу амонізації $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ встановлені такі особливості: через 40-48 годин від початку амонізації твердий фосфат міді “розпливається” з утворенням в’язкої темно-синьої маси, із якої приблизно через 300 годин починає формуватися кристалічна фаза складу $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Цей продукт поступово вивірюється при зберіганні до стабільного стану $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який ідентичний до акваамінофосфату міді, виділеного із розчину дією органічних розчинників. При амонізації

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ утворення рідкої фази не спостерігається, а стабільні кінцеві продукти синтезу мають такий бруто-склад: $Co_3(PO_4)_2 \cdot 5NH_3 \cdot 9H_2O$ та $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$. Розроблений також спосіб одержання продуктів аналогічного складу шляхом упарювання та одночасної амонізації насиченого водно-аміачного розчину середніх фосфатів міді та цинку. Встановлено, що при підвищенні температури процесу з 55 до 90⁰С кінцевий стабільний продукт утворюється, минаючи довготривалу стадію вивітрювання надлишку NH_3 .

На підставі узагальнення наукових результатів виконаних досліджень сформульовані загальні принципи керованого синтезу гідратованих індивідуальних фосфатів двовалентних перехідних металів з різним ступенем протонізації аніону та обґрунтовані раціональні напрямки одержання на їх основі більш складних сполук з амонійною та аміачною формою азоту. Це сьогодні дає змогу не лише оптимізувати процеси одержання хімічних реактивів, а й прогнозувати утворення сполук певного складу в таких багатотоннажних технологіях, як виробництво азотно-фосфорних добрив з мікроелементами, та розробляти шляхи одержання нових видів мікродобрив.

В цілому, асортимент синтезованих сполук представлений наступним набором сполук (табл. 3).

Таблиця 3. Асортимент синтезованих композицій

Аніон	Метал-мікроелемент, зв'язаний з аміачним лігандом $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$				Приклад відповідної хімічної формули сполуки	№ патенту
	Cu	Zn	Co	Ni		
1	2	3	4	5	6	7
PO_4^{3-}	+				$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1640107 (СРСР)
PO_4^{3-}		+			$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	123583 (СРСР)
PO_4^{3-}			+		$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2032615 (РФ), 6825 (Україна)
PO_4^{3-}				+	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	18045
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+				$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (2,5-3)\text{H}_2\text{O}$	62782
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		+			$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	76191
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			+		$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77631
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$				+	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6383
PO_4^{3-}	+	+			$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	18822
PO_4^{3-}		+	+		$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24010

1	2	3	4	5	6	7
PO_4^{3-}			+	+	$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$	80650
PO_4^{3-}		+	+	+	$\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$	
PO_4^{3-}		+		+	$\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (де $x=0,5-2,5$, $n=1,6-3,5$, $m=2,7-7,8$)	18821
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+	+			$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ (де $x=1,5-1,0$)	
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			+	+	$\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (де $x=1-3$, $n=2-6$, $m=8-10$)	81592
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+		+		$\text{CoCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+			+	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{1,8}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+	+		+	$\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{1,2}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+				$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_1 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$	19606
PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$				+	$\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_1 \cdot 6,8\text{NH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	19603
PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		+			$\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_1 \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$	19605
PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	+	+			$\text{Zn}_x\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $x = 1,77-3,0$, $y = 2,0-2,69$, $z = 1,33-2,0$, $m = 4,0-5,0$, $n = 4,7-5,6$	82017
PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		+		+	$\text{NiZn}_4(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,50} \cdot 5,4\text{NH}_3 \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$	18900

3. ПРИКЛАДИ ПРЕПАРАТИВНИХ МЕТОДИК СИНТЕЗУ

Як вихідні речовини використовували гідратовані та безводні моно фосфати та дифосфати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , які відносяться до сполук з малою розчинністю у воді та органічних розчинниках. Найвища швидкість розчинення дифосфатів у концентрованому розчині аміаку, від чого залежить ступінь гідролізу дифосфат-аніону, досягається при використанні у якості вихідних речовин синтезу гідратованих дифосфатів $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (4-6)\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} які повністю розчинялися протягом 5-15 хвилин при дозі аміаку 100-200% від стехіометричної для утворення тетраамікатів. Тому для синтезу в подальшому використовували гідратовані дифосфати відповідних металів, 22–25 % водний розчин аміаку та органічні агенти для висолювання цільових продуктів. Процес висолювання відбувається при додаванні аміачних розчинів гідратованих фосфатів до полярних органічних розчинників при їх об'ємному співвідношенню 1 : (2÷5), в результаті чого утворювалась рідка донна фаза, яку відділяли декантацією і сушили на повітрі до постійної маси.

Одержання акваамінодифосфату міді

Вихідні реагенти: твердий $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 23-25 % розчин аміаку.

Умови: розчинення $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ протягом 10-15 хв. Для виділення фази аміачного дифосфату міді з розчину необхідними умовами є використання як висолюючого агента ацетону та формування донної фази продукту при вливанні аміачного розчину дифосфату міді до висолюючого агента. Використання інших органічних розчинників у якості висолюючого агента суттєво сповільнює процес утворення донної фази та її відповідність індивідуальній сполуці.

Препаративна методика одержання акваамінодифосфату міді (II): 2 г $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 12,6 мл 23%-го водного аміаку. Одержаний розчин вливають в 40 мл ацетону. Донну фазу насиченого синього кольору, яка при цьому утворюється, відділяють декантацією від маточного розчину і сушать на повітрі до постійної маси при кімнатній температурі. В результаті одержують полідисперсний порошок синього кольору, який містить, % (мас.): CuO 40,1; P_2O_5 35,7; NH_3 13,2; H_2O 11,0. З молекулярною формулою $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (2,5-3)\text{H}_2\text{O}$.

Одержання акваамінодифосфату цинку

Вихідні реагенти: твердий $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, 22-25 % розчин аміаку.

Умови: для мінімізації гідролітичної деструкції дифосфатного аніону на стадії розчинення дифосфату цинку у водному аміаку використовували:

- концентрований водний розчин аміаку у кількості 200% від стехіометричної дози для розчинення дифосфату цинку і утворення розчинного аміакату дифосфату цинку;

- як вихідну сполуку гідратований дифосфат цинку складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

За цих умов тривалість стадії повного розчинення дифосфату цинку у водному аміаку мінімальна і не перевищує 0,08 години, тобто ≈ 5 хв.

Встановлено, що для виділення донної фази аміачного дифосфату більш ефективним є вливання аміачного розчину дифосфату цинку в розчин висолюючого агента, а не навпаки. Оптимальна кількість висолюючого агента, за якої склад донної фази наближається до індивідуального акваамінодифосфату цинку брутто-формули $Zn_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2,0H_2O$, складає 1-2 об'ємні частини тетрагідрофурану на 1 об'ємну частину аміачного розчину дифосфату цинку.

Препаративна методика одержання акваамінодифосфату цинку: 6 г $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ (41,2% ZnO) розчиняють в 62 мл 23%-го розчину аміаку. Одержаний розчин вливають в тетрагідрофуран (70 мл). При цьому утворюється донна фаза, яку далі відділяють від маточного розчину і витримують при 15-25 °С до повного тверднення на повітрі (до постійної маси). В результаті одержують полідисперсний білий порошок, який містить, % (мас.): ZnO - 40,49; P_2O_5 - 36,31; NH_3 - 13,85; H_2O - 9,23. Складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2H_2O$. При цьому склад аніонних компонентів наступний (P_2O_5 у % відн.): $P_2O_7^{4-}$ - 92,40; PO_4^{3-} - 7,60.

Спосіб одержання акваамінодифосфату нікелю

Вихідні реагенти: $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$, 23-25 % розчин аміаку.

Умови: для мінімізації гідролітичної деструкції дифосфатного аніону на стадії розчинення дифосфату нікелю у водному аміаку та виділення аміакату із розчину встановлено наступне:

- 110-180 % стехіометричної дози аміаку для розчинення дифосфату нікелю і утворення йонів гексааміонікелю(II);
- використання у якості висолюючого агента ацетону;
- вливання аміачного розчину дифосфату нікелю у розчин ацетону.

За цих умов тривалість стадії повного розчинення дифосфату нікелю у водному аміаку мінімальна і не перевищує 4–6 хв.

Препаративна методика одержання акваамінодифосфату нікелю(II): в 10,3 мл 23-25% водного аміаку повністю розчиняють 1 г кристалічного $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37,0% NiO). Одержаний розчин вливають в 25 мл ацетону. Донну фазу у вигляді маслянистої рідини синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують при температурі $15 \div 25$ °C 24 год. до повного її тверднення. Висушують осад на повітрі до постійної маси. В результаті одержують полідисперсний порошок зеленого кольору, який містить, % (мас.): NiO - 33,41; P_2O_5 - 31,16; NH_3 - 11,70; H_2O - 24,30. Аніонний склад продукту становить, % P_2O_5 (відн.): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 95,5; PO_4^{3-} - 4,5. Брутто-формула речовини $2\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула сполуки $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Аніонний склад продукту становить (P_2O_5 у % відн.): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 95,5; PO_4^{3-} - 4,5.

Спосіб одержання акваамінодифосфату кобальту

Вихідні реагенти: $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, газоподібний аміак.

Препаративна методика одержання акваамінодифосфату кобальту(II): Наважку $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,0 мас. ч.) поміщають на чашці Петрі ($d = 95$ мм) тонким шаром 1-3 мм в ексікатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH_4Cl і KOH в масовому співвідношенні 1:1. Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 96 годин при $15-25$ °C. Далі чашку витягують з ексікатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину фіолетового кольору, яка містить, % (мас.): CoO - 32,95, P_2O_5 - 31,01, NH_3 - 13,26, H_2O - 22,69. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P_2O_5): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 93,8; PO_4^{3-} - 6,2 (вихідний дифосфат містить PO_4^{3-} - 3,4%). Брутто-формула речовини $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$.

Способи одержання подвійних акваамінодифосфатів кобальту(II) - міді(II) складу $\text{CoCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 3-4$, та кобальту(II) – нікелю(II) складу $\text{CoNiP}_2\text{O}_7 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ одержали шляхом насичення суміші гідратованих дифосфатів міді(II), нікелю(II) з кобальтом(II) загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (5-6)\text{H}_2\text{O}$ газоподібним аміаком при $15-25$ °C.

Препаративна методика одержання подвійних акваамінодифосфатів на основі дифосфату кобальту(II): Наважки дрібнодисперсних дифосфатів міді(II), нікелю(II) з кобальтом(II), взятих у співвідношенні за мольним вмістом іонів металів 1,0 : 1,0 або 1,5 : 0,5, змішують та поміщають тонким шаром у чашку Петрі, яку протягом $24 \div 36$ годин витримують в атмосфері газоподібного

аміаку в герметичній камері до повного переходу твердої фази у рідкий стан. Далі чашку видаляють з аміачної атмосфери і одержаний продукт витримують при 15÷25 °С на повітрі до постійної маси. Одержують полідисперсні речовини синьо-фіолетового та сірого кольорів складу $\text{CoCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoNiP}_2\text{O}_7 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Препаративна методика одержання подвійного акваамінодифосфату нікелю(II) – міді(II): В якості вихідних реагентів використовують гідратовані дифосфати нікелю і міді загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5 \div 6\text{H}_2\text{O}$ (де Me – Ni, Cu), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон. Наважки дифосфатів нікелю та міді, взятих виходячи із заданого мольного співвідношення Ni : Cu в цільовому продукті, повністю розчиняють у концентрованому водному аміаку, кількість якого, як встановлено нами [159, 160], відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної для утворення йонів тетраамінікелю та тетраамініміді. Одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів міді та нікелю, де формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливають і донну фазу витримують на повітрі при 15÷25 °С до повного її тверднення та досягнення постійної маси. Одержують дисперсну речовину синього кольору, брутто-формули $(2-x)\text{NiO} \cdot x\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (2 \div 5)\text{H}_2\text{O}$, де $x=1,2-1,9$. Склад одержаних продуктів наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Склад подвійних гідратованих аміачних дифосфатів нікелю-міді

№ п/п	Мольне співвідношення Ni : Cu у вихідній суміші	Аніонний склад, % P_2O_5 (відн.)		Склад продуктів
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	
1	0,1 : 1,9	6,5	93,5	$\text{Ni}_{0,10}\text{Cu}_{1,90}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
2	0,2 : 1,8	6,1	93,9	$\text{Ni}_{0,20}\text{Cu}_{1,80}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
3	0,5 : 1,5	6,0	94,0	$\text{Ni}_{0,45}\text{Cu}_{1,55}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Препаративна методика одержання подвійних акваамінодифосфатів нікелю(II)-цинку: В якості вихідних реагентів використовують гідратовані дифосфати нікелю і цинку загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5 \div 6\text{H}_2\text{O}$ (де Me – Ni, Zn), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон. Наважки дифосфатів нікелю та цинку, взятих виходячи із заданого мольного співвідношення Ni : Zn в цільовому продукті, повністю розчиняють у концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів нікелю. При

цьому формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливають і донну фазу витримують на повітрі при 15÷25 °С до повного тверднення та досягнення постійної маси. Одержують дисперсну речовину зеленого кольору, брутто-формули $Ni_{(2-x)}Zn_xP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot (2 \div 5)H_2O$, де $x=0,3-1,7$.

Встановлено, що у твердому подвійному аквамінодифосфаті міді(II)-цинку також можна регулювати співвідношення вмісту $Cu : Zn$ в широких межах від 1,80 : 0,2 до 0,5 : 1,5 моль:моль. Для цього в якості вихідних реагентів використовували гідратовані дифосфати міді і цинку загальної формули $Me_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ (де $Me - Cu, Zn$), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон.

Препаративна методика одержання подвійних аквамінодифосфатів міді(II)-цинку: Наважки дифосфатів міді та цинку беруть відповідно мольним часткам металів в суміші від 0,1 до 0,9, виходячи із заданого мольного співвідношення $Cu : Zn$ в цільовому продукті. Суміш дифосфатів повністю розчиняють у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає його дозі 120% від стехіометрично необхідної для утворення іонів тетраамінміді та тетраамінцинку. Одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів міді та цинку. При цьому формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливають і донну фазу витримують на повітрі при 15÷25 °С до повного тверднення та досягнення постійної маси. Одержують полідисперсну речовину синього кольору. В таблиці 5 наведені умови і результати синтезів амінодифосфатів міді(II)-цинку.

Таблиця 5. Склад подвійних аквамінодифосфатів міді-цинку

Мольне співвідношення $Cu : Zn$ у вихідній суміші	Аніонний склад, % (відн.) P_2O_5		Склад продуктів
	PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	
1,8 : 0,2	7,0	93,0	$Cu_{1,8}Zn_{0,2}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$
1,5 : 0,5	7,0	93,0	$Cu_{1,5}Zn_{0,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$
1,0 : 1,0	8,2	91,8	$CuZnP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$
0,5 : 1,5	8,5	91,5	$Cu_{0,5}Zn_{1,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$

Препаративна методика одержання акваміноортофосфату цинку-міді(II): подвійні гідратовані аміачні монофосфати цинку – міді(II) отримували методом висолювання водно-аміачних розчинів органічним розчинником — ацетоном. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш монофосфатів міді(II) та цинку, в

заданому мольному співвідношенні, концентрований (23-25%) водний розчин аміаку. Синтез об'єктів дослідження проводили наступним чином. механічну суміш монофосфатів міді(II) та цинку із заданим мольним співвідношенням Cu:Zn розчиняли в концентрованому водному розчині аміаку. Потім водно-аміачний розчин вливали в ацетон і отримували донну фазу темно-синього кольору. Маточний розчин зливали, а отриману донну фазу висушували при кімнатній температурі до постійної маси. Умови синтезу та склад одержаних продуктів наведені в табл. 6.

Таблиця 6. Хімічний склад акваміномонофосфатів цинку-міді(II)

Мольне співвідношення ZnO:CuO у вихідній суміші	Хімічний склад продукту, % мас.					Склад продуктів
	ZnO	CuO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	
1,5:1,5	24,31	23,48	28,39	10,57	13,22	Zn _{1,49} Cu _{1,47} (PO ₄) ₂ ·3NH ₃ ·3,5H ₂ O
2,0:1,0	32,36	15,97	28,36	10,27	13,03	Zn _{1,99} Cu _{1,01} (PO ₄) ₂ ·3NH ₃ ·3,6H ₂ O
1,0:2,0	16,69	32,95	29,20	11,76	9,37	Zn _{1,0} Cu _{2,01} (PO ₄) ₂ ·3,4NH ₃ ·2,5H ₂ O
2,5:0,5	41,62	8,24	29,03	10,45	10,67	Zn _{2,50} Cu _{0,51} (PO ₄) ₂ ·3NH ₃ ·3H ₂ O
0,5:2,5	8,45	41,06	29,44	12,75	9,32	Zn _{0,5} Cu _{2,49} (PO ₄) ₂ ·3,6NH ₃ ·2,5H ₂ O

4. БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Синтезовані фосфати мікроелементів за своїм складом є типовими мікродобривами. Тому у вегетаційних та лабораторних дослідах вивчена біологічна дія індивідуальних та азотвмісних фосфатів міді, цинку і кобальту при збагаченні ними насіння рослин у порівнянні з сульфатами цих мікроелементів, що вважаються традиційними мікродобривами.

Встановлено, що амінофосфат цинку сприяє кращому проростанню насіння та розвитку рослин кукурудзи та люпину білого, тоді як амінофосфат міді та фосфат міді-амонію – інгібують розвиток останнього. Показано, що ефективність амінофосфату кобальту (II) в порівнянні з сульфатом проявляється у збільшенні схожості насіння гороху на 4-5%, енергії проростання на 5-6% та інтенсифікації росту рослин і накопиченні ними сухої речовини.

Використовуючи встановлені нами умови утворення амінофосфату міді (АМФ) у розчині, розроблена технологія приготування карбамідо-аміачної суміші (КАС) з добавкою сполук міді для позакореневого підживлення озимої пшениці при інтенсивній

технології її вирощування. Польовими дослідями та широкими виробничими випробуваннями встановлено, що внаслідок використання КАС з добавкою амінофосфату міді (0,01% Cu) рівень господарської рентабельності виробництва зерна зростає щонайменше в 5 разів у порівнянні з контролем (КАС) та з варіантом, де використовувався сульфат міді (0,1% Cu).

Ефективність застосування нових **мідь-цинквмісних** композицій для вирощування кукурудзи була показана у польовому досліді, який виконували в ННВЛ “Оцінки якості земель, добрив, продукції рослинництва”, проводили обробку 1т насіння кукурудзи відповідно 1,0, 1,5 та 2,0 кг даних сполук. Після обробки визначали енергію проростання і схожість, а також деякі біометричні показники пророщеного насіння. Енергію проростання та схожість насіння визначали згідно вимог ДСТУ 2240-93, ГОСТ 12038-84 та ГОСТ 12039-82.

Ґрунт дослідної ділянки: лучно-чорноземний карбонатний грубопилувато-легкосуглинковий на лесовидному суглинку. Орний шар його характеризується середнім вмістом гумусу (на контролі - 4,2%), реакція ґрунтового розчину – 7,8-8,1, забезпеченість рослин азотом та фосфором -середня, калієм - низька.

Вплив нових сполук координаційної природи, що містять мідь та цинк, вивчався при вирощуванні гібриду кукурудзи фірми PIONEER – PR39H32, який внесений до Реєстру сортів рослин України і рекомендований для вирощування в степовій та лісостеповій зоні. За морфобіологічними і апробаційними ознаками гібрид PR39H32 відноситься до ранньостиглої групи (ФАО 195). Гібрид PR39H32 стійкий до холоду, його вегетаційний період – 106-113 днів, дуже швидко розвивається на початкових стадіях розвитку; достатньо посухостійкий, добре реагує на високий агрофон; має дуже добру ремонтантність під час досягання та придатний для вирощування на зерно і силос. Рекомендована густина при збиранні для зони достатнього зволоження складає 80-95 тис. рослин/га. Попередником кукурудзи на силос був цукровий буряк. Агротехніка вирощування - загальноприйнята для зони Північного Лісостепу України.

Встановлено, що обробка насіння новими синтезованими сполуками сприяла підвищенню схожості та енергії проростання насіння кукурудзи, а також впливала на довжину утворених проростків і корінців (табл. 7).

Таблиця 7. Вплив обробки новими сполуками координаційної природи, що містять мідь та цинк, на посівні якості насіння кукурудзи у лабораторному досліді

Варіант досліді	Енергія проростання, %	Схожість, %	Довжина корінців, см	Довжина проростків, см
Контроль	79	90	5,4	10,2
Подвійний монофосфат акваамінміді(II)-цинку (1кг на 1т насіння)	88	97	6,1	12,3
Подвійний змішаний монодифосфат акваамінміді(II)-цинку (1кг на 1т насіння)	87	95	5,7	11,7
Змішаний монодифосфат акваамінміді(II) (1 кг на 1 т насіння)	84	92	5,8	12,0
Подвійний монофосфат акваамінміді(II)-цинку (1,5 кг на 1 т насіння)	95	99	7,2	15,3
Подвійний змішаний монодифосфат акваамінміді(II)-цинку (1,5 кг на 1 т насіння)	92	96	6,8	13,1
Змішаний монодифосфат акваамінміді(II) (1,5 кг на 1 т насіння)	88	95	6,7	12,9
Подвійний монофосфат акваамінміді(II)-цинку (2 кг на 1 т насіння)	90	96	6,6	12,5
Подвійний змішаний монодифосфат акваамін-міді(II)-цинку (2 кг на 1 т насіння)	89	95	6,2	12,1
Змішаний монодифосфат акваамінміді (2 кг на 1 т насіння)	87	93	6,4	11,9

Так, енергія проростання та схожість насіння кукурудзи на контрольному варіанті була найнижчою і відповідно становила 79 та 90%. При обробці 1 т насіння 1 кг синтезованими речовинами енергія проростання насіння зросла в 1,06-1,11, а схожість - відповідно в 1,02-1,08 рази у порівнянні з контролем. За використання 1,5 кг сполук мікроелементів на 1 т насіння енергія проростання зросла з 88 до 95%, а схожість - з 95 до 99%, що відповідно в 1,1-1,2 та 1,06-1,1 рази більше в порівнянні з контролем.

У варіантах, де вивчали вплив 2 кг нових синтезованих речовин на 1 т насіння, енергія проростання була на 9-14% вищою в порівнянні з контролем, а схожість - на 3-7%.

Аналіз результатів визначення довжини проростків та корінців показав, що спостерігалася аналогічна тенденція щодо впливу мікроелементних композицій. Найдовші корінці та проростки спостерігалися при обробці 1 т насіння 1,5 кг акваамінофосфатів цинку та міді(II). На варіантах, де використовувалося 1 кг нових синтезованих речовин на 1 т насіння, довжина корінців становила 5,7-6,1 см, а проростків - 11,7-12,3 см, що відповідно на 5,6-13,0 та 14,7-20,6% більше в порівнянні з контролем. При використанні на 1 т насіння 2 кг вказаних сполук довжина корінців була на 14,8-22,2%, а проростків – на 16,7-22,5% більшою у порівнянні з контролем. Таким чином, у варіантах, де вивчався вплив 1,5 кг синтезованих речовин на 1 т насіння кукурудзи, встановлена вища ефективність дії мікроелементів у порівнянні із використанням 1 кг або 2 кг на 1 т насіння. Слід зазначити також, що порівняння впливу хімічного складу даних речовин виявило найбільшу ефективність подвійного монофосфату акваамініміді(II)-цинку складу $Zn_{1,49}Cu_{1,47}(PO_4)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O$. Деяко нижчими виявилися показники позитивного впливу при використанні подвійного змішаного монодифосфату акваамініміді(II)-цинку. Найнижчі показники росту та розвитку насіння кукурудзи на початкових стадіях спостерігалися при використанні змішаного монодифосфату акваамініміді(II). Виходячи даних, одержаних при проведенні лабораторних досліджень, для закладки польового дослідження обробляли 1 т насіння кукурудзи 1,5 кг досліджуваних речовин. В результаті проведених нами фенологічних спостережень було встановлено, що нових сполук координаційної природи, що містять мідь та цинк, позитивно впливають на процеси росту та розвитку кукурудзи в польових умовах (табл. 8).

Таблиця 8. Вплив нових нових сполук координаційної природи, що містять мідь та цинк, на ріст та розвиток кукурудзи на силос

Варіант досліду	Висота рослин, см			Площа листкової поверхні, тис.м ² /га		
	Фаза росту та розвитку			Фаза росту та розвитку		
	4-5 листків	9-10 листків	Викидання волотей	4-5 листків	9-10 листків	Викидання волотей
Контроль	72	165	239	3,89	19,1	43,6
Подвійний монофосфат акваамінміді(II)-цинку – 1,5 кг на 1 т насіння	93	202	263	6,11	35,7	46,8
Подвійний змішаний монодифосфат а акваамінміді(II)-цинку – 1,5 кг на 1 т насіння	81	196	259	5,68	32,0	45,6
Змішаний монодифосфат акваамінміді(II) – 1,5 кг на 1 т насіння	75	183	246	4,15	27,4	44,2
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	105	219	295	7,00	37,2	50,1
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀ + подвійний монофосфат акваамінміді(II)-цинку – 1,5 кг на 1 т насіння	119	263	324	7,39	40,1	51,4
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀ + подвійний змішаний монодифосфат акваамінміді(II)-цинку – 1,5кг на 1т насіння	113	246	312	7,21	38,4	50,9
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀ + змішаний монодифосфат акваамінміді(II) – 1,5 кг на 1 т насіння	109	232	307	7,05	37,9	50,6

Так, висота рослин на контролі в фазу 4-5 листків становила 72 см. При використанні подвійного монофосфату акваамініміди(II)-цинку вона зросла до 93 см. На варіантах з подвійним змішаним монодифосфатом акваамініміди(II)-цинку і змішаним монодифосфатом акваамініміди(II) вона відповідно становила 81 та 75 см.

При внесенні рекомендованої норми мінеральних добрив ($N_{120}P_{90}K_{90}$) висота рослин збільшилася, в порівнянні з попередніми варіантами, до 105 см. На варіанті, де на фоні $N_{120}P_{90}K_{90}$ вивчалася дія подвійного монофосфату акваамініміди(II)-цинку, висота рослин була найвищою і становила 119 см. При використанні подвійного змішаного монодифосфату акваамініміди(II)-цинку і змішаного монодифосфату акваамініміди(II) на фоні $N_{120}P_{90}K_{90}$ висота рослин відповідно становила 113 та 109 см.

В подальші фази росту та розвитку рослин кукурудзи відбувалося пропорційне зростання висоти рослин: в фазу 9-10 листків висота рослин в залежності від варіанту досліджу була вищою в 2,1-2,4 рази, а в фазу викидання волотей – в 2,7-3,3 рази в порівнянні з фазою 4-5 листків.

Порівнюючи вплив досліджуваних речовин на висоту рослин, можна стверджувати, що найбільш ефективним є використання подвійного монофосфату акваамініміди(II)-цинку як на фоні мінеральних добрив, так і без їх використання.

Поряд з висотою рослин, досить важливе значення для росту та розвитку рослин відіграє збільшення асиміляційної поверхні листків. Біологічне значення площі листків полягає передусім в тому, що від них залежить ступінь поглинання посівами фотосинтетично активної радіації (ФАР). В наших дослідженнях площа листової поверхні була самою низькою в фазу 4-5 листків і на контролі становила 3,89 тис. $m^2/га$ та при внесенні $N_{120}P_{90}K_{90}$ - 7,0 тис. $m^2/га$. При використанні нових синтезованих речовин площа листової поверхні збільшилася у порівнянні з контролем до 4,15-6,11 тис. $m^2/га$. У варіантах, де на фоні $N_{120}P_{90}K_{90}$ використовувалися 1,5 кг синтезованих речовин, площа листків була самою високою і відповідно становила 7,05-7,39 тис $m^2/га$.

Поглинання ФАР у діапазоні від 0 до 25-30 тис. $m^2/га$ збільшується практично прямо пропорційно площі листків, а потім зростає більш повільними темпами і при площі 45-50 тис. $m^2/га$ досягає максимуму, що складає 80-85% всієї падаючої на посіви ФАР. Подальшого збільшення коефіцієнта поглинання ФАР уже не відбувається, тому що частина радіації відбивається. В наших

дослідженнях в фазу викидання волотей площа листкової поверхні наближається до оптимального її значення і в залежності від варіанту становила 43,6-51,4 тис. м²/га. Що стосується впливу досліджених речовин на площу листкової поверхні, то спостерігається аналогічна тенденція до впливу на висоту рослин.

Таким чином, використання нових синтезованих речовин координаційної структури, що містять мідь та цинк, як на фоні основного мінерального живлення, так і без нього, суттєво сприяє збільшенню висоти рослин та наростанню площі листкової поверхні, що у цілому позитивно впливало на збільшення урожайності кукурудзи на силос.

Приклади активізації біологічних процесів у тварин під впливом нових мікроелементних композицій можна продемонструвати на прикладі наступних патентованих методик:

1. Патент на корисну модель № 32326 **Спосіб фунгіцидної обробки греди корисних шовкопрядів**. МПК (2006) А01N 57/00 Копілевич В.А., Аретинська Т.Б., Трокоз В.О. Заявлено 12.05.2008, опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9, 2008

Відомий спосіб фунгіцидної обробки греди шовкопрядів, що включає обпилювання греди перед закладанням її на інкубацію препаратом хімічної природи $-0,1\%$ подвійним пірофосфатом магнію-мангану складу $Mg_{1,77}Mn_{0,23}P_2O_7 \cdot 8H_2O$ (деклараційний патент України № 18005. Спосіб фунгіцидної обробки греди шовкопрядів /Аретинська Т.Б. та ін. – Заявл. 06.05.2006. – Опубл. 16.10.2006. – Бюл. № 10). Проте, застосування відомого способу не забезпечує значної, високоефективної фунгіцидної дії при обробці греди, підвищення виживання гусениць і покращення якості коконної сировини. Запропоновано проводити фунгіцидну обробку греди шовкопрядів, шляхом її обробки перед закладанням на інкубацію дифосфатом акваамінміді(II)-цинку складу $CuZnP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot (2-3)H_2O$ зі вмістом CuO – 19,9-20,2%, ZnO – 20,4-20,5%, P_2O_5 – 35,3-35,6%, NH_3 – 12,7-12,8%, H_2O – 11,2-11,4%. Вказано, що до складу вказаної координаційної сполуки входять елементи мідь та цинк, які необхідні для забезпечення нормального функціонування організму, позитивно впливають на імунітет тварин і проявляють фунгіцидні властивості.

Приклад. Для експерименту використовували грену дубового шовкопряда моновольтинної породи Поліський тасар, яка була інфікована бактеріальною та грибовою мікрофлорою. У дослідному варіанті грену перед закладанням на інкубацію обпилювали дифосфатом акваамінміді(II)-цинку складу $CuZnP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot (2-3)H_2O$. Грена контрольного варіанту обробці не підлягала.

Дані, наведені в таблиці, свідчать, що обробка грени шляхом обпилювання дифосфатом акваамініді(II)-цинку сприяла підвищенню показників оживлення грени. Так, на перший день відродження кількість грени, з якої вийшли гусениці, в досліді перевищувала контроль на 38,5%. Всього за період оживлення цей показник зріс на 23,6% в порівнянні з контролем і на 2,1% - з прототипом.

Таблиця 9. Біологічна дія акваамініді(II)-цинку складу $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$

Варіант дослідю	Оживлення грени, %		Вживання гусені, %	Сортових коконів, %
	% до контролю			
	1-й день	всього		
Запропонований	83,8	94,0	89,0	92,0
	138,5	123,6	130,8	131,4
Контроль	60,5	76,0	68,0	70,0
	100	100	100	100
Прототип	82,0	92,0	85,0	87,2

При використанні запропонованого препарату спостерігалось підвищення показника виживання гусені на 30,8% у порівнянні з контролем і на 4,7% відносно прототипу. Новий спосіб фунгіцидної обробки грени дає змогу підвищити кількість сортових коконів на 31,4% відносно контролю і на 5,5% - у порівнянні із застосуванням дифосфату магнію-марганцю.

2. Патент на корисну модель № 32327 Спосіб обробки грени корисних шовкопрядів. МПК (2006) A01N 57/00., Аретинська Т.Б., Трокоз В.О., Копілевич В.А Заявлено 12.05.2008, опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9, 2008.

Відомий спосіб обробки грени шовкопрядів, що включає обпилювання грени перед закладанням її на інкубацію препаратом хімічної природи – 0,1% дустом подвійного дифосфату кобальту(II)-цинку складу $\text{Co}_{1,61}\text{Zn}_{0,39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (декларційний патент України № 18004. Спосіб обробки грени шовкопрядів /Галанова О.В., Кириченко І.О., Аретинська Т.Б. та ін. МПК А01К67/04 2006 р. Заявл. 06.05.2006. – Опубл. 16.10.2006. – Бюл. № 10).

Поставлене завдання вирішено тим, що у способі обробки грени шовкопрядів, який включає обробку грени перед закладанням її на інкубацію препаратом хімічної природи – дифосфатом

акваамінміді(II)-нікелю(II) складу $\text{CuNiP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, о має координаційну будову зі вмістом CuO – 18,9-19,0%, NiO – 18,9-17,9%, P_2O_5 – 33,7-33,9%, NH_3 – 12,1-12,2%, H_2O – 17,0-17,2%.

Відомо, що азотовмісні фосфати таких біологічно активних елементів як мідь та нікель відносяться до комбінованих добрив, що містять в одній сполуці необхідні мікро- та мікроелементи. Вони мають унікальні фізико-хімічні властивості і можуть впливати на біохімічні та фізіологічні процеси не тільки рослин, а й тварин, зокрема, комах.

Приклад. Для дослідження використовували грену дубового шовкопряда моновольтинної породи Поліський тасар. У дослідному варіанті грену перед закладанням на інкубацію обпилювали дифосфатом акваамінміді(II)-нікелю(II) складу $\text{CuNiP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Грена контрольного варіанту обробці не підлягала.

Результати досліджень, наведені в табл., що така обробка грени підвищує оживлення грени в перший день відродження гусені на 40,3% в порівнянні з контролем та на 2,3% у порівнянні з дифосфатом $\text{Co}_{1,61}\text{Zn}_{0,39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 10. Біологічна дія акваамінміді(II)-нікелю(II) складу $\text{CuNiP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Варіант досліджу	Оживлення грени, %		Виживання гусені, %	Сортових коконів, %
	% до контролю			
	1-й день	всього		
Запропонований	$\frac{87,0}{140,3}$	$\frac{96,1}{117,1}$	$\frac{94,9}{135,5}$	$\frac{89,9}{119,8}$
Контроль	$\frac{62,0}{100}$	$\frac{82,0}{100}$	$\frac{70,0}{100}$	$\frac{75,0}{100}$
Прототип	85,0	94,8	92,7	88,9

За весь період оживлення цей показник в запропонованому варіанті перевищував контроль на 17,1%, а прототип – на 1,3%. Обробка грени відповідно до запропонованого способу сприяла підвищенню виживання гусені у порівнянні з контролем на 35,5% і на 2,3% відповідно. Крім того, спостерігалось покращення якості коконної сировини – кількість сортових коконів перевищувала контроль на 19,8%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кабата-Пендиас З.А., Пендиас С. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. - 439 с.
2. Агрохімія/ М.М.Городній, А.Г.Сердюк, В.А.Копілевич та ін. – К.: Фенікс, 1995. - 526 с.
3. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применения. - Л.: Химия, 1989. - (Промышленность - селу). - 272 с.
4. Пейве Я.В. Агрохимия и биохимия микроорганизмов. - М.: Наука, 1980. - 430 с.
5. Анспок П.И. Микроудобрения: Справочная книга. - Л.: Колос, 1978. - 272 с.
6. Присташ І.В. Агрохімічна оцінка застосування добрив під кукурудзу на зерно у сівозміні на лучно-чорноземному карбонатному ґрунті лісостепу України: Автореф. дис... канд. с-г. наук: 06.01.04 / Національний аграрний у-т.- К., 2005. - 19 с.
7. Кудеярова А.Ю. Педогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений. - М.: Наука, 1993. - 240 с.
8. Kopilevich V., Shchegrov L., Gorodni N., Voitenko L., Panchuck T. Biologically Active Phosphates of Microelements // 8th Congress Chemistry in Agriculture. - Agrichem' 90/ - Nitra, 1990. - P. 180.
9. The fertilizer Handbook//Ed. White W.C., Collins D.H. – Washington. – 1992. – 274 pp.
10. Farrington W.S. Fertilizer, chemicals and seed. – McGraw-Hill., Inc. – 1980. – 221 pp.
11. Васильев В.П. Комплексоны и комплексонаты. //Соросовский образовательный журнал, 1996. - № 4. - С. 39–44.
12. Власюк П.А. Задачи и перспективный план научных исследований в области изучения и использования микроэлементов, полимеров и радиоактивных изотопов в сельском хозяйстве// Применение микроэлементов, полимеров и радиоактивных изотопов в сельском хозяйстве. /Под ред. Власюка П.А. и др./ - Киев, 1962. -С.3-25;
13. Дятлова Н. М. и др. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. Химия. - 1988. 544 с.