

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2528417

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА ТЕТРАНАТРИЯ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОЦИНКАТА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Патентообладатель(ли): **Чаусов Фёдор Фёдорович (RU), Сомов Николай Викторович (RU), Наймушина Екатерина Александровна (RU), Шабанова Ирина Николаевна (RU)**

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013112444

Приоритет изобретения **19 марта 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **23 июля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **19 марта 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013112444/04, 19.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.03.2013

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU1465427 A1, 15.03.1989. SU1490099 A1, 30.06.1989. RU2115631 C1, 20.07.1998. Konstantinos D. Demadis et al, Inorganic Chemistry, 2005, 44, 4469-4471. Konstantinos D. Demadis et al, Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8, 254-258. Konstantinos D. Demadis et al, Inorganic Chemistry, 2005, 44, 4469-4471. Konstantinos D. Demadis et al, Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8, 254-258

Адрес для переписки:

426065, г.Ижевск-65 а/я 3728, Чаусову Ф.Ф.

(72) Автор(ы):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU),
Сомов Николай Викторович (RU),
Наймушина Екатерина Александровна (RU),
Шабанова Ирина Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU),
Сомов Николай Викторович (RU),
Наймушина Екатерина Александровна (RU),
Шабанова Ирина Николаевна (RU)

(54) КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМА ТЕТРАНАТРИЯ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТО ЦИНКАТА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к кристаллической форме тридекагидрата тетранатрия нитрилотри метиленфосфонатоцинката и способу ее получения, которые могут использоваться в качестве ингибитора коррозии стали для защиты стальных частей технологического оборудования в нефтегазовой, химической, пищевой и других отраслях промышленности. Указанная кристаллическая форма относится к триклинной сингонии, имеет пространственную группу симметрии $P\bar{1}$ и размеры ячейки кристаллической решетки $a=1,12208\pm 0,00002$ нм, $b=1,12666\pm 0,00003$ нм, $c=1,23286\pm 0,00003$ нм, углы между ребрами кристаллической решетки $\alpha=108,455\pm 0,002^\circ$, $\beta=97,168\pm 0,002^\circ$ и $\gamma=117,103\pm 0,002^\circ$. Предложенный

способ включает смешивание в водном растворе нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия при соотношении компонентов, мас.ч.: нитрилотрисметиленфосфоновая кислота - 24...26, оксид цинка - 13...14, гидроксид натрия - 27...30, перемешивание указанной смеси при нагревании, фильтрование и упаривание полученного фильтрата. Предложена новая устойчивая кристаллическая форма тридекагидрата тетранатрия нитрилотрисметиленфосфонатоцинката, пригодная в качестве эффективного ингибитора коррозии, которая не слеживается, не пылит и легко растворяется в воде, а также новый эффективный способ ее получения. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 4 ил., 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07F 9/38 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013112444/04, 19.03.2013**

(24) Effective date for property rights:
19.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: **19.03.2013**

(45) Date of publication: **20.09.2014** Bull. № 26

Mail address:

426065, g.Izhevsk-65 a/ja 3728, Chausovu F.F.

(72) Inventor(s):

**Chausov Fedor Fedorovich (RU),
Somov Nikolaj Viktorovich (RU),
Najmushina Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Shabanova Irina Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Chausov Fedor Fedorovich (RU),
Somov Nikolaj Viktorovich (RU),
Najmushina Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Shabanova Irina Nikolaevna (RU)**

(54) **CRYSTALLINE FORM OF TETRASODIUM NITRILOTRISMETHYLENE PHOSPHONATE ZINCATE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: crystalline form of a tridecahydrate of tetrasodium nitrilotrismethylene phosphonate zincate relates to a triclinic isometric system, has a spatial symmetry group $P\bar{1}$ and cell dimensions of the crystal lattice $a=1.12208\pm 0.00002$ nm, $b=1.12666\pm 0.00003$ nm, $c=1.23286\pm 0.00003$ nm, angles between edges of the crystal lattice $\alpha=108.455\pm 0.002^\circ$, $\beta=97.168\pm 0.002^\circ$ and $\gamma=117.103\pm 0.002^\circ$. The disclosed method includes mixing, in an aqueous solution, nitrilotrismethylene phosphonic acid, zinc oxide and sodium hydroxide in

the following ratio, pts.wt: nitrilotrismethylene phosphonic acid - 24...26, zinc oxide - 13...14, sodium hydroxide - 27...30, stirring said mixture while heating, filtering and evaporating the obtained filtrate.

EFFECT: provided is a novel stable crystalline form of a tridecahydrate of tetrasodium nitrilotrismethylene phosphonate zincate, which is suitable as an effective corrosion inhibitor which does not cake, does not form dust and easily dissolves in water, and a novel efficient method for production thereof.

6 cl, 4 dwg, 6 tbl

**C 1
7
1
4
8
2
5
2
R U**

**R U
2
5
2
8
4
1
7
C 1**

Изобретение относится к ингибиторам коррозии металлического материала, а также образования накипи, а более конкретно - к ингибиторам коррозии стали с кислородной деполяризацией и образования накипи на основе комплексов

нитрилотрисметилефосфоновой кислоты $N(CH_2PO_3H_2)_3$ с цинком. Изобретение может
 5 найти применение во многих отраслях народного хозяйства, в частности, для защиты стальных частей технологического оборудования в нефтегазовой, химической, пищевой промышленности; котлов, котельно-вспомогательного оборудования, теплообменников, трубопроводов и другого оборудования в энергетике и коммунальном хозяйстве; для
 10 защиты от коррозии различных систем водоснабжения, градирен, брызгальных бассейнов и прочего, тому подобного.

Уровень техники

Ингибиторы на основе комплексов органофосфоновых кислот с d-металлами, преимущественно цинком, получили достаточно широкое распространение. Однако выпускаются они промышленностью либо в виде водных растворов, либо в виде
 15 аморфных твердых частиц. Перевозка водных растворов экономически невыгодна, так как на единицу массы основного вещества приходится перевозить двух- трехкратное количество воды. Аморфные же товарные формы недостаточно технологичны в применении: они медленно растворяются в воде (приходится применять горячую воду), а кроме того, требуется постоянное перемешивание. Без перемешивания аморфные
 20 порошки ингибиторов в воде цементируются в твердый, практически нерастворимый осадок. Причина этого в том, что органофосфоновые кислоты, как и другие кислородные соединения фосфора, проявляют склонность к образованию пространственных полимерных структур, чаще всего нерегулярных. Некоторые такие полимерные структуры удается выделить в виде кристаллических форм, но вышеуказанные
 25 недостатки при этом сохраняются.

Так, известен ингибитор коррозии углеродистой стали - цинк-гексаметилендиаминтетраakisметилефосфонат [1]. Он имеет полимерную структуру, причем кислотные остатки гексаметилендиаминтетраakis-метилефосфоновой кислоты
 30 $(HO_3PCH_2)_2N(CH_2)_6N(CH_2PO_3H^-)_2$ связывают друг с другом ионы цинка, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра [1, с.4469, аннотация, с.4470, фиг.1].

Известен ингибитор коррозии - цинковый комплекс нитрилотрисметилефосфоновой кислоты [2]. Этот ингибитор также имеет полимерную структуру $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ [2, с.255, левый столбец, абз.2], в которой кислотные остатки
 35 нитрилотрисметилефосфоновой кислоты $H^+N(CH_2PO_3H^-)_3$ связывают друг с другом ионы цинка, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра [2, с.255, фиг.1], причем три из этих атомов кислорода принадлежат двум различным кислотным остаткам нитрилотрисметилефосфоновой
 40 кислоты, а три - молекулам воды.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является состав для антикоррозионной обработки поверхности черных металлов [3]. Компонентами состава являются, мас.%, нитрилотрисметилефосфоновая кислота 18...22; окись цинка 3,2...4,0; едкий натр 5,5...6,5; вода - остальное. Состав готовят смешением компонентов, например добавлением к водному раствору едкого натра суспензии окиси цинка и раствора НТФ. Полученный раствор имеет рН 7,0...7,5 и плотность 1,2...1,25 г/см³. Описанный ингибитор получил весьма широкое распространение; он выпускается ООО «Экоэнерго»

(г.Ростов-на-Дону) под торговыми марками Эктоскейл-450-1 (описанный водный раствор по техническим условиям ТУ 2439-004-24210860-05) и Эктоскейл-450-2 (аморфный порошок по техническим условиям ТУ 2439-006-24210860-2007, полученный из водного раствора).

5 Описанному ингибитору присущи отдельные недостатки. Из-за отклонения соотношения ингредиентов (нитрилотрисметилефосфоновой кислоты и оксида цинка) от стехиометрического, из-за неоднородности состава и строения описанного ингибитора его невозможно выделить в кристаллической форме - он представляет собой аморфный порошок, сильно пылящий при обработке и хранении. Строение описанного ингибитора
10 идентично вышеописанным. Он склонен к образованию полимерных структур, вследствие чего его растворение в воде затруднено: для приготовления водного раствора требуется горячая вода и интенсивное перемешивание. При недостаточно интенсивном перемешивании порошок образует сгустки, постепенно цементирующиеся и превращающиеся в практически нерастворимые агломераты.

15 Раскрытие изобретения

Целью заявляемого изобретения является расширение арсенала ингибиторов коррозии и образования накипи и повышение удобства в обращении с товарным продуктом.

Техническим результатом, который достигается заявляемым изобретением, является получение кристаллической формы ингибитора коррозии стали с кислородной
20 деполяризацией и образования накипи - тетранатрия нитрилотрисметилефосфонатоцинката, которая выделяется в форме кристаллогидрата, устойчива при хранении, не слеживается, не пылит и легко растворяется в воде.

Технический результат достигается тем, что кристаллическая форма тетранатрия нитрилотрисметилефосфонатоцинката представляет собой тридекагидрат, относится
25 к триклинной сингонии, имеет пространственную группу симметрии $P\bar{1}$ и размеры ячейки кристаллической решетки $a=1,12208\pm 0,00002$ нм, $b=1,12666\pm 0,00003$ нм, $c=1,23286\pm 0,00003$ нм, а углы между ребрами кристаллической решетки $\alpha=108,455\pm 0,002^\circ$, $\beta=97,168\pm 0,002^\circ$, $\gamma=117,103\pm 0,002^\circ$.

30 Способ получения заявляемой кристаллической формы включает смешивание в водном растворе нитрилотрисметилефосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

нитрилотрисметилефосфоновая кислота - 24...26, оксид цинка - 13...14, гидроксид натрия - 27...30, перемешивание указанной смеси при нагревании, фильтрование и упаривание полученного фильтрата.

35 То, что заявляемая кристаллическая форма представляет собой тридекагидрат, относится к триклинной сингонии, имеет пространственную группу симметрии $P\bar{1}$ и размеры ячейки кристаллической решетки $a=1,12208\pm 0,00002$ нм, $b=1,12666\pm 0,00003$ нм, $c=1,23286\pm 0,00003$ нм, а углы между ребрами кристаллической решетки $\alpha=108,455\pm 0,002^\circ$, $\beta=97,168\pm 0,002^\circ$, $\gamma=117,103\pm 0,002^\circ$, является новым по сравнению с прототипом.
40

То, что заявляемый способ характеризуется соотношением компонентов, мас.ч.: нитрилотрисметилефосфоновая кислота - 24...26, оксид цинка - 13...14, гидроксид натрия - 27...29, а также включает фильтрование и упаривание полученного фильтрата, является новым по сравнению с прототипом.

45 Благодаря указанной кристаллической структуре заявляемая форма ингибитора устойчива при хранении, не пылит, не слеживается и легко растворяется в воде. Таким образом, новой совокупностью существенных признаков достигается заявляемый технический результат.

Благодаря тому, что заявляемый способ обеспечивает получение кристаллической

формы продукта с новыми существенными признаками, и тем самым достигается заявляемый технический результат.

В частном случае осуществления заявляемой кристаллической формы она характеризуется межплоскостными расстояниями, определяемыми методом порошковой дифракции рентгеновских лучей при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$, нм: 1,108...1,115; 0,946...0,949; 0,918...0,929; 0,908...0,910; 0,869...0,872; 0,769...0,781; 0,598...0,602; 0,590...0,594; 0,585...0,588; 0,562...0,567; 0,556...0,560; 0,553...0,557; 0,531...0,534; 0,521...0,525; 0,505...0,508; 0,500...0,504; 0,475...0,479; 0,457...0,461; 0,434...0,437; 0,4...0,433; 0,418...0,423; 0,392...0,394; 0,387...0,390; 0,381...0,383; 0,375...0,377; 0,369...0,371; 0,364...0,366; 0,348...0,351; 0,346...0,348; 0,331...0,333; 0,315...0,317; 0,310...0,312; 0,308...0,310; 0,305...0,308; 0,301...0,304; 0,299...0,302; 0,291...0,293; 0,285...0,287; 0,278...0,290; 0,276...0,278; 0,272...0,275; 0,270...0,272; 0,266...0,269; 0,265...0,268; 0,260...0,262; 0,259...0,261; 0,252...0,255; 0,243...0,245; 0,237...0,240; 0,236...0,238; 0,233...0,236; 0,232...0,234; 0,230...0,232.

В частном случае осуществления заявляемого способа при смешивании в водном растворе нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия сначала в раствор нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты вводят оксид цинка, а затем добавляют водный раствор гидроксида натрия.

В частном случае осуществления заявляемого способа при смешивании в водном растворе нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия сначала в раствор гидроксида натрия вводят оксид цинка, а затем добавляют водный раствор нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты.

В частном случае осуществления заявляемого способа после упаривания фильтрата в него вносят затравочные кристаллы заявляемой кристаллической формы тетранатрия нитрилотрисметилеифосфонатоцинката тридекагидрата.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 приведена структура вещества по заявляемому изобретению, определенная методом рентгеноструктурного анализа. Для упрощения чертежа атомы водорода условно не показаны.

На фиг.2 приведена структура внутренней координационной сферы, включающей кислотный остаток нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты и ион цинка. Атомы водорода не подписаны, они условно обозначены гладкими шариками. Для большей ясности показан также один из атомов кислорода, входящих в соседнюю молекулу ингибитора, он обозначен O4*.

На фиг.3 представлены кривые дифракции рентгеновских лучей на порошках полученного соединения и ингибитора «Эктоскейл-450-2», принятого за прототип, полученные на дифрактометре общего назначения ДРОН-6 в монохроматизированном $\text{FeK}\alpha$ -излучении ($\lambda=0,193728$ нм). По абсциссе отложен двойной угол отблеска. По оси ординат отложена интенсивность рентгеновского излучения.

Кривая 1 представляет теоретическую кривую дифракции рентгеновских лучей, рассчитанную по структуре, представленной на фиг.1 и в табл.2-4.

Кривая 2 представляет экспериментальную кривую дифракции рентгеновских лучей для полученного соединения.

Кривая 3 представляет экспериментальную кривую дифракции рентгеновских лучей для ингибитора «Эктоскейл-450-2», принятого за прототип.

На фиг.4 представлен спектр комбинационного рассеяния света на кристалле полученного соединения, полученный на экспериментальном комплексе «Centaur U-NR» с лазерным возбуждением с длиной волны $\lambda=473$ нм. По абсциссе отложен сдвиг

частоты стоксового излучения в см^{-1} . По оси ординат отложена интенсивность стоксового излучения.

Осуществление изобретения

5 Возможность осуществления заявляемого изобретения подтверждается примером практического осуществления.

Пример 1 (прямой порядок смешивания). В круглодонную колбу емкостью 500 см^3 вносят 150 см^3 дистиллированной воды и $25,0 \text{ г}$ нитрилотрисметилефосфоновой кислоты (молекулярная масса 299 а.е.м.), дважды перекристаллизованной и высушенной при 105°C до постоянной массы. Смесь перемешивают мешалкой до полного растворения кислоты и нагревают на водяной бане до 75°C . Небольшими порциями при постоянном перемешивании вносят $13,7 \text{ г}$ оксида цинка квалификации ч.д.а. (молекулярная масса $81,4 \text{ а.е.м.}$) до полного его растворения в кислоте. Затем, не прекращая нагревания и перемешивания, по каплям приливают раствор 28 г свежего гидроксида натрия квалификации х.ч. (молекулярная масса 40 а.е.м.) в 100 см^3 дистиллированной воды. После этого раствор перемешивают в течение 60 мин при температуре 75°C . Полученный раствор фильтруют, фильтрат собирают в чашку для выпаривания и упаривают в $2 \dots 2,5$ раза по объему на водяной бане при $70 \dots 80^\circ\text{C}$ до сиропобразной консистенции. Чашку с раствором медленно охлаждают вместе с баней, а затем оставляют для испарения и кристаллизации при комнатной температуре. Выпавшие прозрачные кристаллы отделяют от маточного раствора, быстро промывают $50 \dots 60 \text{ см}^3$ дистиллированной воды, охлажденной до 0°C , и высушивают при $30 \dots 40^\circ\text{C}$.
Выход $72,5 \text{ г}$ ($63,3\%$ от теоретически возможного).

Пример 2 (обратный порядок смешивания). В круглодонную колбу емкостью 500 см^3 вносят 150 см^3 дистиллированной воды и 30 г свежего гидроксида натрия квалификации х.ч. (молекулярная масса 40 а.е.м.). Смесь перемешивают мешалкой до полного растворения кислоты и нагревают на водяной бане до 75°C . Небольшими порциями при постоянном перемешивании вносят $13,7 \text{ г}$ оксида цинка квалификации ч.д.а. (молекулярная масса $81,4 \text{ а.е.м.}$) до полного его растворения в кислоте. Затем, не прекращая нагревания и перемешивания, по каплям приливают раствор $25,0 \text{ г}$ нитрилотрисметилефосфоновой кислоты (молекулярная масса 299 а.е.м.), дважды перекристаллизованной и высушенной при 105°C до постоянной массы, в 100 см^3 дистиллированной воды. После этого раствор перемешивают в течение 60 мин при температуре 75°C . Полученный раствор фильтруют, фильтрат собирают в чашку для выпаривания и упаривают в $2 \dots 2,5$ раза по объему на водяной бане при $70 \dots 80^\circ\text{C}$ до сиропобразной консистенции. Чашку с раствором медленно охлаждают вместе с баней, а затем оставляют для испарения и кристаллизации при комнатной температуре. Выпавшие прозрачные кристаллы отделяют от маточного раствора, быстро промывают $50 \dots 60 \text{ см}^3$ дистиллированной воды, охлажденной до 0°C , и высушивают при $30 \dots 40^\circ\text{C}$.
Выход $76,0 \text{ г}$ ($66,4\%$ от теоретически возможного).

Полученный продукт в первом и втором примерах идентичен и представляет собой прозрачные монокристаллы, устойчив при хранении, не слеживается, не пылит, легко растворяется в воде, не растворяется в этаноле (винном спирте), диэтиловом эфире, диметилсульфоксиде.

Для проведения рентгеноструктурного исследования полученный при синтезе монокристалл был обкатан в шарик со средним радиусом $0,16 \text{ мм}$. Рентгеноструктурный эксперимент выполнялся на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Oxford

Diffraction Gemini S» с CCD-детектором SapphireIII при комнатной температуре. В эксперименте использовалось MoK α -излучение (режим работы трубки 50/40 КВ/мА, графитовый монохроматор). Параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл.1.

5 Сбор и обработка дифракционных данных, определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы симметрии проводились в программе CrysAlisPro.

Учет поглощения выполнялся эмпирически методом multi-scan.

Первичный фрагмент структуры был найден прямыми методами в программном комплексе SHELX'97. Положения остальных атомов, в том числе и водородных, были
10 найдены по разностному синтезу электронной плотности. Уточнение параметров модели кристалла осуществлялось полноматричным методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в программном комплексе SHELX'97 с использованием программы WinGX.

Тепловые параметры неводородных атомов структуры уточнялись в анизотропном приближении. Параметры атомов водорода уточнялись совместно с параметрами
15 остальных атомов, тепловые параметры атомов водорода уточнялись как изотропные. Ограничений на уточняемые параметры не налагалось.

Найденные координаты атомов и их тепловые параметры приведены в табл.2, анизотропные тепловые параметры неводородных атомов приведены в табл.3. Для краткости здесь применены условные обозначения экспериментальных погрешностей:
20 например, 0,03079(8) обозначает $0,03079 \pm 0,00008$.

На фиг.1 приведен фрагмент кристаллической структуры полученного вещества, построенный по данным таблиц 2 и 3. Обозначения атомов соответствуют приведенным в таблицах 2 и 3. Эллипсоиды соответствуют тепловым колебаниям центров атомов при комнатной температуре с вероятностью 50%. Для упрощения картины атомы
25 водорода условно не показаны.

На фиг.2 приведена структура внутренней координационной сферы, включающей кислотный остаток нитрилотрисметилефосфоновой кислоты и ион цинка. Эллипсоиды также показывают тепловые колебания центров атомов при комнатной температуре с вероятностью 50%. Атомы водорода условно обозначены гладкими шариками. Для
30 пояснения расположения связей цинка в димерной структуре показан также один из атомов кислорода, входящих в соседнюю молекулу ингибитора, он обозначен O4*.

На фиг.3 представлены кривые дифракции рентгеновских лучей на порошках полученного соединения и ингибитора «Эктоскейл-450-2», принятого за прототип, полученные на дифрактометре общего назначения ДРОН-6 в монохроматизированном
35 FeK α -излучении ($\lambda=0,1937$ нм). По абсциссе отложен двойной угол отблеска. По оси ординат отложена интенсивность рассеянного рентгеновского излучения.

Кривая 1 представляет теоретическую кривую дифракции рентгеновских лучей, рассчитанную по структуре, представленной на фиг.1 и в табл.2-4, на ЭВМ при помощи программы Mercury 3.0.

40 Кривая 2 представляет экспериментальную кривую дифракции рентгеновских лучей для полученного соединения. Для каждой кристаллической, то есть упорядоченной, атомной структуры характерно наличие плоскостей, закономерно усеянных атомами и расположенных в пространстве (ориентация их в пространстве в системе координат, привязанной к ребрам кристаллической решетки, дается кристаллографическими
45 индексами h, k, l) параллельно друг другу на определенных, расстояниях одна от другой. Эти расстояния d называют межплоскостными расстояниями. Набор межплоскостных расстояний для плоскостей с разными кристаллографическими индексами h, k, l уникален для каждой кристаллической структуры. Каждая из плоскостей дает отблеск (рефлекс)

рентгеновского излучения с длиной волны λ под характерным углом θ . Это угол называют углом отблеска. Угол отблеска θ для каждой плоскости связан с межплоскостным расстоянием и длиной волны формулой Вульфа-Брэгга

$$2d\sin\theta = k\lambda,$$

5 где k - порядок дифракционного максимума (целое число).

Теоретические межплоскостные расстояния и кристаллографические индексы для соответствующих плоскостей заявляемой кристаллической формы тетраэтриа нитрилотрисметилефосфонатоцинката, вычисленные на ЭВМ при помощи программы Mercury 3.0, и экспериментальные межплоскостные расстояния полученного соединения, 10 рассчитанные из кривой 2 по формуле Вульфа-Брэгга, приведены в табл.5.

Кривая 3 представляет экспериментальную кривую дифракции рентгеновских лучей для известного ингибитора «Эктоскейл-450-2», принятого за прототип. Отсутствие на этой кривой пиков (рефлексов) свидетельствует об отсутствии упорядоченной, то есть кристаллической, структуры данного вещества.

15 Можно сделать вывод, что вещество, принятое за прототип, имеет неупорядоченное, нерегулярное строение; в это же время полученное соединение имеет упорядоченную структуру, которая характеризуется строго определенным набором межплоскостных расстояний.

На фиг.4 представлен спектр комбинационного рассеяния света на кристалле 20 полученного соединения, полученный на экспериментальном комплексе «Centaur U-NR» с лазерным возбуждением с длиной волны $\lambda=473$ нм. По абсциссе отложен сдвиг частоты стоксового излучения ν в см^{-1} . По оси ординат отложена интенсивность стоксового излучения. Максимумы интенсивности стоксового излучения при определенных значениях сдвига частоты соответствуют колебаниям атомов в 25 молекулярной или кристаллической структуре вещества с соответствующей частотой ν . Сопоставление измеренных по спектру частот собственных колебаний полученного соединения со значениями, теоретически рассчитанными на ЭВМ при помощи программы HyperChem 8.0.7, приведено в табл.6. Хорошее соответствие частот 30 свидетельствует о соответствии структуры полученного соединения заявляемой структуре.

Промышленная применимость

Предлагаемое техническое решение - кристаллическая форма тетраэтриа нитрилотрисметилефосфонатоцинката и способ ее получения - имеет ясное 35 предназначение: для ингибирования (замедления) коррозии стали с кислородной деполяризацией и образования накипи. Это техническое решение может быть осуществлено специалистом на практике и при осуществлении обеспечивает реализацию заявленного назначения.

Возможность осуществления специалистом на практике следует из того, что для 40 каждого признака, включенного в формулу изобретения на основании описания, известен материальный эквивалент. Сам тетраэтриа нитрилотрисметилефосфонатоцинкат известен из уровня техники как ингибитор коррозии и солеотложений. Возможность образования одинаковыми или близкими по 45 составу веществами разнообразных кристаллических форм известна в кристаллографии под наименованием полиморфизма. Также в кристаллографии известно образование кристаллогидратов, включающих на каждую молекулу основного вещества то или иное количество молекул воды. Используемые для осуществления заявляемого изобретения классы симметрии кристаллических решеток - сингонии и пространственные группы симметрии - также известны из классических руководств по кристаллографии.

Размеры ячейки кристаллической решетки (длины ее ребер) и углы между ее ребрами, а также межплоскостные расстояния, представляют собой обычные геометрические размеры объекта техники и могут быть измерены с высокой точностью методом дифракции рентгеновского излучения. Ингредиенты, необходимые для получения заявляемой кристаллической формы - нитрилотрисметилефосфоновая кислота, оксид цинка и гидроксид натрия - хорошо известны в химической промышленности и выпускаются серийно. Все технологические операции, необходимые для осуществления способа - смешивание, нагревание, фильтрование, упаривание - известны в химической технологии и могут быть осуществлены в различном порядке известным путем с применением стандартного оборудования. Конкретные варианты способа получения заявляемой кристаллической формы раскрыты в описании настолько подробно, что его осуществление доступно специалисту в области химии.

Источники информации

1. Demadis K.D., Mantzaridis C., Raptis R.G., Mezei G. Metal-Organotetraphosphonate Inorganic-Organic Hybrids: Crystal Structure and Anticorrosion Effects of Zinc Hexamethylenediaminetetrakis-(methylenephosphonate) on Carbon Steels // Inorganic Chemistry, Vol.44, No.13 (2005). P.4469 -4471 (Выкопировка прилагается).

2. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorganic Chemistry Communications, 8 (2005). P.254-258 (Выкопировка прилагается).

3. Патент РФ №2115631. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А.П., Иванова Н.А. - МПК C02F 5/14, опубл. 20.07.1998.

25	Таблица 1 Параметры рентгеноструктурного эксперимента	
	Брутто-формула	$C_3N_1O_{22}Zn_1P_3Na_4H_{32}$
	Масса формульной единицы M, а.е.м.	684,54
	Температура T, K	293±2
30	Сингония, пространственная группа	Триклинная, $P\bar{1}$
	Число формульных единиц в ячейке	2
	a, нм	1,12208±0,00002
	b, нм	1,12666±0,00003
	c, нм	1,23286±0,00003
35	α , °	108,455±0,002
	β , °	97,168±0,002
	γ , °	117,103±0,002
	V, нм ³	1,24751±0,00005
	D _x , г/см ³	1,822
40	μ , мм ⁻¹	1,338
	F(000)	704
	Дифрактометр	Xcalibur, Sapphire III, Gemini S
	Излучение	MoK α , $\lambda=0,071073$ нм
	Монохроматор	Графитовый
	Тип сканирования	ω
45	Область сбора данных по θ , град.	3,48-30,51
	Интервалы индексов отражений	-16≤h≤16, -16≤k≤16 -17≤l≤17
	Измерено отражений, всего/независимых/с I>2σ(I)/R _{int}	23537/7509/7211/0,014
	Весовая схема	w=[σ ² (F _o ²)+(0,0199P) ² +0,2181P] ⁻¹ , где P=(F _o ² +2F _c ²)/3

Число уточняемых параметров	436
GOOF	1,053
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1=0,0153$, $wR_1=0,0385$
R-факторы по всем отражениям	$R_1=0,0163$, $wR_1=0,0389$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/нм	$-0,364 \cdot 10^{-3}/0,42 \cdot 10^{-3}$
$(\Delta/\sigma)_{\max}/(\Delta/\sigma)_{\text{mean}}$	0,001/0

Таблица 2
Относительные координаты атомов и эквивалентные U_{eq} или изотропные U_{iso} тепловые параметры

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}, \text{нм}^2$
C1	0,03079(8)	0,12733(8)	0,37967(6)	0,0001412(12)
C2	-0,09911(8)	-0,12647(8)	0,22656(7)	0,0001429(12)
C3	0,15765(8)	0,00087(8)	0,31717(7)	0,0001548(13)
N1	0,03664(6)	0,01658(7)	0,27966(5)	0,0001227(11)
O1	-0,19928(6)	0,09975(7)	0,24740(6)	0,0002117(11)
O2	-0,02155(6)	0,34734(6)	0,42095(5)	0,0001945(11)
O3	0,03969(6)	0,25713(6)	0,23231(5)	0,0001835(11)
O4	-0,06794(6)	-0,11834(6)	0,02122(5)	0,0001716(10)
O5	-0,28668(6)	-0,34255(7)	0,01257(6)	0,0002319(12)
O6	-0,04790(7)	-0,31485(7)	0,06608(5)	0,0002089(11)
O7	0,36919(6)	0,29004(7)	0,42115(6)	0,0002220(12)
O8	0,42662(6)	0,10038(7)	0,31801(6)	0,0002161(12)
O9	0,27459(6)	0,15247(7)	0,19414(5)	0,0001984(11)
O10	0,17943(8)	-0,42185(8)	0,14777(6)	0,0002547(13)
O11	0,33373(7)	0,52459(8)	0,49121(6)	0,0002338(12)
O12	-0,63238(8)	-0,96306(9)	-0,00255(7)	0,0002920(14)
O13	-0,12575(7)	-0,68084(8)	0,08174(7)	0,0002648(13)
O14	0,34796(7)	0,76912(8)	0,76123(6)	0,0002523(13)
O15	-0,39197(9)	-0,84422(8)	-0,17093(7)	0,0003095(15)
O16	0,38435(8)	0,45255(8)	0,22739(7)	0,0002819(14)
O17	0,34688(8)	0,30904(9)	0,64349(7)	0,0003034(14)
O18	-0,20422(8)	-0,44862(9)	0,27655(8)	0,0003012(14)
O19	-0,42128(10)	-0,61133(10)	0,03980(9)	0,0003814(17)
O20	0,41507(8)	0,81139(10)	0,44576(8)	0,0003616(17)
O21	0,13063(9)	-0,31773(10)	0,39236(7)	0,0003751(18)
O22	0,63232(11)	0,92213(13)	0,34208(11)	0,000508(3)
Zn1	0,076873(9)	0,102436(9)	0,137490(7)	0,0001193(3)
P1	-0,044490(19)	0,21423(2)	0,317834(16)	0,0001265(4)
P2	-0,128964(19)	-0,23754(2)	0,070433(16)	0,0001238(4)
P3	0,319451(19)	0,14643(2)	0,314710(17)	0,0001363(4)
Na1	-0,01648(4)	-0,41712(4)	0,19325(3)	0,0002441(7)
Na2	0,17155(4)	0,55034(4)	0,58577(4)	0,0002664(8)
Na3	0,24035(5)	0,52823(5)	0,31179(4)	0,0003183(9)
Na4	-0,38562(4)	-0,81509(4)	0,02624(4)	0,0002705(8)
H1	-0,1748(12)	-0,1066(13)	0,2225(10)	0,00020(3)*
H2	-0,0215(13)	0,0840(14)	0,4266(11)	0,00025(3)*
H3	0,1264(13)	0,2026(14)	0,4309(11)	0,00025(3)*
H4	-0,1032(13)	-0,1790(14)	0,2784(11)	0,00026(3)*
H5	0,1397(12)	-0,0893(13)	0,2585(11)	0,00022(3)*
H6	-0,6591(17)	-0,9236(18)	0,0493(15)	0,00044(4)*
H7	0,1654(14)	-0,0023(14)	0,3955(12)	0,00031(3)*
H8	-0,6908(19)	-0,9906(19)	-0,0643(16)	0,00050(4)*
H9	-0,0942(19)	-0,707(2)	0,1200(17)	0,00055(5)*
H10	0,212(2)	-0,260(2)	0,4147(16)	0,00053(5)*
H11	0,3753(16)	0,3801(18)	0,2329(14)	0,00043(4)*
H12	0,3382(16)	0,4501(19)	0,4677(14)	0,00045(4)*

	H13	-0,3823(19)	-0,530(2)	0,0302(16)	0,00059(5)*
	H14	0,4150(17)	0,8077(16)	0,7416(13)	0,00036(4)*
	H15	0,4597(18)	0,8393(18)	0,5137(16)	0,00049(4)*
	H16	0,1589(16)	-0,4900(17)	0,0846(14)	0,00040(4)*
5	H17	0,3591(16)	0,4233(17)	0,1535(15)	0,00042(4)*
	H18	0,3079(17)	0,8110(17)	0,7576(14)	0,00042(4)*
	H19	0,4122(17)	0,5846(18)	0,5192(14)	0,00040(4)*
	H20	0,1026(19)	-0,3125(19)	0,4500(17)	0,00053(5)*
	H21	-0,512(2)	-0,641(2)	0,0217(17)	0,00065(5)*
	H22	-0,0943(17)	-0,6889(17)	0,0246(15)	0,00044(4)*
10	H23	-0,2306(17)	-0,3948(19)	0,3086(15)	0,00047(4)*
	H24	0,4676(18)	0,8522(19)	0,4143(15)	0,00049(4)*
	H25	0,2437(17)	-0,3471(18)	0,1469(14)	0,00043(4)*
	H26	0,3578(16)	0,3041(17)	0,5727(15)	0,00041(4)*
	H27	0,6843(18)	0,9731(19)	0,3167(15)	0,00047(4)*
	H28	-0,4627(19)	-0,8548(19)	-0,2087(16)	0,00054(5)*
	H29	-0,271(2)	-0,517(3)	0,222(2)	0,00081(7)*
15	H30	-0,3889(16)	-0,9159(19)	-0,2101(15)	0,00045(4)*
	H31	0,4197(18)	0,3748(18)	0,6880(15)	0,00043(4)*
	H32	0,649(2)	0,861(2)	0,3436(19)	0,00072(6)*

Таблица 3

Анизотропные тепловые параметры неводородных атомов, 10 нм

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
20	C1	0,159(3)	0,149(3)	0,112(3)	0,038(2)	0,043(2)	0,090(3)
	C2	0,135(3)	0,116(3)	0,148(3)	0,050(2)	0,059(2)	0,045(2)
	C3	0,152(3)	0,155(3)	0,179(3)	0,076(3)	0,043(3)	0,095(3)
	N1	0,117(2)	0,111(2)	0,126(3)	0,034(2)	0,035(2)	0,061(2)
25	O1	0,154(2)	0,187(3)	0,232(3)	0,055(2)	0,007(2)	0,078(2)
	O2	0,229(3)	0,170(2)	0,178(3)	0,027(2)	0,072(2)	0,129(2)
	O3	0,258(3)	0,185(3)	0,195(3)	0,107(2)	0,130(2)	0,151(2)
	O4	0,224(3)	0,123(2)	0,118(2)	0,0613(19)	0,036(2)	0,052(2)
	O5	0,166(3)	0,176(3)	0,216(3)	0,056(2)	0,015(2)	0,017(2)
	O6	0,303(3)	0,211(3)	0,199(3)	0,098(2)	0,112(2)	0,184(2)
30	O7	0,193(3)	0,161(3)	0,226(3)	0,014(2)	0,031(2)	0,082(2)
	O8	0,173(3)	0,265(3)	0,241(3)	0,089(2)	0,058(2)	0,152(2)
	O9	0,142(2)	0,291(3)	0,190(3)	0,134(2)	0,063(2)	0,111(2)
	O10	0,281(3)	0,239(3)	0,231(3)	0,085(3)	0,103(3)	0,132(3)
	O11	0,195(3)	0,201(3)	0,270(3)	0,071(2)	0,053(2)	0,101(3)
	O12	0,244(3)	0,349(4)	0,240(3)	0,073(3)	0,065(3)	0,160(3)
35	O13	0,254(3)	0,303(3)	0,294(3)	0,165(3)	0,119(3)	0,156(3)
	O14	0,213(3)	0,260(3)	0,304(3)	0,111(3)	0,100(3)	0,141(3)
	O15	0,373(4)	0,249(3)	0,299(4)	0,086(3)	0,113(3)	0,175(3)

	O16	0,304(3)	0,259(3)	0,231(3)	0,084(3)	0,060(3)	0,129(3)
	O17	0,278(3)	0,326(4)	0,291(4)	0,131(3)	0,093(3)	0,148(3)
	O18	0,292(3)	0,265(3)	0,345(4)	0,114(3)	0,137(3)	0,147(3)
40	O19	0,364(4)	0,331(4)	0,547(5)	0,244(4)	0,175(4)	0,210(3)
	O20	0,256(3)	0,469(5)	0,324(4)	0,213(4)	0,072(3)	0,140(3)
	O21	0,280(4)	0,456(5)	0,240(3)	0,081(3)	0,097(3)	0,121(3)
	O22	0,485(5)	0,634(6)	0,858(8)	0,565(6)	0,458(5)	0,412(5)
	Zn1	0,1254(4)	0,1243(4)	0,1032(4)	0,0441(3)	0,0354(3)	0,0648(3)
45	P1	0,1359(8)	0,1224(8)	0,1214(8)	0,0354(6)	0,0448(6)	0,0775(7)
	P2	0,1410(8)	0,0950(7)	0,1151(8)	0,0453(6)	0,0360(6)	0,0476(6)
	P3	0,1128(8)	0,1494(8)	0,1373(8)	0,0452(6)	0,0281(6)	0,0749(7)
	Na1	0,2794(18)	0,2906(18)	0,2503(17)	0,1526(15)	0,1104(14)	0,1844(15)
	Na2	0,2505(17)	0,2289(17)	0,2833(18)	0,0573(14)	0,0723(14)	0,1351(15)
	Na3	0,397(2)	0,418(2)	0,2546(19)	0,1668(17)	0,1154(16)	0,2817(19)

Na4	0,2590(18)	0,2510(18)	0,2710(18)	0,1061(15)	0,0941(14)	0,1115(15)
-----	------------	------------	------------	------------	------------	------------

Таблица 4

Координационная сфера атома цинка (см. фиг.2)

Связь	Расстояние, нм	Связи	Угол, градусы
N1-Zn1	0,22548±0,00007	N1-Zn1-O4*	163,29±0,03
O3-Zn1	0,20184±0,00007	N1-Zn1-O9	87,11±0,03
O4-Zn1	0,20876±0,00007	N1-Zn1-O4	82,50±0,03
O9-Zn1	0,19882±0,00007	N1-Zn1-O3	86,57±0,03
O4*-Zn1	0,20151±0,00006	O3-Zn1-O4*	102,68±0,03
		O3-Zn1-O9	114,49±0,03
		O3-Zn1-O4	128,82±0,03
		O4-Zn1-O4*	80,86±0,03
		O4-Zn1-O9	114,66±0,03
		O9-Zn1-O4*	101,27±0,03

Таблица 5

Теоретические межплоскостные расстояния заявляемой кристаллической формы тетраэтрия нитрилотрисметилефосфонатоц инката и экспериментальные межплоскостные расстояния для полученного соединения

2θ, градусы	Эксперимент		Теоретический расчет		
	d, нм	d, нм	Кристаллографические индексы		
			h	k	l
9,97	1,114	1,109	0	0	1
11,45	0,948	0,947	1	0	0
11,98	0,928	0,919	0	1	-1
12,21	0,909	0,909	0	1	0
12,76	0,871	0,870	1	0	-1
14,25	0,780	0,770	1	-1	1
18,44	0,601	0,599	0	1	-2
18,78	0,593	0,591	0	1	1
18,98	0,587	0,586	1	1	-1
19,69	0,566	0,563	1	0	-2
19,94	0,558	0,557	2	-1	0
20,03	0,556	0,554	0	0	2
20,96	0,532	0,534	1	-2	0
21,27	0,524	0,522	2	-1	-1
22,02	0,507	0,507	1	л	2
22,18	0,503	0,501	0	2	-1
23,36	0,478	0,476	2	-1	1
24,28	0,460	0,458	2	-2	1
25,68	0,436	0,435	2	0	-2
25,91	0,432	0,430	1	9	-1
26,50	0,422	0,419	2	-2	-1
28,49	0,393	0,393	2	0	1
28,78	0,389	0,389	1	0	-3
29,36	0,382	0,381	2	1	-1
29,85	0,376	0,376	1	2	-2
30,29	0,370	0,369	0	2	1
30,77	0,365	0,364	2	-3	1
32,11	0,350	0,349	3	-2	-1
32,40	0,347	0,346	1	-3	0
33,91	0,332	0,331	0	3	-2
35,69	0,316	0,316	3	0	0
36,19	0,311	0,311	2	-2	3
36,50	0,309	0,308	3	-2	-2
36,78	0,307	0,306	0	3	-3
37,30	0,303	0,303	0	3	0
37,61	0,300	0,302	2	1	1

	38,75	0,292	0,292	1	0	-4
	39,55	0,286	0,286	1	-2	4
	40,52	0,279	0,279	2	2	-3
	40,91	0,277	0,277	3	1	л
5	41,40	0,274	0,274	1	-4	2
	41,86	0,271	0,271	1	-4	1
	42,48	0,267	0,268	2	-3	-2
	42,75	0,266	0,267	4	-3	0
	43,56	0,261	0,261	1	-4	3
	43,76	0,260	0,260	3	-4	0
10	44,88	0,254	0,253	2	-2	4
	46,66	0,244	0,244	0	2	-5
	48,02	0,238	0,239	4	-4	1
	48,14	0,237	0,237	4	0	0
	48,61	0,235	0,234	2	1	-5
	48,71	0,234	0,233	3	1	1 -
15	49,08	0,233	0,233	1	0	-5
	49,34	0,232	0,231	2	0	-5

Таблица 6

Частоты собственных колебаний полученного соединения, измеренные по спектру комбинационного рассеяния (фиг.4) и частоты собственных колебаний, рассчитанные для заявляемой кристаллической формы

	Частота, см ⁻¹		Отнесение
	Измерение	Расчет	
20	100...300	100...300	Твист-колебания внешней координационной сферы
	334...400	307...418	8-колебания O-P-O
	478	465	δ-колебания Zn-O-P
	571	500...590	δ-колебания (Zn) O-P-O
	620...700	620...700	Колебания внешней координационной сферы
25	761	720...778	δ-колебания N-C-P
	846	824	Колебания внешней координационной сферы
	878	882...895	δ-колебания Zn-O-P
	918	920	Колебания внешней координационной сферы
	1003	999...1002	Симметричные твист-колебания циклов Zn-N-C-P-O(Zn)
	1080...1160	1080...1160	Комбинационные моды внешней координационной сферы и циклов Zn-N-C-P-O(Zn)
30	1184	1176	Твист-колебания цикла Zn-O-Zn-O(Zn)
	1243	1230...1235	ν-колебания (O ₃)Zn-N(C ₃)
	1399	1393	Плоские колебания цикла Zn-O-Zn-O(Zn)
	1435	1427...1428	Антисимметричные твист-колебания циклов Zn-N-C-P-O(Zn)
	2824	2802...2830	H ₂ O...Na(O-P)
35	2827...2988	2911...3022	H ₂ O...Na(nH ₂ O)
	3200...3500	3200...3500	H ₂ O...H ₂ O

Формула изобретения

1. Кристаллическая форма тетраэтрия нитрилотрисметиленфосфонатоцинката, характеризующаяся тем, что она представляет собой тридекагидрат, относится к триклинной сингонии, имеет пространственную группу симметрии \bar{r} и размеры ячейки кристаллической решетки $a=1,12208\pm 0,00002$ нм, $b=1,12666\pm 0,00003$ нм, $c=1,23286\pm 0,00003$ нм, а углы между ребрами кристаллической решетки $\alpha=108,455\pm 0,002^\circ$, $\beta=97,168\pm 0,002^\circ$, $\gamma=117,103\pm 0,002^\circ$.

2. Кристаллическая форма по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется межплоскостными расстояниями, определяемыми методом порошковой дифракции рентгеновских лучей при температуре $20\pm 5^\circ\text{C}$, нм: 1,108...1,115; 0,946...0,949; 0,918...0,929; 0,908...0,910; 0,869...0,872; 0,769...0,781; 0,598...0,602; 0,590...0,594;

0,585...0,588; 0,562...0,567; 0,556...0,560; 0,553...0,557; 0,531...0,534; 0,521...0,525;
0,505...0,508; 0,500...0,504; 0,475...0,479; 0,457...0,461; 0,434...0,437; 0,430...0,433;
0,418...0,423; 0,392...0,394; 0,387...0,390; 0,381...0,383; 0,375...0,377; 0,369...0,371;
0,364...0,366; 0,348...0,351; 0,346...0,348; 0,331...0,333; 0,315...0,317; 0,310...0,312;
5 0,308...0,310; 0,305...0,308; 0,301...0,304; 0,299...0,302; 0,291...0,293; 0,285...0,287;
0,278...0,290; 0,276...0,278; 0,272...0,275; 0,270...0,272; 0,266...0,269; 0,265...0,268;
0,260...0,262; 0,259...0,261; 0,252...0,255; 0,243...0,245; 0,237...0,240; 0,236...0,238;
0,233...0,236; 0,232...0,234; 0,230...0,232.

3. Способ получения кристаллической формы тетранатрия

10 нитрилотрисметилеифосфонатоцинката, включающий смешивание в водном растворе нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: нитрилотрисметилеифосфоновая кислота - 24...26, оксид цинка - 13...14, гидроксид натрия - 27...30, перемешивание указанной смеси при нагревании, фильтрование и упаривание полученного фильтрата.

15 4. Способ по п.3, отличающийся тем, что при смешивании в водном растворе нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия сначала в раствор нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты вводят оксид цинка, а затем добавляют водный раствор гидроксида натрия.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что при смешивании в водном растворе
20 нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия сначала в раствор гидроксида натрия вводят оксид цинка, а затем добавляют водный раствор нитрилотрисметилеифосфоновой кислоты.

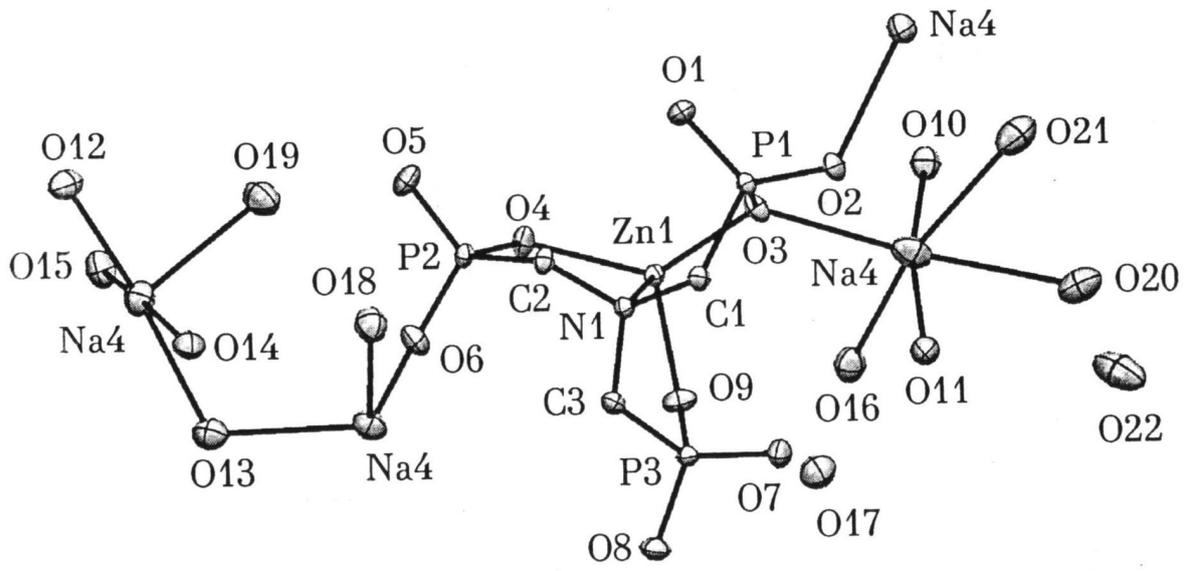
6. Способ по п.3, отличающийся тем, что после упаривания фильтрата в него вносят
25 затравочные кристаллы кристаллической формы тетранатрия нитрилотрисметилеифосфонатоцинката тридекагидрата по п.1.

30

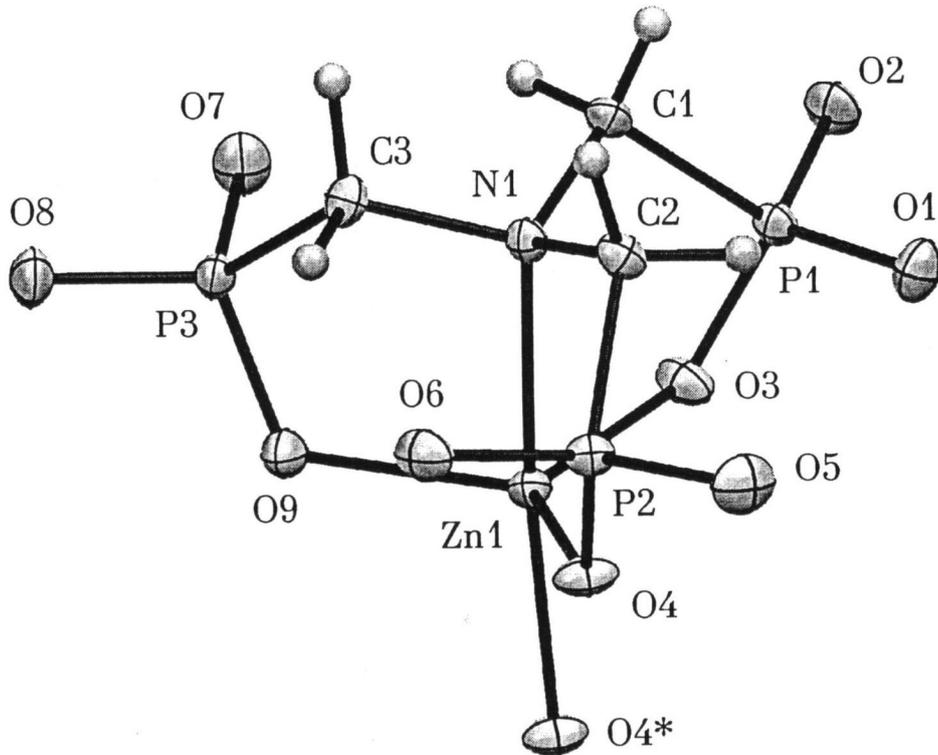
35

40

45

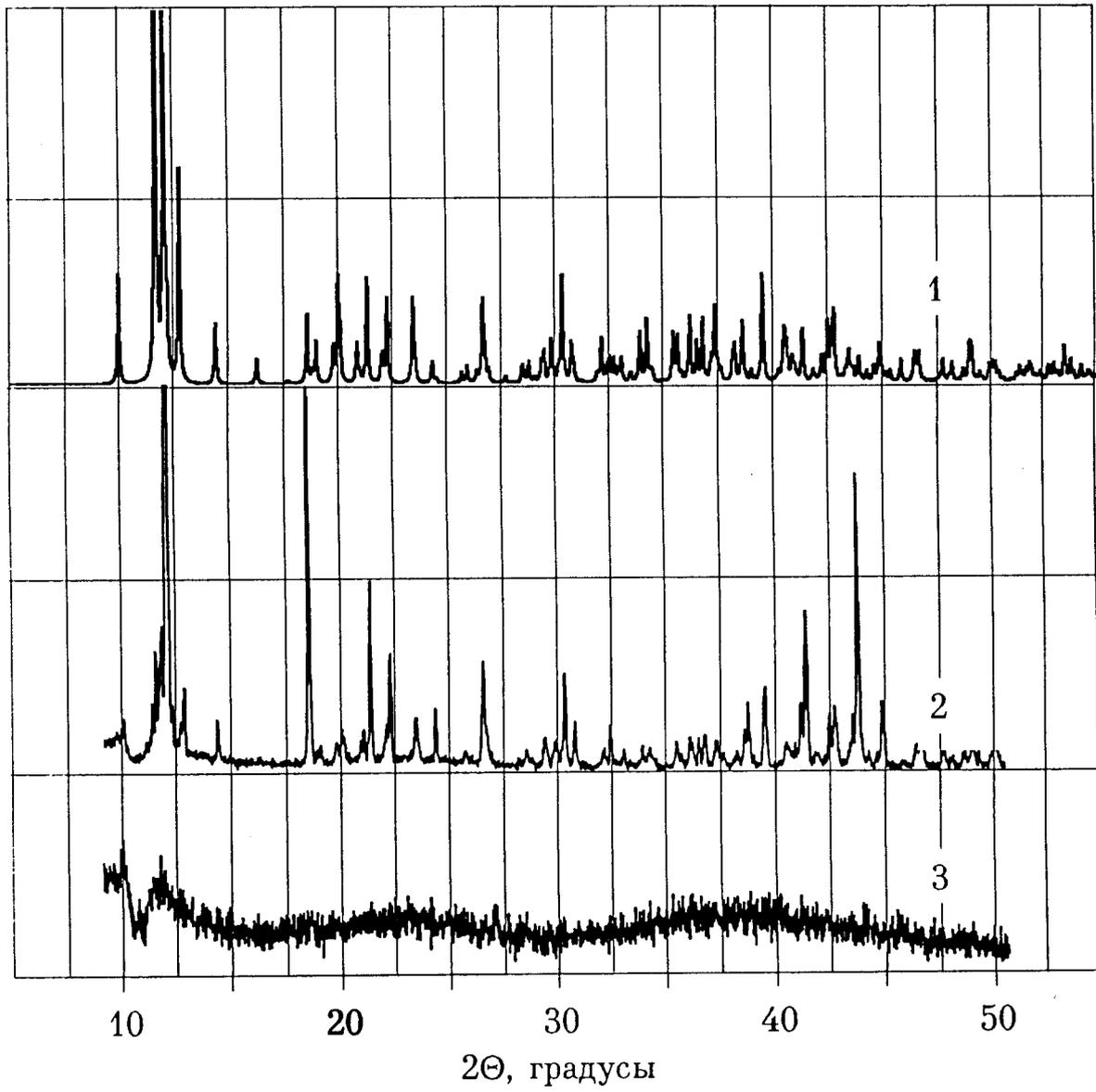


Фиг. 1



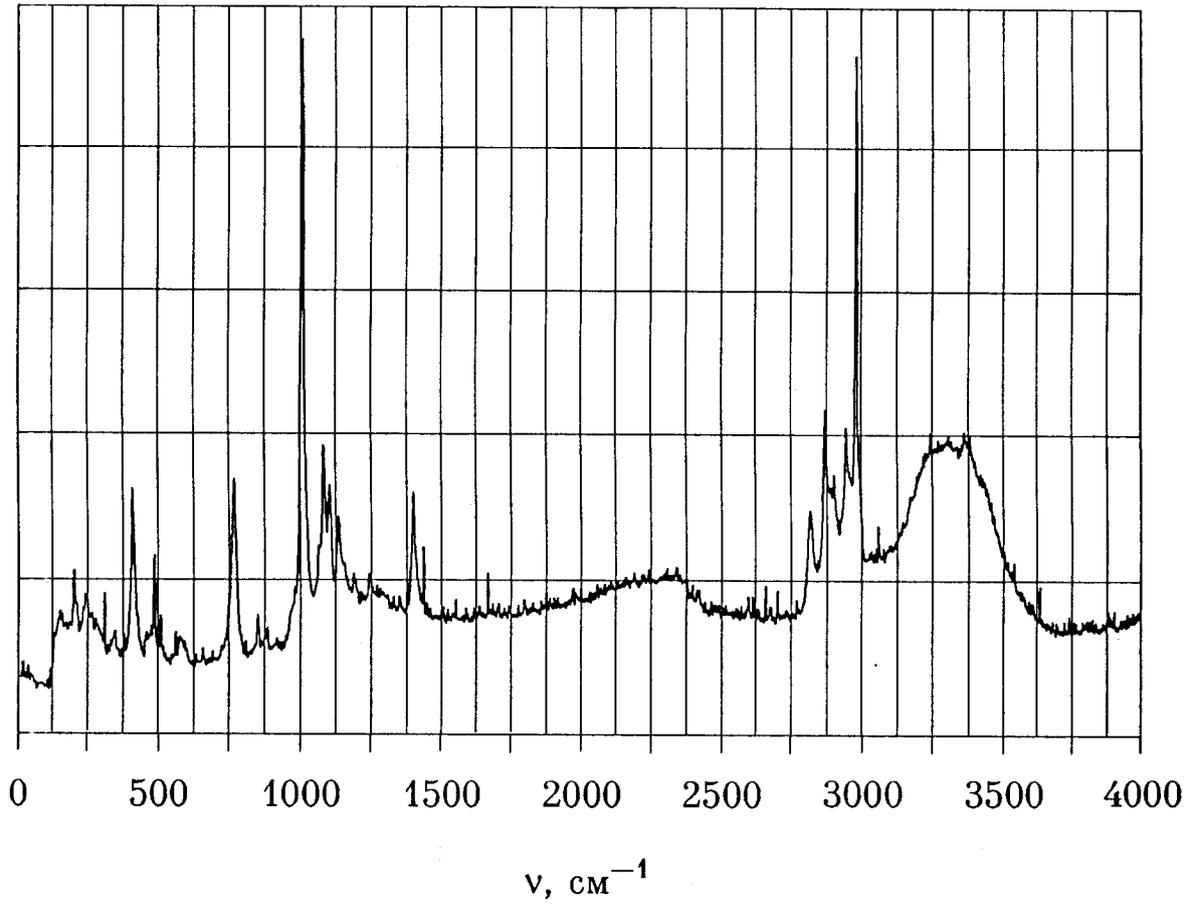
Фиг. 2

Интенсивность, отн. ед.



Фиг. 3

Интенсивность, отн. ед.



Фиг. 4