

ДО ПИТАННЯ СИНТЕЗУ ПОДВІЙНОГО НАТРІЙДІАМОНІЙ ФОСФАТУ
ГЕКСАГІДРАТУ $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Дослідження умов синтезу та вивчення властивостей подвійних фосфатів амонію та натрію має практичне значення для одержання спеціального скла і флюсу для розчинення оксидів металів при паянні, а також як регуляторів кислотності, емульгаторів та стабілізаторів в харчовій і хлібопекарській промисловості [1-5]. За своїм складом подвійні фосфати лужних металів містять одночасно макроелементи живлення рослин і тварин – натрій, нітроген та фосфор, а тому також можливе їх використання як біологічно активних сполук [6-8].

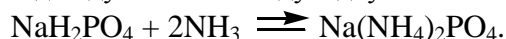
В науковій літературі описано одержання подвійного фосфату натрію-амонію, який за складом відноситься до двозаміщених, кислих фосфатів - $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ [9, 10], який базується на взаємодії розчинів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і Na_2CO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і NaCl з наступним їх концентруванням і постадійною кристалізацією цільового продукту та інших солей. Також відомо одержання $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ реактивної чистоти (ч.д.а.) шляхом розчинення в гарячій воді $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl з наступним охолодженням до 10°C і кристалізацією продукту, вихід якого складає 71% [11]

Недоліком цих методів є багатокомпонентність реакційної маси, можливість співосадження разом з цільовим продуктом інших солей і неможливість утворення трізаміщеного фосфату натрію-амонію.

Серед подвійних амонійних фосфатів відомості про $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ відсутні або обмежені [1-3, 6-11]. Тому, метою даної роботи є вивчення умов одержання та дослідження хімічними і фізико-хімічними методами аналізу подвійного натрійдіамонійфосфату гексагідрату $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Експериментальна частина

Подвійний натрійдіамонійфосфат гексагідрат $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ одержували відповідно до методики [12] при змішуванням розчину $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з концентрованим водним розчином аміаку при $0 - 5^\circ\text{C}$ і витримуванням реакційної суміші впродовж 48 год. до повного осадження цільового продукту. Утворення продукту індивідуального складу відбувається за схемою:



Як вихідні реагенти для синтезу використовували $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), а також концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) (ч.д.а.).

Синтез проводили за наступною методикою: наважку $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 40.0 г розчиняли в 50 мл води (34%-ний розчин NaH_2PO_4), а потім до розчину натрій дигідрофосфату додавали концентрований водний розчин аміаку (22-23%) об'ємом 100 мл (2.5 стехіометричної кількості NH_3 за рівнянням реакції), суміш поміщали в холодильну камеру при $0 - 5^\circ\text{C}$ та витримували впродовж 48 год. до повного осадження продукту. Осад відділяли від маточного розчину фільтруванням і витримували на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до досягнення постійної маси. В результаті одержали полідисперсний кристалічний продукт білого кольору. За хімічним складом продукт відповідав брутто-формулі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула речовини $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для синтезованого $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

розраховано, %: $\text{Na}_2\text{O} - 11.82$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 27.07$; $\text{NH}_3 - 13.00$; $\text{H}_2\text{O} - 48.11$;

знайдено, %: $\text{Na}_2\text{O} - 11.50$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 26.31$; $\text{NH}_3 - 13.00$; $\text{H}_2\text{O} - 49.19$.

Вміст натрію визначали за допомогою полум'яневої фотометрії [13], P_2O_5 – ваговим методом [14], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [14], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні впродовж 2 год. при 750°C .

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_α -випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ $4-80^\circ$. Крок сканування складав $0,05^\circ$, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $\text{K}\alpha_1$ – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної ґратки твердих дифосфатів, індіціювання

рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [15–18].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000 – 400 см⁻¹ за допомогою спектрофотометра Spесord–75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3 – 0.5% мас.

Обговорення результатів

На (рис. 1) наведені ІЧ спектри вихідного дигідрофосфату натрію NaH₂PO₄·2H₂O середнього, подвійного кислого фосфату натрію-амонію, гідрофосфату амонію та одержаного подвійного фосфату натрію амонію . В (табл. 1) наведені максимуми смуг поглинання на ІЧ спектрах з віднесеннями.

Таблиця 1

Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах фосфатів

NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	NaNH ₄ PO ₄ ·4H ₂ O	Na(NH ₄) ₂ PO ₄ ·6H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Смуги віднесення
3450пл. 3300-2700шп. 2815с.	3350-2700шп. 3350 пл. 3240ср. 2880сл. 2720 пл.	3250-2650шп. 3185сл. 3046ср. 2945сл. 2900пл. 2885сл. 2814ср.	3250-2500шп.	ν(-OH), ν _{as} (-NH)
2400 ср.	2415 сл. 2220сл. 2175пл. 1945сл. 1920ср.	2210ср. 1945с.	2205с. 2025пл. 1942с.	ν(-OH (POH))
1710пл.	1718сл. 1700ср.	1715ср.	1716ср. 1702пл.	δ (H ₂ O)
1636с.	1600пл.	1670сл. 1645сл.	1675сл. 1645сл. 1620сл.	δ(H ₂ O), δ _{as} (NH ₄ ⁺)
	1486ср. 1466сл. 1448сл.	1510 пл. 1465с. 1410сл.	1516ср. 1455с. 1410ср.	δ _s (NH ₄ ⁺)
1300с. 1240 ср.	1245с.	1240сл. 1210сл.	1220с.	δ(POH)
1164с.-1100пл.				ν _{as} (PO ₂)
1050с.	1060с.	1074с. 1060с. 1025сл.	1052с. 1015пл.	ν _s (PO ₂), ν _{as} (PO ₃), ν _{as} (PO ₄) (PO)
985ср. 935с.	995с.	950с. 900ср.	946с. 900с.	ν _s (PO ₃) ν _{as} (PO ₂) (H ₂) ν _s (PO ₄) (PO)
870с. 830сл.	884с. 814сл.	860пл.	850сл.	ν _s (PO) (H) ν _s (PO ₂) (H ₂)
725сл.	690ср. 668сл.	700сл. 646сл.	668сл.	γ(POH)
	610с.			δ _{as} (OPO)
565ср. 535с. 510сл.	548пл. 534с.	554ср. 530с.	554с. 530с.	δ _{as} (PO ₄), δ(O ₃ PO'), δ(O ₂ PO ₂ '?)
424		460пл. 425ср.	460ср. 445пл.	δ _s (PO ₄), δ(O ₃ PO')

За даними ІЧ-спектроскопії в спектрі подвійного натрійдіамонійфосфату в області 3250-2650 см⁻¹ спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань води та йона амонію, яка зміщена порівняно зі спектрами Na₃PO₄·12H₂O, Na₂HPO₄·2H₂O, NaH₂PO₄·2H₂O, NaNH₄PO₄·4H₂O в нижчу область поглинання як і в гідрофосфату амонію внаслідок появи додаткових валентних коливань групи –NH.

В області 2250-1545 см⁻¹ присутні смуги поглинання, які можливо можна віднести до валентних коливань –ОН групи води, які утворюють водневий зв'язок з ортофосфатним аніоном[19].

У спектрах всіх речовин, які наведені на рис. 1 та в табл. 1 у діапазоні 1700-1600 cm^{-1} спостерігаються також деформаційні коливання води, а в амонійних можуть знаходитися коливання, які можна віднести деформаційно асиметричних групи NH_4^+ . Виділити з суперпозиції характерні коливання води і йона амонію неможливо.

Одночасно в ділянці 1516-1410 cm^{-1} фіксуються смуги поглинання, характерні тільки для йону NH_4^+ – деформаційно асиметричні коливання, які присутні в усіх амонійних фосфатах, лише збільшується інтенсивність при переході від однозаміщених до тризаміщених фосфатів амонію [19, 20, 21].

В області 1300-1200 cm^{-1} кислих фосфатів (табл.1) розміщена смуга поглинання, яка відноситься до деформаційних коливань $\delta(\text{PO}(\text{H}))$, які характерні для протонованих фосфатів [19], а для амонійних – коливання груп P–O в ланцюгу –P–O–N– NH_3 [22, 23], які слабо проявляються в $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Асиметричні і симетричні валентні коливання фосфатних груп H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} спостерігаються в областях 1160-900 cm^{-1} у вигляді сильних і середніх смуг поглинання.

В спектрах усіх кислих фосфатів проявляються коливання в ділянці 884-814 cm^{-1} на основі ізотонічного зміщення і відносяться до неплосинного деформаційного коливання групи Н–О–Р [19], які слабо виражені в спектрі $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у вигляді плеча при 860 cm^{-1} .

Слабкі смуги поглинання спостерігаються при 725-600 cm^{-1} , які відповідають коливанням груп ОРО середніх фосфатів і лібриційним коливанням $\gamma(\text{РОН})$ в кислих протонованих фосфатах. В діапазоні 565-410 cm^{-1} спостерігаються деформаційні симетричні і асиметричні коливання груп $\delta_s(\text{PO}_4)$, $\delta(\text{O}_3\text{PO}')$ [21, 24].

Таким чином, дані ІЧ спектрів підтверджують структуру одержаного подвійного натрійдиамоній фосфату гексагідрату.

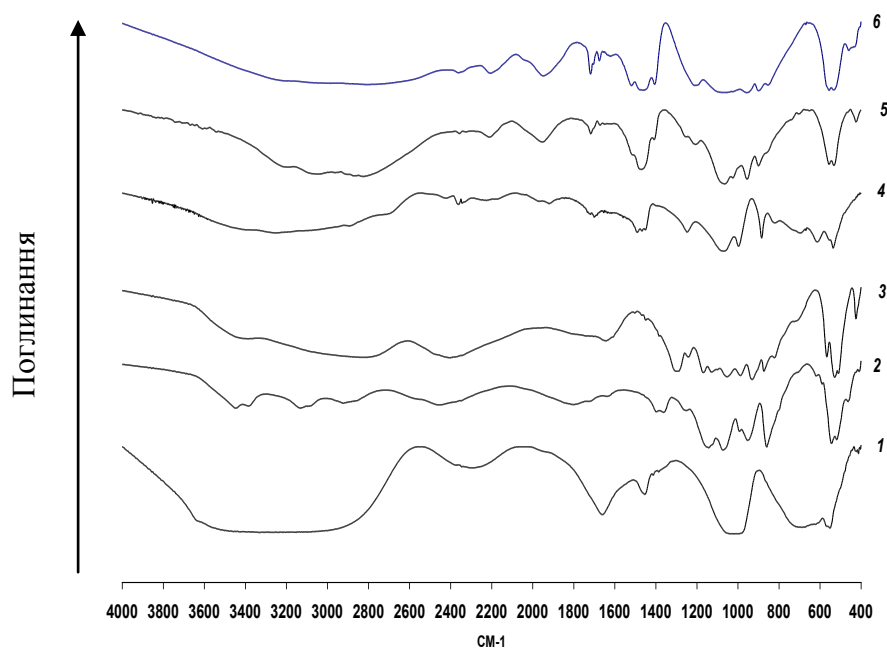
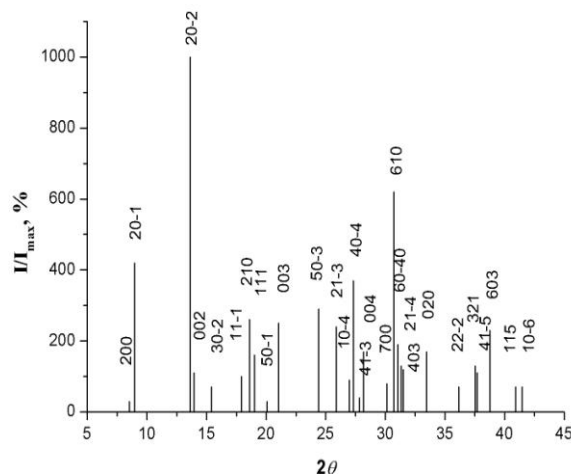


Рис. 1. ІЧ-спектри фосфатів середніх, кислих, подвійних натрію і амонію:
 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 1; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 3; $\text{NaHNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 4; $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 5; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 6.

На основі результатів рентгенофазового аналізу для подвійного натрійдиамоній фосфату $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) встановлено його просторову групу $P2/m$, яка має моноклінний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки: $a = 22,107(15) \text{ \AA}$; $b = 5,356(4) \text{ \AA}$; $c = 13,478(4) \text{ \AA}$; $\beta = 109,99^\circ$ (табл.2). Дані результати відрізняються від відомого подвійного кислого натрійамоній фосфату $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який має триклінний тип кристалічної ґратки з просторовою групою $P-1(2)$ та з параметрами елементарної комірки: $a = 10,636(0) \text{ \AA}$; $b = 6,918(7) \text{ \AA}$; $c = 6,435(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,46^\circ$; $\beta = 97,87^\circ$; $\gamma = 109,20^\circ$ [25].


 Рис. 2. Штрих рентгенограма $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 2

 Рентгенографічна характеристика зразку кристалічного $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

№	2θ	d exp.	I	H K L
1	8,52	10,3748	3	2 0 0
2	8,97	9,8622	42	2 0 -1
3	13,62	6,5028	100	2 0 -2
4	13,95	6,3492	11	0 0 2
5	15,43	5,7413	7	3 0 -2
6	17,93	4,9467	10	1 1 -1
7	18,60	4,7706	26	2 1 0
8	19,01	4,6691	16	1 1 1
9	20,07	4,4242	3	5 0 -1
10	21,04	4,2230	25	0 0 3
11	24,39	3,6501	29	5 0 -3
12	25,88	3,4430	24	2 1 -3
13	26,99	3,3036	9	1 0 -4
14	27,33	3,2628	37	4 0 -4

№	2θ	d exp.	I	H K L
15	27,83	3,2055	4	4 1 -3
16	28,16	3,1695	17	0 0 4
17	30,15	2,9640	8	7 0 0
18	30,70	2,9122	62	6 1 0
19	31,05	2,8803	19	6 0 -4
20	31,32	2,8559	13	2 1 -4
21	31,51	2,8391	12	4 0 3
22	33,47	2,6772	17	0 2 0
23	36,18	2,4830	7	2 2 -2
24	37,55	2,3956	13	3 2 1
25	37,72	2,3848	11	4 1 -5
26	38,79	2,3216	23	6 0 3
27	40,95	2,2039	7	1 1 5
28	41,48	2,1768	7	1 0 -6

Таким чином, нами виділено з водно-аміачних розчинів кристалічний натрійдіамоній фосфат гексагідрат індивідуального складу $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На основі одержаних результатів підтверджено склад, властивості, наявність молекул води і йону амонію. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії проведено порівняння спектрів одержаної речовини з відомими сполуками, встановлено її індивідуальність, яка підтверджується рентгенофазовим аналізом.

РЕЗЮМЕ

Одержано кристалічний подвійний натрійдіамоній фосфат гексагідрат $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з водно-аміачних розчинів. Склад і властивості вивчено на основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного та рентгенофазового). Встановлено кристаллографічні дані: $a = 22,107(15) \text{ \AA}$; $b = 5,356(4) \text{ \AA}$; $c = 13,478(4) \text{ \AA}$; $\beta = 109,99^\circ$, прост. гр. $P2/m$, моноклінна сингонія. Також досліджено та інтерпретовано ІЧ спектри одержанного подвійного фосфату.

РЕЗЮММЕ

Получен кристаллический двойной натрийдиаммоний фосфат гексагидрат $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из водно-аммиачных растворов. Химический состав и свойства изучены методами комплекса анализов (химического, ИК-спектроскопии, РФА). Установлено кристаллографические данные: $a = 22,107(15) \text{ \AA}$; $b = 5,356(4) \text{ \AA}$; $c = 13,478(4) \text{ \AA}$; $\beta = 109,99^\circ$, простр. гр. $P2/m$, моноклинная сингония. Также исследованы и интерпретированы ИК спектры полученного двойного фосфата.

SUMMARY

Crystalline double sodium-diammonium phosphate hexahydrate $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was obtained from water-ammonia solutions. The chemical composition and properties of synthesized compound were studied by chemical, IR spectroscopy, XRPD methods. The following crystallographic data were obtained: $a = 22,107(15) \text{ \AA}$; $b = 5,356(4) \text{ \AA}$; $c = 13,478(4) \text{ \AA}$; $\beta = 109,99^\circ$, simple. f. $P2/m$, monoclinic. IR spectra of obtained double phosphate were studied and interpreted.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М., Иностранная литература, 1962. – 688с.
2. Гофман И.Л. Соли фосфорных кислот и их использование/ И.Л. Гофман // Хим. наука и пром. – 1957. – Т. 2, №6. – С.706-713.
3. Кисилев А.А. Разработка технологии реактивных марок фосфатов аммония и натрия из растворов технического фосфата аммония: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01/ Киселев А. А. – М., 2005. – 151 с.
4. Пищевые фосфаты фирмы "Budenlieim" // Мяс. технол. – 2003, №3. – С.5-7.
5. Патент № 63511 А, України, А23L 1/22. Суміш харчова фосфатна / Г. І. Гончаров, В. В. Фоменко, І. М. Страшинський (Україна); заявник і патентотримач Національний університет харчових технологій. Заявл 25.04.2003; Опубл. 15.01.2004. Бюл. № 1.
6. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений и солей / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – Т. 2. – 1558 с.
7. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под редакцией С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464с.
8. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под редакцией Н.Н. Постникова. – М.: Химия, 1976. – 336с.
9. Патент КНР № CN100395179 С, C01B25/45. Процес виробництва динатрій гідрофосфату / Ю. Youping , Dengxiao Сюн (КНР); заявник і патентотримач Хубэй Xingfa Chemicals Group Co., Ltd. № CN 200610019734 від 27.07.2006; Опубл. 18.06.2008.
10. Патент США № US5728359 А, C01B25/45. Спосіб одержання фосфату амонію і натрію / Raymond L. Nip (США); заявник і патентотримач Raymond L. Nip. № US 08/542,487 від 13.10.1995; Опубл. 17.03.1998.
11. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В.Карякин, И. И.Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 248 с.
12. Патент України № 94876. Спосіб одержання кристалічного гексагідрату натрійдіамонійфосфату / І. Д. Жиляк, В. А. Копілевич, Коваль В.Я., Сенік І.М., Ляховська Н.О.; заявник і патентотримач Нац. ун-т біоресурсів і природокористування. № а 201009509 від 29.07.2010. Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 11.
13. Иванов В. М. Аналитическая химия натрия. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Иванов, К. А. Семенов, Г. В. Прохорова, Е. Ф. Симонов. – М.: Наука, 1986. – С. 255.
14. ГОСТ 20851.1–75 (СТ СЭВ 2531–80, СТ СЭВ 2532–80, СТ СЭВ 3369–81), ГОСТ 20851.2–75 – ГОСТ 20851.4–75. Удобрения минеральные. Методы анализа. –01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 75 с.
15. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Varabash [et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
16. Щехтман В.Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В.Ш. Щехтман, Р.А. Диланян. – Черногорловка (Моск. обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
17. Altomare A. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern / A. Altomare, R. Caliendo, C. Cuocci[et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – Vol. 36, № 3. – P. 906–913.
18. http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
19. Ильясова А.К. ИК-спектры некоторых кислых ортофосфатов / А.К. Ильясова, Р.А. Гескина. – Химия и технология конденсированных фосфатов. – Алма-Ата. – Наука, 1970. – С. 153 – 157.
20. Печковский В.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В. В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. – М.: Наука, 1981. – 248 с.
21. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
22. www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
23. Искужина Р. Р. Синтез пентабората аммония. Кристаллическая структура и ИК-спектры поглощения NH₄[B₅O₆(OH)₄]·2H₂O / Р. Р. Искужина, Р. Н. Галиахметов, А. Г. Мустафин //Вестн. Башкирского университета. – Химия. – 2012. – Т. 17, №3. – С. 1253-1256.
24. Дмитриевский Б.А. О технологии получения чистого трифосфата натрия / Б.А. Дмитриевский, Е.И. Белкин, Е.Б. Ярош // ЖПХ. – 1998. – Т. 71, №8. – С. 1384-1385.
25. G.Ferraris. Hidrogen bonding in the crystalline state. Crystal structure and twinning of NaNH₄HPO₄·4H₂O (Stercorite) Lokality: guano deposits / G. Ferraris, M. Franchini-Angela // Acta Crystallographica. – 1974. – Section B 30. – P. 504–510.

Поступило до редакції 01.12.2016 р.