

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

І. Д. Жиліяк¹, В. А. Копілевич², Л. Ю. Очеретенко¹¹Уманський національний університет садівництва, м. Умань²Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ

УДК 546.47

ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНОГО ТРИЦИКЛОФОСФАТУ ЛІТІЮ-КАЛІЮ МОНОГІДРАТУ $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Вивчення умов синтезу та властивостей циклічних триметафосфатів лужних металів має важливе значення в техніці для одержання вогнетривів, миючих засобів, будівельних матеріалів, як зубопротезні матеріали, добрива тощо [1-2]. В останній час значно зросли обсяги застосування матеріалів на основі метафосфатів у квантовій електроніці та оптиці, завдяки їх особливим нелінійно-оптичним та електрофізичним властивостям [3-6]. Одним із перспективних напрямів досліджень є використання триметафосфатів лужних металів як вихідних реагентів прекурсорів для одержання нових перспективних матеріалів з високою іонною провідністю [7,8].

В хімії фосфатів відомо одержання сполук, що відносяться до метафосфатів лужних металів, як $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ [9], а також описано одержання кристалічного $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у декілька стадій [10]: спочатку проводять взаємодію між триметафосфатом натрію і нітратом срібла з утворенням $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$, який відділяють від маточного розчину; далі до осаду $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$ додають розчини LiCl і KCl , взятих у молярному співвідношенні 1:2, і при цьому утворюється осад AgCl , який видаляють. Далі до маточного розчину додають етанол для утворення осаду; одержаний осад промивають 2% розчином метанолу і висушують при температурі 60 °С протягом декількох днів.

Недоліком цього методу є багатостадійність і багатокомпонентність реакційної маси; висока температура висушування, що призводить до деструкції трициклофосфат-аніона, співосадження разом з цільовим продуктом інших солей і неможливість одержання полікристалічних матеріалів високої чистоти.

Метою даної роботи є вивчення умов одержання та дослідження хімічними і фізико-хімічними методами аналізу подвійного трициклофосфату літію-калію моногідрату $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Експериментальна частина

В роботі як вихідний реагент для синтезу $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ використовувався триметафосфат калію $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$, одержаний методом дегідратації однозаміщеного фосфату калію в оцтовокислому середовищі при нагріванні до 115 °С протягом двох годин [11]. З метою інтенсифікації процесу використовували твердий KH_2PO_4 (ч.д.а.). За даними рентгенофазового аналізу $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ відповідає описаному в літературі [12].

Подвійний трициклофосфат літію-калію моногідрат $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отримували відповідно до методики [13] на основі обмінної взаємодії розчинів солей $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ і LiClO_4 взятих відповідно до мольного співвідношення K_2O і Li_2O 3:1.

Утворення продукту індивідуального складу в розчині відбувається за схемою реакції:



При цьому одержують осад KClO_4 , який відділяють від фільтрату. До одержаного фільтрату додають метанол внаслідок чого утворюється полідисперсний осад, який відфільтровують і витримують на повітрі при 15÷25 °С до досягнення постійної маси.

Як вихідні реактиви для синтезу використовували LiClO_4 кваліфікації (ч.д.а.), а також метанол (ч.д.а.). Вміст літію та калію визначали за допомогою полум'яневої фотометрії [14, 15], P_2O_5 – ваговим методом [16], вміст води за втратою маси при нагріванні протягом двох годин при 750 °С. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [17].

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°. Крок сканування складав 0,05°, 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 решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [18–20]. Уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки

структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням параметрів ізоструктурних речовин, які наведені в літературі, за програмою PowderCell 2.4. [21].

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.

Синтез виконували у такому порядку. Наважку K₃P₃O₉ масою 22.37 г розчиняли в 40 мл води, LiClO₄ масою 20.19 г розчиняли в 20 мл води, а потім до розчину триметафосфату калію додавали розчин перхлорату літію до одержання осаду KClO₄, який відділяють фільтруванням. До одержаного фільтрату при постійному перемішуванні додають метанол об'ємом 100 мл, внаслідок чого утворюється полідисперсний осад, який відфільтровують і витримують на повітрі при 15÷25 °С до досягнення постійної маси. Таким чином одержували полідисперсний кристалічний продукт білого кольору, який за хімічним складом відповідає брутто-формулі Li₂O·2K₂O·3P₂O₅·2H₂O, молекулярна формула речовини LiK₂P₃O₉·H₂O.

Для синтезованого **LiK₂P₃O₉·H₂O**:

розраховано, %: Li₂O – 4.39; K₂O – 27.70; P₂O₅ – 62.61; H₂O – 5.30;

зайдено, %: Li₂O – 4.39; K₂O – 27.65; P₂O₅ – 62.63; H₂O – 5.33.

Аніонний склад продукту становив, % P₂O₅ – (відн.): P₃O₉³⁻ – 96.4; P₂O₇⁴⁻ – 2.1; PO₄³⁻ – 1.5.

Обговорення результатів

На (рис.1) наведено ІЧ спектри триметафосфату калію K₃P₃O₉ та одержаного подвійного метафосфату LiK₂P₃O₉·H₂O. В (табл. 1) наведені максимуми смуг поглинання на ІЧ спектрах з віднесеннями.

За даними ІЧ-спектроскопії вода присутня в молекулярній формі, в спектрі подвійного метафосфату LiK₂P₃O₉·H₂O в області 3550-3300 см⁻¹ спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань групи υ(-ОН), а в діапазоні 1695-1550 см⁻¹ знаходяться також деформаційні коливання води [22–24].

В ІЧ-спектрах циклотрифосфатів K₃P₃O₉ і LiK₂P₃O₉·H₂O (рис. 1, табл. 1) в діапазоні 1478-530 см⁻¹ набір коливальних мод, було віднесено наступним чином: смуги в області 1478-1215 см⁻¹ до асиметричних коливань ν_{as}(OPO), дві смуги в частотному діапазоні 1165-1105 см⁻¹ до симетричних коливань ν_s(OPO). Інтенсивні смуги близько 1000-975 см⁻¹ та слабкі смуги в інтервалі 896-835 см⁻¹ віднесено до асиметричних коливань ν_{as}(POP) груп [PO₃]_n. Коливання при 765-750 см⁻¹ інтерпретовано як симетричні коливання POP зв'язку ν_s(POP). Коливальні моди, що знаходяться в частотній області 675-430см⁻¹ інтерпретовано, як деформаційні коливання δ (PO), (PO₂)[7,8,24].

Таблиця 1

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

K ₃ P ₃ O ₉	LiK ₂ P ₃ O ₉ ·H ₂ O	Смуги віднесення
	3550-3380шп. 3300 пл.	υ(-ОН),
	1696пл. 1670ср. 1550пл.	δ (H ₂ O)
1400пл. 1295с. 1270ср. 1215сл.	1478сл. 1445пл. 1405пл. 1305с. 1290пл. 1215сл.	ν _{as} (OPO)
1160с. 1105с.	1165сл. 1110с.	ν _s (OPO)
975с. 896пл. 835сл.	1000с. 890пл. 850сл.	ν _{as} (POP)
765с. 750с.	765с.	ν _s (POP)
675ср. 635сл.	675ср. 640сл.	δ (PO ₂)
520с. 490сл. 430сл.	530с. 500пл. 460пл. 430сл.	δ (PO)

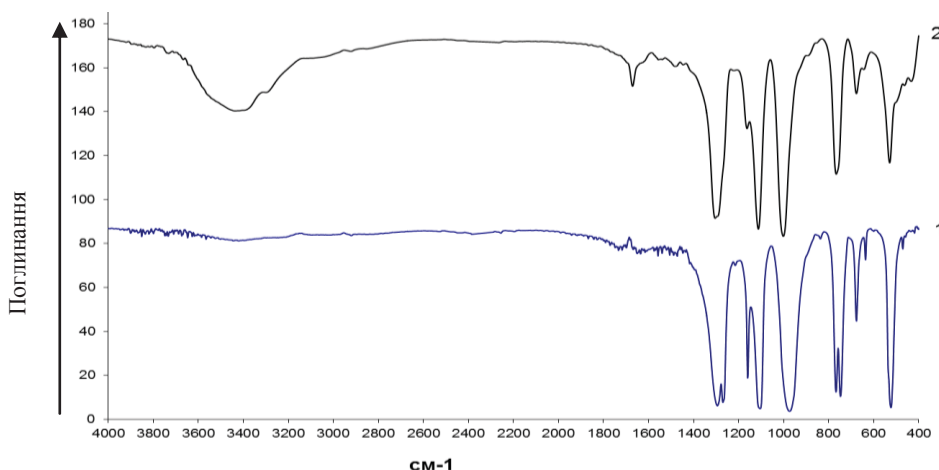


Рис. 1. ІЧ-спектри трициклофосфатів: $K_3P_3O_9$ – 1; $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$ – 2.

За даними рентгенофазового аналізу синтезований кристалічний гідратований подвійний триметафосфат літію-калію $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$, представлений однією фазою, тобто є речовиною індивідуального складу (табл. 2). Методом повнопрофільного (Рітвельда) аналізу (рис. 2) встановлено та уточнено його просторову групу як $P2_1/c$, він має моноклінний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки: $a=8.665(6) \text{ \AA}$, $b=14.486(3) \text{ \AA}$, $c=7.623(2) \text{ \AA}$, $\beta=99.89^\circ$, $V=942.74 \text{ \AA}^3$ і це відповідає даним, описаним в літературі [10].

Таблиця 2

Рентгенографічна характеристика зразка кристалічного трициклофосфату літію-калію моногідрату $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$

№ п/п	2 θ	d exp.	I, %	Н К L	№ п/п	2 θ	d exp.	I, %	Н К L
1.	10.354	8.5368	82.25	1 0 0	35.	35.843	2.5032	7.89	2 4 1
2.	12.024	7.3547	84.23	1 1 0	36.	36.131	2.4840	10.99	3 1 1
3.	12.21	7.2431	8.45	0 2 0	37.	36.617	2.4521	10.99	2 2 2
4.	13.269	6.6672	25.07	0 1 1	38.	37.21	2.4143	10.70	0 6 0
5.	15.554	5.6925	16.06	-1 1 1	39.	38.219	2.3529	8.17	-2 4 2
6.	16.034	5.5230	9.30	1 2 0	40.	39.681	2.2695	14.37	1 1 3
7.	16.993	5.2134	18.59	0 2 1	41.	40.274	2.2375	16.34	3 4 0
8.	18.073	4.9042	12.39	1 1 1	42.	40.447	2.2283	5.92	-3 4 1
9.	20.794	4.2684	6.48	2 0 0	43.	41.172	2.1907	6.20	1 6 1
10.	21.121	4.2029	44.79	1 3 0	44.	43.934	2.0592	12.11	0 4 3
11.	22.944	3.8730	6.20	-2 1 1	45.	44.196	2.0476	17.75	-3 4 2
12.	23.345	3.8074	12.11	-1 3 1	46.	44.206	2.0471	12.11	4 2 0
13.	24.179	3.6778	27.89	-1 0 2	47.	46.135	1.9659	12.11	-4 3 1
14.	25.12	3.5422	18.31	1 3 1	48.	46.483	1.9520	24.51	4 3 0
15.	26.434	3.3690	55.21	2 1 1	49.	47.139	1.9264	8.17	3 3 2
16.	26.717	3.3339	21.69	1 4 0	50.	47.775	1.9022	8.73	-1 5 3
17.	26.72	3.3336	21.69	0 2 2	51.	47.782	1.9019	10.70	3 5 1
18.	27.171	3.2793	7.32	-1 2 2	52.	48.877	1.8618	8.17	0 1 4
19.	27.317	3.2620	44.23	0 4 1	53.	49.203	1.8503	7.89	-4 4 1
20.	28.216	3.1602	44.79	1 1 2	54.	49.5	1.8399	5.07	-2 7 1
21.	28.532	3.1259	10.99	-1 4 1	55.	49.616	1.8358	6.48	-3 6 1
22.	28.82	3.0952	23.10	-2 0 2	56.	50.039	1.8213	10.99	-2 5 3
23.	28.878	3.0891	37.18	-2 3 1	57.	50.302	1.8124	9.01	0 7 2
24.	29.486	3.0269	44.23	-2 1 2	58.	50.663	1.8003	13.24	1 5 3
25.	30.022	2.9740	49.30	1 4 1	59.	50.889	1.7929	6.76	-3 4 3
26.	30.529	2.9258	9.86	-1 3 2	60.	51.998	1.7572	7.04	-4 4 2
27.	31.404	2.8462	45.07	-2 2 2	61.	52.619	1.7379	6.48	-1 8 1
28.	31.412	2.8456	100.00	3 0 0	62.	54.408	1.6849	5.63	-1 4 4
29.	32.028	2.7922	5.07	3 1 0	63.	54.865	1.6719	5.63	-4 3 3
30.	32.394	2.7615	28.17	2 4 0	64.	55.087	1.6657	5.63	-5 0 2
31.	33.114	2.7030	18.59	0 5 1	65.	55.2	1.6626	6.48	1 3 4
32.	33.273	2.6905	18.31	-2 4 1	66.	55.481	1.6548	6.48	-5 1 2
33.	34.018	2.6333	6.48	-3 2 1	67.	58.912	1.5664	7.61	3 4 3
34.	34.385	2.6060	9.01	2 0 2	68.	63.166	1.4707	7.32	3 8 1

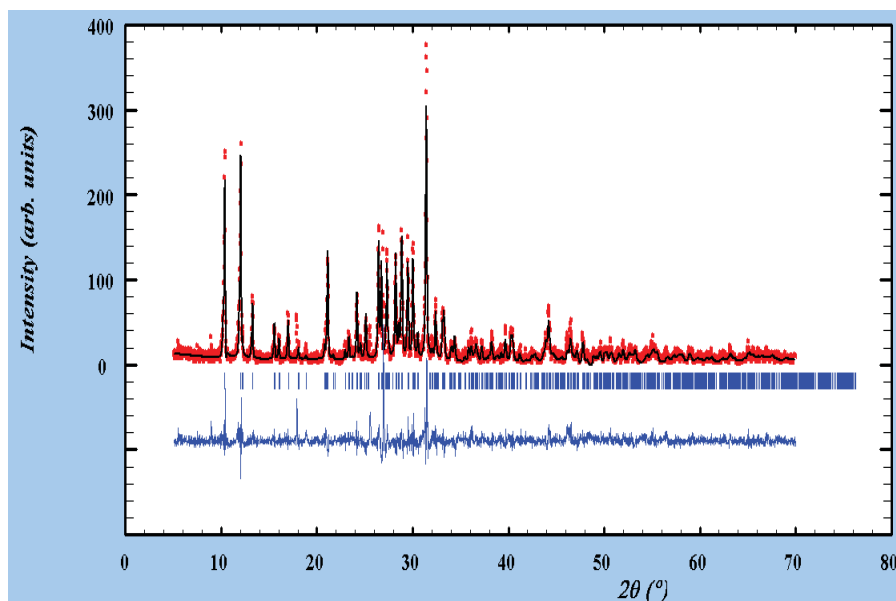


Рис. 2. Обробка рентгенівських даних за методом Рітвельда для $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$

Таким чином з водних розчинів виділено кристалічний подвійний трициклофосфат літію-калію моногідрат індивідуального складу $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$. На основі одержаних результатів підтверджено склад, властивості, наявність молекули води та аніону циклічного типу. Методом ІЧ-спектроскопії проведено порівняння спектрів одержаної речовини з відомими сполуками, встановлено її індивідуальність, яка підтверджується рентгенофазовим аналізом.

РЕЗЮМЕ

Одержано кристалічний подвійний трициклофосфату літію-калію моногідрату $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ з водних розчинів. Склад і властивості вивчено на основі результатів комплексу аналізів (хімічного, паперової хроматографії, ІЧ спектроскопічного та рентгенофазового). Встановлено кристаллографічні дані: $a=8.665(6)$ Å, $b=14.486(3)$ Å, $c=7.623(2)$ Å, $\beta=99.89^\circ$, прост. гр. $P2_1/c$, моноклінна сингонія. Також досліджено і інтерпретовано ІЧ спектри поглинання в області $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

РЕЗЮММЕ

Получен кристаллический двойной литий-калий моногидрат $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов. Химический состав и свойства изучены методами комплекса анализов (химического, бумажной хроматографии, ИК-спектроскопии, РФА). Установлено кристаллографические данные: $a=8.665(6)$ Å, $b=14.486(3)$ Å, $c=7.623(2)$ Å, $\beta=99.89^\circ$, простр. гр. $P2_1/c$, моноклинная сингония. Также исследованы и интерпретированы ИК спектры поглощения в области $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

SUMMARY

Crystalline double Lithium Dipotassium Trimetaphosphate Monoglydrate $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ of waters solutions. The chemical composition and properties of the studied complex analysis methods (chemical, paper chromatography, IR spectroscopy, XRD). The following crystallographic data are obtained: $a=8.665(6)$ Å, $b=14.486(3)$ Å, $c=7.623(2)$ Å, $\beta=99.89^\circ$, simple.f. $P2_1/c$, monoclinic. IR spectra of absorption are studied and interpreted at the range of $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М., Иностранная литература, 1962. – 688с.
2. Тананаев И.В. Современное состояние и перспективы развития химии фосфатов / И.В. Тананаев, В.П. Орловский // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31, № 87. – С.1923-1930.
3. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава – К.: Наукова думка, 1998. – 297 с.
4. Фосфатные лазерные стекла. /Под ред. Жаботинского М.Е. – М.: Наука, 1980. – 342 с.
5. Pagnier T. Electrochemical properties of phosphate based semi-conductive glasses / T. Pagnier, M. Fouletier, J.L. Souquet // Solid State Ionics. – 1983. – Vol. 9, №10. – P. 649-653.
6. Тананаев И.В. Основные направления и результаты исследований в области химии конденсированных фосфатов / И.В. Тананаев, Х. Грунце, Н.Н. Чудинова // Изв. АН СССР, Неорг материалы. – 1984. – Т. 20, №6. – С. 887-900.
7. Synthesis and characterization of phosphates in the pseudoternary melted systems $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} – alkaline earth) / I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, O.V. Shishkin // Cryst. Res. Technol. – 2008. – Vol. 43, №4. – P. 362-3116.
8. Caesium calcium cyclo-triphosphate, CsCaP_3O_9 / I.V. Zatovsky, N.Yu. Strutynska, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2006. – Vol. E62. – P. i263-i265.

9. El-Hort N. Structure de la forme de haute temperature du polyphosphate de lithium et de potassium: $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ / N. El-Hort, M. Bagieu // Acta crystallogr. – 1985. 41, N8. – Abstract.
10. Eanest E.D. The Structure of Lithium Dipotassium Trimetaphosphate Monoglydrate / E.D. Eanest, H.M. Ondik // Acta Cryst. – 1962. – v. 15. – p. 1280-1285.
11. А.с. SU 432097. Способ получения триметафосфата калия / Н.М. Домбровский, В.А. Коваль; заявитель Черновицкий государственный университет. Заявл. 21.06.71. №1670472/23-26. Опубл. 15.06.74. бюл. №22.
12. Bagieu-Beucher M. Structure cristalline du trimetaphosphate de potassium $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ / AM. Bagieu-Beucher, I. Tordjman, A. Durif and J. C. Guitel // Acta crystallogr. – 1976. – В 32. – Р. 1427-1430.
13. Патент на корисну модель № 74231 и. Спосіб одержання кристалічного гідратованого подвійного триметафосфату літію-калію / В. Я. Коваль, В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, В. В. Давискиба, І. В. Затовський (Україна); заявник і патентотримач Уманський національний університет садівництва. № и 201203200 від 19.03.2012. Опубл. 25.10.2012. Бюл. № 20 с.4.
14. Полуэтов Н.С. Аналитическая химия лития. Сер. Аналитическая химия элементов / Н.С. Полуэтов, С.Б. Мешкова, Е.Н. Полуектова. – М.: Наука, 1975. – С. 204.
15. Коренман И.М. Аналитическая химия калия. Сер. Аналитическая химия элементов / И.М. Коренман. – М.: Наука, 1964. – С. 257.
16. 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. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
17. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. - Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
18. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Varabash [et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241249.
19. Щехтман В.Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В.Ш. Щехтман, Р.А. Диланян. – Черногорловка (Моск. Обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
20. 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.
21. http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
22. www.chem.msu.su/rus/teachin_g/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
23. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты / Воробьев Н.И. и др.; Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. - Минск: Фонд фундаментальных исследований, 1993. – 250 с.
24. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. — М.: Наука, 1985. – 240 с.

Поступило до редакції 05.12.2017 р.