

Тернопільський національний
педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка

Наукові
ЗАПИСКИ

Серія:
хімія

Випуск 25

Тернопіль - 2019

Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2019. – № 25 – 76 с.

Друкується за рішенням вченої ради Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка від 28.05.2019 року (протокол № 11)

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор

В. С. Броварець

доктор хімічних наук, професор (Київ, Україна)

Заступник головного редактора

В. С. Барановський

кандидат хімічних наук, доцент (Тернопіль, Україна)

Члени редакційної колегії

М. Є. Блажесівський

доктор хімічних наук, професор (Харків, Україна)

М. В. Вовк

доктор хімічних наук, професор (Київ, Україна)

І.В. Затовський

доктор хімічних наук, професор (Чанчунь, Китай)

М. І. Короткіх

доктор хімічних наук, професор (Київ, Україна)

В. І. Лубенець

доктор хімічних наук, професор (Львів, Україна)

О. С. Лявинець

доктор хімічних наук, професор (Чернівці, Україна)

М. Д. Обушак

доктор хімічних наук, професор (Львів, Україна)

В. В. Суховєєв

доктор хімічних наук, професор (Ніжин, Україна)

В. О. Черноус

доктор хімічних наук, професор (Чернівці, Україна)

Р. В. Симчак

кандидат хімічних наук, доцент (*відповідальний секретар*)
(Тернопіль, Україна)

В. М. Яцюк

кандидат хімічних наук (*відповідальний секретар*)
(Тернопіль, Україна)

Адреса редакції:

Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

вул. Максима Кривоноса, 2

м. Тернопіль, 46027

E-mail: chemjournal@chem-bio.com.ua

http://journals.chem-bio.com.ua

Свідоцтво про держреєстрацію: КВ № 15878-4350Р від 12.10.2010.

За зміст, авторську позицію та достовірність наведених у статтях фактів, цитувань відповідальність несуть автори.

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

І. Д. Жил'як^{1,3}, В. А. Копілевич², Л. Ю. Очеретенко¹,
В. В. Давискиба³, І. М. Казаку¹, Н. О. Ляховська¹

¹ Уманський національний університет садівництва, м. Умань

² Національний університет біоресурсів і природокористування, м. Київ

³ Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини, м. Умань

УДК 546.47

DOI:10.25128/2078-6182.19.1.7

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНОГО ГІДРАТОВАНОГО КАЛІЙ-ДИАМОНІЙ ФОСФАТУ

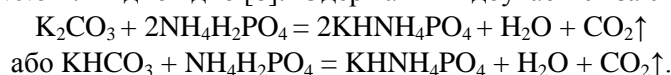
Одержано кристалічний гідратований подвійний калій-діамоній фосфат з водно-аміачних розчинів. Склад і властивості вивчено на основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного та рентгенофазового). Встановлено кристалографічні дані: $a = 5,836(3) \text{ \AA}$; $b = 22,052(1) \text{ \AA}$; $c = 8,575(2) \text{ \AA}$; $\beta = 99,53^\circ$, $V = 1088,4 \text{ \AA}^3$, прост. гр. P-1, моноклінна сингонія. Також досліджено і інтерпретовано ІЧ спектри поглинання синтезованої сполуки.

Ключові слова: подвійні фосфати, калій-діамоній фосфат, ІЧ спектр, рентгенофазовий аналіз.

Ортофосфати калію та амонію мають практичне значення в нікелевій обробці металів для запобігання утворення окалини, як складовий компонент флюсів-розчинників оксидів металів, для зниження жорсткості води та запобігання утворення накипі в котлах, як вихідні реагенти для одержання конденсованих полі- та метафосфатів, а також для синтезу нових технічних матеріалів типу люмінофорів, провідних композитів, кераміки [1-4].

Азотовмісні фосфати калію широко використовуються як ефективні мінеральні добрива з високим ступенем засвоєння при вирощуванні сільськогосподарських культур [5]. Важливою характеристикою азотовмісних фосфатів калію як мінеральних добрив є їх висока розчинність у воді [4,5] та наявність одночасно високого вмісту макроелементів живлення рослин: калію, азоту та фосфору, а тому також можливе їх використання як біологічно активних речовин для фертигації рослин [6].

В літературі описано одержання подвійного фосфату калію-амонію, який за складом відноситься до двоаміачних, кислих фосфатів – $\text{KNH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [6, 7]. Суть методу полягає у взаємодії розчинів фосфатної кислоти, аміаку і солей калію з наступним їх концентруванням і постадійною кристалізацією цільового продукту та інших солей. Відомий також метод одержання $\text{KNH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ шляхом змішування карбонату калію або гідрокарбонату калію чи амонію з одноаміачним фосфатом калію або амонію при мольному співвідношенню 1:0.8-2.2 відповідно [8]. Одержання відбувається за схемами:



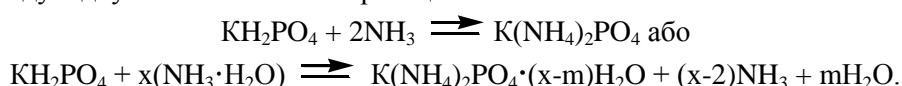
Недоліком цих способів є багатокомпонентність реакційної маси, можливість співсаджень разом з цільовим продуктом інших солей і неможливість утворення тризаміщеного фосфату калію-амонію.

Серед подвійних амонійних фосфатів відомості про одержання, властивості та дослідження фізико-хімічними методами аналізу $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ відсутні або обмежені [1-8].

Метою даної роботи є вивчення умов одержання та дослідження хімічними і фізико-хімічними методами аналізу подвійного гідратованого калій-діамоній фосфату $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Експериментальна частина

Подвійний калій-діамоній фосфат $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ одержували за методикою [9] при змішуванні розчину KH_2PO_4 з концентрованим водним розчином аміаку при температурі $0 - 5^\circ \text{C}$ і витримуванні реакційної суміші впродовж 24 год. до повного осадження цільового продукту. Утворення продукту індивідуального складу відбувається за схемою реакції:



Як вихідні реагенти для синтезу використовували KH_2PO_4 кваліфікації (ч.д.а.), а також концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) (ч.д.а.).

Синтез проводили за наступною методикою. Наважку $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ масою 5.51 г розчиняють в 10 мл дистильованої води, підігрітої до 40°C (33.5% розчин $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а після повного розчинення охолоджують до $15\text{--}20^\circ\text{C}$ та додають концентрований водний розчин аміаку (22 – 23%) об'ємом 15 мл і реакційну суміш витримують в холодильній камері при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ впродовж 24 год. Осад, що утворився, відфільтровують і висушують на повітрі до постійної маси. В результаті одержують полідисперсний кристалічний продукт білого кольору, який містить, % (мас): K_2O – 25.05; P_2O_5 – 37.74; NH_3 – 18.12; H_2O – 19.13. За хімічним складом продукт відповідає брутто-формулі $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 4\text{NH}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для синтезованого $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

розраховано, %: K_2O – 25.03; P_2O_5 – 37.72; NH_3 – 18.10; H_2O – 19.15;

зайдено, %: K_2O – 25.05; P_2O_5 – 37.74; NH_3 – 18.12; H_2O – 19.13.

Вміст калію визначали за допомогою полум'яневої фотометрії [10], P_2O_5 – ваговим методом [11], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [11], 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 $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ $4\text{--}80^\circ$. 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 [12–14].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ за допомогою спектрофотометра Specord–75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr , де концентрація досліджуваної речовини складала $0.3\text{--}0.5\%$ мас.

Обговорення результатів

За даними ІЧ-спектроскопії (рис.1) в спектрі подвійного калій-діамоній фосфату в ділянці $3300\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ спостерігається інтенсивна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань води та йона амонію груп ($-\text{OH}$ і $-\text{NH}$)[15–17].

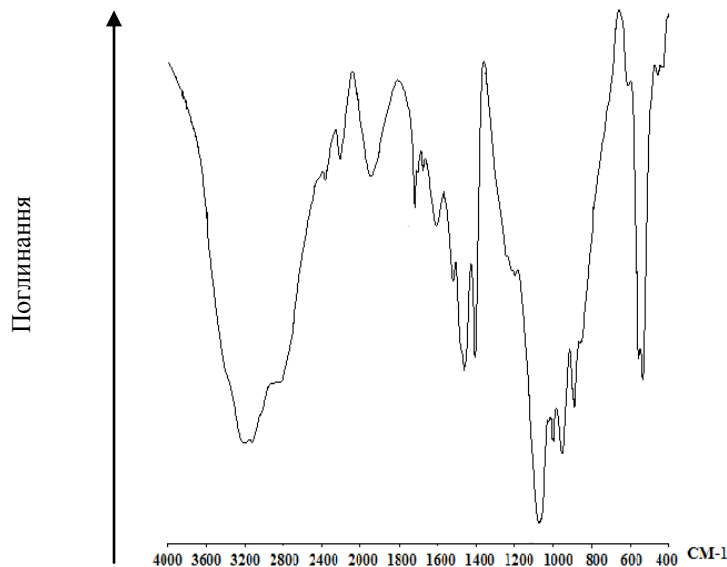


Рис. 1. ІЧ спектр подвійного гідратованого калій-діамоній фосфату $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В ділянці $2250\text{--}1945\text{ см}^{-1}$ наявні смуги поглинання, які можна віднести до валентних коливань $-\text{OH}$ групи води, що утворюють водневий зв'язок з ортофосфат-аніоном [16].

В діапазоні $1720\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ спостерігаються також деформаційні коливання води та коливання, які можна віднести до деформаційно асиметричних йона NH_4^+ . Виділити з суперпозиції характерні коливання води і йона амонію неможливо. Одночасно в інтервалі $1460\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ фіксуються сильні смуги поглинання, які відповідають тільки для йону NH_4^+ деформаційно асиметричні коливання та характерні для амонійних фосфатів [17].

В ділянці $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (рис.1) розміщена смуга поглинання, яка відноситься до коливання груп $\text{P}-\text{O}$ в ланцюзі $-\text{P}-\text{O}-\text{H}-\text{NH}_3$ [17], які слабо проявляються в $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Асиметричні і

симетричні валентні коливання фосфатної групи PO_4^{3-} спостерігаються в діапазоні $1075\text{--}885\text{ cm}^{-1}$ у вигляді сильних і середніх смуг поглинання. В спектрі також проявляються слабкі коливання при 850 cm^{-1} на основі ізотонічного зміщення, які відносяться до неплоского деформаційного коливання групи H--O--P [16]. Слабка смуга поглинання при 645 cm^{-1} відповідає коливанням групи O--P--O середніх фосфатів. В діапазоні $555\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються деформаційні симетричні і асиметричні коливання груп $\delta_s(\text{PO}_4)$, $\delta(\text{O}_3\text{PO}')$ [15,16].

Таким чином, на основі аналізу ІЧ спектрів встановлено, що в подвійного калій-діамоній фосфату, який містить дві молекул води, одночасно спостерігаються коливання води, йонів амонію і середнього ортофосфату, характер яких відрізняється від відомих речовин.

На основі результатів рентгенофазового аналізу для подвійного гідратованого калій-діамоній фосфату $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) встановлено його просторову групу $P-1$, яка має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: $a = 5,836(3)\text{ \AA}$; $b = 22,052(1)\text{ \AA}$; $c = 8,575(2)\text{ \AA}$; $\beta = 99,53^\circ$, $V = 1088,4\text{ \AA}^3$ (табл. 1). Дані результати відрізняються від відомих подвійних фосфатів калію і амонію [6,7,8].

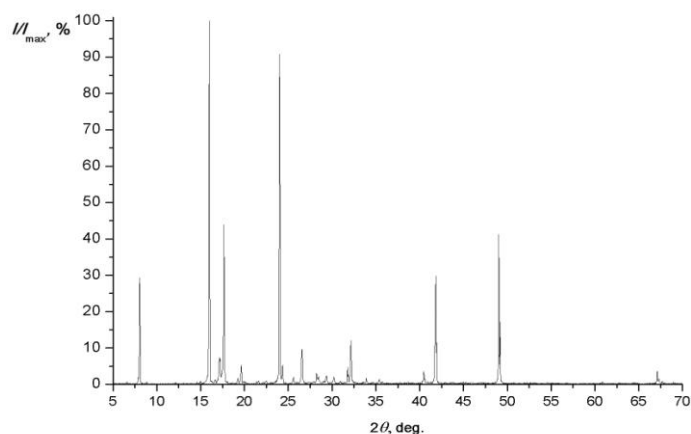


Рис. 2. Рентгенограма $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 1

Рентгенографічна характеристика подвійного кристалічного гідратованого калій-діамоній фосфату $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	2θ	d exp.	I, %	hkl
1	8.05	10.9789	25	0 2 0
2	15.99	5.5406	100	0 1 1
3	17.17	5.1635	7	0 1-1
4	17.66	5.0213	43	1 1-1
5	19.64	4.5191	5	0 3 1
6	23.99	3.7079	99	2 0-1
7	24.34	3.6569	5	2 1-1
8	26.58	3.3540	11	1 5-1
9	28.24	3.1608	3	2 0 1
10	31.77	2.8167	5	3 0 0
11	32.16	2.7831	15	0 2 2
12	40.47	2.2291	4	2 5-2
13	41.83	2.1597	32	3 2-2
14	49.04	1.8576	43	3 1 2
15	67.12	1.3946	5	1 11-3

Таким чином нами виділено з водно-аміачних розчинів кристалічний гідратований калій-діамоній фосфат індивідуального складу $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основі одержаних результатів підтверджено склад, властивості, наявність молекул води і йону амонію. Методом ІЧ спектроскопії проведено порівняння спектрів одержаної речовини з відомими сполуками, встановлено її індивідуальність, яка підтверджується рентгенофазовим аналізом.

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения / Ван Везер. – М., Иностранная литература, 1962. – 688 с.
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. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений и солей / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – т. 2. – 1558 с.

4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под редакцией С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464с.
5. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под редакцией Н.Н. Постникова. – М.: Химия, 1976. – 336с.
6. Патент КНР № CN87101529A, C01B25/45. Спосіб спільного приготування різноманітних складних добрив /Ван Чжерен (КНР); заявник і патентотримач Шеньяньський хіміко-технологічний інститут. N87101529 від 04.04.1987; Опубл. 19.10.1988.
7. Yasuhiro O. Phase Transitions in Mixed Crystal System $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ / O. Yasuhiro, H. Tomoyuki, I. Takuro // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 56, Issue 2. – P. 577.
8. Патент РФ № 2379270, МПК C05G1/00. Способ получения комплексного удобрения/ Вальков А.В., Вальков Д.А.(РФ); заявник і патентотримач Вальков А.В., Вальков Д. А. № 2005139231/15, 16.12.2005; Опубл. 20.01.2010.
9. Патент України на корисну модель № 85388 у. Спосіб одержання подвійного ортофосфату калію-амонію /І.Д. Жиляк, В. А. Копілевич, В.Я. Коваль, І.М. Сенік, Н.О. Ляховська, І.В. Затовський; заявник і патентотримач Уманський національний університет садівництва. № а 201204743 від 17.04.2012. Опубл. 25.11.2013. Бюл. № 22.
10. Коренман И. М. Аналитическая химия калия. Сер. Аналитическая химия элементов / И. М. Коренман . – М.: Наука, 1964. – С. 257.
11. 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.
12. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Barabash [et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
13. 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. Caliandro, C. Cuocci[et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – Vol. 36, № 3. – P. 906–913.
14. http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
15. Печковский В.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В. В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. - М.: Наука, 1981. – 248 с.
16. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. – 244 с.
17. Жиляк І.Д. До питання синтезу подвійного натрійдіамоній фосфату гексагідрату $Na(NH_4)_2PO_4 \cdot 6H_2O$ / І.Д.Жиляк, В.А. Копілевич, Л.Ю. Очеретенко, І.М. Казаку, Н.О. Ляховська, В.Я. Коваль, М.М. Бойко / Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2016. – Вип. 23. – С.40-44.

References

1. Van Vezer. Fosfor i ego soedineniya / Van Vezer. – М., Inostrannaya literatura, 1962. – 688 s. (in Russian)
2. Gofman I.L. Soli fosfornyh kislot i ih ispol'zovanie/ I.L. Gofman // Him. nauka i prom. – 1957. – Т. 2, №6, S.706-713. (in Russian)
3. Pozin M.E. Tekhnologiya mineral'nyh udobrenij i solej / M.E. Pozin. – L.: Himiya, 1974. – t. 2. – 1558 s. (in Russian)
4. Tekhnologiya fosfornyh i kompleksnyh udobrenij / Pod redakciej S.D. Evenchika, A.A. Brodskogo. – М.: Himiya, 1987. – 464 s. (in Russian)
5. Termicheskaya fosfornaya kislota, soli i udobreniya na ee osnove / Pod redakciej N.N. Postnikova. – М.: Himiya, 1976. – 336 s. (in Russian)
6. Patent KNR № CN87101529A, C01B25/45. Sposib spilnoho pryhotuvannya riznomanitnykh skladnykh dobryv /Van Chzheren (KNR); zaiavnyk i patentotrymach Shenianskyi khimiko-tekhnohichnyi instytut. N87101529 vid 04.04.1987; Opubl. 19.10.1988. (in Ukrainian)
7. Yasuhiro O. Phase Transitions in Mixed Crystal System $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ / O. Yasuhiro, H. Tomoyuki, I. Takuro // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 56, Issue 2. – P. 577.
8. Patent RF № 2379270, МПК C05G1/00. Sposob poluchenye kompleksnoho udobrenyia/ Valkov A.V., Valkov D.A.(RF); zaiavnyk i patentotrymach Valkov A.V., Valkov D. A. № 2005139231/15, 16.12.2005; Opubl. 20.01.2010. (in Ukrainian)
9. Patent Ukrainy na korysnu model № 85388 u. Sposib oderzhannia podviinoho ortofosfatu kaliuu-amoniiu /I.D. Zhylyak, V. A. Kopilevych, V.Ia. Koval, I.M. Senyk, N.O. Liakhovska, I.V. Zatovskyyi; zaiavnyk i patentotrymach Umanskyi natsionalnyi universytet sadivnytstva. № а 201204743 vid 17.04.2012. Opubl. 25.11.2013. Biul. № 22. (in Ukrainian)
10. Korenman I. M. Analiticheskaya himiya kaliya. Ser. Analiticheskaya himiya elementov / I. M. Korenman . – М.: Nauka, 1964. – S. 257. (in Russian)
11. GOST 20851.1 – 75 (ST SEV 2531 – 80, ST SEV 2532 – 80, ST SEV 3369 – 81), GOST 20851.2 – 75 – GOST 20851.4 – 75. Udobreniya mineral'nye. Metody analiza. – Vved. 01.01.76. – М.: Izd – vo standartov, 1983. – 75 s. (in Russian)
12. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Barabash [et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.

13. 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. Caliandro, C. Cuocci[et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – Vol. 36, № 3. – P. 906–913.
14. http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
15. Pechkovskij V.V. Atlas infrakrasnyh spektrov fosfatov. Ortofosfaty / V. V. Pechkovskij, R.Ya. Mel'nikova, E.D. Dzyuba i dr. - M.: Nauka, 1981. – 248 s. (in Russian)
16. Atlas IK spektrov fosfatov. Dvojnye mono- i difosfaty / Pod. red. V. V. Pechkovskogo. - M.: Nauka, 1990. – 244 s. (in Russian)
17. Zhyliak I.D. Do pytannia syntezy podviinoho natriidyamonii fosfatu heksahidratu $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / I.D.Zhyliak, V.A. Kopilevyh, L.Iu. Ocheretenko, I.M. Kazaku, N.O. Liakhovska, V.Ia. Koval, M.M. Boiko / Naukovi zapysky Ternopil'skoho derzhavnoho pedahohichnoho universytetu. Serii: Khimii. - 2016. – Vyp. 23. – S.40-44. (in Ukrainian)

I.D. Zhyliak^{1,3}, V.A. Kopilevyh², L.Yu. Ocheretenko¹, V.V. Davyskyba³, I.M. Kazaku¹, N.O. Lyakhovska¹

¹ *Uman National University of Horticulture, Uman, Ukraine*

² *National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

³ *Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University, Uman, Ukraine*

PREPARATION AND PROPERTIES OF DOUBLE HYDRATED POTASSIUM-DIAMONIUM PHOSPHATE

Crystalline double potassium-diammonium phosphate was obtained from water-ammonia solutions. The chemical composition and properties of this compound was studied by complex analysis methods (chemical, IR spectroscopy, XRD). The following crystallographic data were obtained: $a = 5,836(3) \text{ \AA}$; $b = 22,052(1) \text{ \AA}$; $c = 8,575(2) \text{ \AA}$; $\beta = 99,53^\circ$, $V = 1088,4 \text{ \AA}^3$, simple.f. P-1, monoclinic. IR spectra of absorption for synthesized compound were studied and interpreted.

Keywords: double phosphates, potassium-diammonium phosphate, IR spectrum, X-ray phase analysis.

Надійшла до редакції 09.04.2019.