



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **91291** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C01B 25/42 (2006.01)
C01B 25/38 (2006.01)
C01D 13/00
C01D 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ГІДРАТОВАНИЙ ПІРОФОСФАТ ЛІТІЮ-КАЛІЮ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) a200814882

(22) 24.12.2008

(24) 12.07.2010

(46) 12.07.2010, Бюл.№ 13, 2010 р.

(72) КОПІЛЕВИЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ,
ЖИЛЯК ІВАН ДМИТРОВИЧ, КОВАЛЬ ВАЛЕНТИН
ЯКИМОВИЧ, КАРИЧКОВСЬКА ГАННА ІВАНІВНА
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

(56) El-Horr N., Bagieu M. Structure de la forme de haute temperature du polyphosphate de lithium et de potassium: $\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$. - Acta crystallogr. - 1985. 41, N 8. - Abstract.

E. Steger, B. Kassner Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. X. Die Infrarotspektren einiger Alkali- und Erdalkali-Diphosphate // Zeitschr. anorg. und allg. Chem. - 1967. - Vol. 355, Is. 3-4. - Abstract.
Mazurak Z. at all Optical spectra, energy levels and intensity analysis of tripositive rare earth ions in

2

(Li,K)LnP₄O₁₂ crystals // Journal of Molecular Structure. -1986. - V. 143. - Abstract.

GB 812083 A, 15.04.1959

ES 2109840, 16.01.1998

Ван Везер. Фосфор и его соединения. - М.: Изд-во иностр. лит. - 1962. - С. 477-480

(57) 1. Кристалічний гідратований пірофосфат літію-калію загальної формули $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n=4-5$.

2. Спосіб одержання кристалічного гідратованого пірофосфату літію-калію за п.1, який полягає в тому, що розчини солей $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і LiClO_4 , взяті відповідно до мольного співвідношення K_2O і Li_2O 2:1, піддають обмінній взаємодії з подальшим видаленням утвореного осаду KClO_4 фільтруванням, потім додають до одержаного фільтрату ацетон та відділяють утворену донну фазу декантацією, далі її витримують на повітрі при 15-25°C до повного тверднення та досягнення постійної маси.

Винахід відноситься до нових хімічних неорганічних речовин, а саме кристалічного подвійного пірофосфату лужних металів загальної формули $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n=4 \div 5$), який може мати практичне застосування в каталізі, для одержання спеціального скла та у якості біологічно активних речовин.

Так, відомо використання орто- і пірофосфату літію у складі каталізаторів органічного синтезу (Галанов С. И., Галанов А. И. и др. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах // Известия Томского политехнического университета, 2005. -Т.308, №1. - С.126-130).

Відомо також використання фосфатів літію і калію у складі шихти для одержання лазерного скла з атермальними властивостями та високими генераційними характеристиками (А. С. СССР №355916. МПК H01S3/17; Патент США №5526369,

кл. 370-40, 1996г.; Патент России №2263381. МПК H01S3/17, C03C3/16. 2005г.). За своїм складом синтезована речовина містить одночасно мікроелемент літій та макроелементи живлення рослин і тварин калій та фосфор, а тому можливе її використання у якості біологічно активної сполуки (Патент России №93016630. A61K31/28. Опубл. 10.11.1996г.).

В хімії фосфатів відомі сполуки, що відносяться до пірофосфатів лужних металів індивідуального катіонного складу, як $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Frazier A. W., Scheib R., Lehr J.R. The system $\text{K}_2\text{O}-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ at 0 and 25°C. // J. Agr. And Food Chem. - 1972. - V.20, N 1. - P.146-150) або $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ван Везер. Фосфор и его соединения. - М.: Изд-во иностр. лит. - 1962. - С.475-477) та подвійних пірофосфатів складу $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(13) **C2**

(11) **91291**

(19) **UA**

(Ван Везер. Фосфор и его соединения. - М: Изд-во иностр. лит. - 1962. - С.477-480), однак подвійні пірофосфати літію-калію невідомі.

Найбільш близькими за хімічною суттю є кристалічний пірофосфат літію складу $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який одержано взаємодією розчинів сульфату, нітрату або хлориду літію з пірофосфатом калію чи натрію або шляхом нейтралізації пірофосфорної кислоти до рН ~5 карбонатом літію з наступним висолюванням пірофосфату літію ацетоном, описані в прототипі: Steger E., Käßner B. Die Infrarotspektren einiger Alkali- und Erdalkali-Diphosphate. - Ztschr. anorg. und allg. Chem. - 1967. - Bd.355, N. 3/4. - s.131-144.

Недоліком прототипу стосовно об'єкту, що за-являється, є неможливість одержання кристалічного гідратованого пірофосфату літію-калію за вказаною процедурою внаслідок ряду причин: наявність у складі речовини-аналогу лише одного металу Li; недостатні умови для одержання індивідуальної сполуки, яка відноситься одночасно до подвійних солей за складом катіонів, пірофосфатних солей - за складом аніону.

Винаходом ставиться завдання одержати кристалічний гідратований пірофосфат літію-калію.

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що кристалічний подвійний пірофосфат літію-калію, загальної формули $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n=4 \div 5$), як сполуку індивідуального складу одержують на основі обмінної взаємодії розчинів солей $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і LiClO_4 , взятих відповідно до мольного співвідношення K_2O і Li_2O 2:1.

Синтез виконують у такому порядку. Наважки солей $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і LiClO_4 , взятих відповідно до мольного співвідношення K_2O і Li_2O 2:1, розчиняють у воді, а потім до розчину $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ додають розчин LiClO_4 до одержання осаду KClO_4 . При цьому частина йонів калію зв'язується хлорат-йонами і випадає в осад у вигляді малорозчинної сполуки KClO_4 , який відділяють від розчину фільтруванням. До одержаного фільтрату при постійному перемішуванні вливають ацетон, внаслідок чого утворюється рухлива донна фаза, яку відділяють від маточного розчину декантацією і витримують її на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та досягнення постійної маси.

Приклад 1.

Наважки $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ масою 8,71г розчиняють в 50мл води, LiClO_4 масою 5,32г розчиняють в 50мл води, а потім до розчину пірофосфату калію до-

дають розчин перхлорату літію до одержання осаду KClO_4 , який відділяють фільтруванням. До одержаного фільтрату при постійному перемішуванні вливають ацетон об'ємом 60 мл, внаслідок чого утворюється рухлива донна фаза, яку відділяють від маточного розчину декантацією і витримують на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та досягнення постійної маси. В результаті одержують полідисперсний кристалічний продукт білого кольору, який за хімічним складом відповідає брутто-формулі $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула речовини $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 2.

Наважки $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ масою 17,40г розчиняють в 120мл води, LiClO_4 масою 10,60г розчиняють в 100мл води, а потім до розчину пірофосфату калію додають розчин перхлорату літію до одержання осаду KClO_4 , який відділяють фільтруванням. До одержаного фільтрату при постійному перемішуванні вливають ацетон об'ємом 120мл, внаслідок чого утворюється рухлива донна фаза, яку відділяють від маточного розчину декантацією і витримують на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та досягнення постійної маси. Таким чином одержують полідисперсний кристалічний продукт білого кольору, який за хімічним складом відповідає брутто-формулі $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула речовини $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 3.

Наважки $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ масою 4,35г розчиняють в 60мл води, LiClO_4 масою 2,16г розчиняють в 60мл води, а потім до розчину пірофосфату калію додають розчин перхлорату літію до одержання осаду KClO_4 , який відділяють фільтруванням. До одержаного фільтрату при постійному перемішуванні вливають ацетон об'ємом 50мл, внаслідок чого утворюється рухлива донна фаза, яку відділяють від маточного розчину декантацією і витримують на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та досягнення постійної маси. В результаті одержують полідисперсний кристалічний продукт білого кольору, який за хімічним складом відповідає брутто-формулі $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула речовини $\text{Li}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Загальна формула синтезованої речовини встановлена за її хімічним складом (див. табл. 1).

Таблиця 1

Визначення хімічної формули подвійного пірофосфату літію-калію

Показники складу	Компоненти продуктів				
	Li ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅		H ₂ O
			PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	
Вміст компонентів, %					
продукт за прикладом 1	8,84	27,86	42,00		21,3
			1,8	98,2	
продукт за прикладом 2	8,61	27,14	40,90		23,4
			2,1	97,9	

Продовження таблиці 1

продукт за прикладом 3	8,40	26,45	39,86		25,3
			2,4	97,6	
Брутто-формула продукту за компонентним складом					
продукт за прикладом 1	$K_2O \cdot Li_2O \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$				
продукт за прикладом 2	$K_2O \cdot Li_2O \cdot P_2O_5 \cdot 4,5H_2O$				
продукт за прикладом 3	$K_2O \cdot Li_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$				
Хімічна формула за речовинним складом*					
продукт за прикладом 1	$Li_2K_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$				
продукт за прикладом 2	$Li_2K_2P_2O_7 \cdot 4,5H_2O$				
продукт за прикладом 3	$Li_2K_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$				

* Без урахування домішок PO_4^{3-}

За даними рентгенофазового аналізу синтезований даним способом кристалічний гідратований подвійний пірофосфат літію-калію $Li_2K_2P_2O_7 \cdot nH_2O$ (де $n=4 \div 5$), представлений однією фазою, тобто є речовиною індивідуального складу з наступними

параметрами елементарної комірки кристалічної ґратки моноклінної сингонії: $a=11,130 \text{ \AA}$, $b=25,564 \text{ \AA}$, $c=5,191 \text{ \AA}$, $\gamma=96,42$, $V=1467,77 \text{ \AA}^3$ (табл.2).

Таблиця 2

Рентгенографічна характеристика зразку кристалічного гідратованого подвійного пірофосфату літію-калію $Li_2K_2P_2O_7 \cdot nH_2O$ (де $n=4 \div 5$)

№	d exp.	h k l	d cal.	I
1	2	3	4	5
1	11,1031	1 0 0	11,0605	100
2	5,5358	2 0 0	5,5303	75
3	4,8875	2 2 0	4,8748	6
4	4,4024	2 3 0	4,4099	6
5	3,6852	3 0 0	3,6868	11
6	3,5333	1 5 1	3,5346	5
7	3,2862	0 6 1	3,2810	8
8	3,2505	3 3 0	3,2500	25
9	3,0410	3 4 0	3,0446	13
10	2,8422	3 5 0	2,8369	5
11	2,6370	3 6 0	2,6381	28
12	2,5834	0 1 2	2,5821	5
13	2,3933	0 4 2	2,4026	15
14	2,3698	1 9 1	2,3688	5
15	1,8854	3 7 2	1,8857	6
16	1,8526	4 4 2	1,8528	6
17	1,8420	6 0 0	1,8434	7
18	1,5428	3 2 3	1,5457	5