

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического взаимодействия в системе  $\text{Cu}_2\text{O—NH}_4\text{PO}_3$  определены оптимальные условия получения двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов  $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ . Изучение термического разложения синтезированных двойных циклотрифосфата и полифосфата меди-аммония показало, что, благодаря высокой термической стабильности, они могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al.* // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc. 1998. P. 280—289.
2. *Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 88—93.
3. *Krul G. L., Balabanovich A. I., Lesnikovich A. I., Selevich A. F.* // The 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France. 2008. P. 1—15.
4. *Tranqui D., Laugt M., Guitel J. C.* // Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 1969. T. 92. P. 329—334.
5. *Laugt M., Guitel J. C.* // Z. Kristallogr. 1975. Bd. 141. S. 203—216.
6. *Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 228—233.
7. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 16—24.
8. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 2. С. 45—50.
9. *Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 172—175.

УДК 546.88'39'185

Е. А. АБРАМОВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ,  
А. Ф. СЕЛЕВИЧ

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ВИСМУТА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

Конденсированные фосфаты висмута являются перспективными огнеретардантами полимерных композиций на основе полиамида-6 [1]. Традиционно соединения этого класса получают термическим взаимодействием оксида (гидроксида) висмута с фосфорной кислотой или монофосфатами аммония. Так были получены тетрафосфат  $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ , кислый трифосфат  $\text{BiNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ , полифосфат  $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ , кислый полифосфат  $\text{BiH}(\text{PO}_3)_4$ , двойной полифосфат  $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ , две кристаллические модификации ультрафосфата  $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$  [2—9].

В ходе предварительных исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ, было показано, что полифосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (ПФА) обладает рядом пре-

имуществ перед традиционными фосфат-содержащими реагентами. При этом его использование при получении конденсированных фосфатов висмута (кислых, средних, двойных аммоний-содержащих) позволяет не только упростить методику синтеза, но и создать условия для кристаллизации нового соединения — двойного циклотетрафосфата  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  [10]. Однако имеющихся сведений о взаимодействии соединений висмута с ПФА недостаточно для практического использования предлагаемого метода.

Цель настоящей работы — изучение общих закономерностей кристаллизации фосфатов висмута в расплаве ПФА (влияние температуры взаимодействия, соотношения реагентов в исходных смесях, времени реакции), а также определение оптимальных условий их получения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали аналитически чистые гидроксид  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  и полифосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (Exflaim 201). Исходные смеси с мольным соотношением  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ ,  $1 : 6$  и  $1 : 10$  помещали в фарфоровые или стеклоуглеродные тигли и выдерживали при температуре 300 и 400 °С в течение заданного промежутка времени (температурный режим выбран на основании результатов ранее проведенных предварительных исследований [10]). Контроль взаимодействия веществ осуществляли визуально с помощью микрокристаллооптического (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр HZG 4A,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и полифосфорных кислот водой или водно-ацетоновой (ацетон : вода = 1 : 1) смесью и сушили на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия в системе  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — $\text{NH}_4\text{PO}_3$  при 300 и 400 °С и мольном соотношении реагентов в исходных смесях  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ ,  $1 : 6$  и  $1 : 10$ .

Как следует из данных табл. 1, при 300 °С формирование фосфатов висмута в системе происходит спустя 6 ч и начинается с кристаллизации двойного циклотетрафосфата  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , который в смеси с соотношением  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$  постепенно замещается кристаллическим двойным полифосфатом  $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ . Увеличение избытка ПФА в исходной смеси повышает устойчивость циклотетрафосфата: в смеси с соотношением  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6$  даже через 100 ч присутствуют оба двойных фосфата:  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ . При соотношении  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$  на протяжении всего эксперимента единственной кристаллической фазой в смеси остается  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Таким образом, при 300 °С в смесях, близких по составу к стехиометрическим, доминирующей кристаллической фазой является полифосфат  $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ , а увеличение избытка ПФА в исходных смесях способствует образованию циклотетрафосфата  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

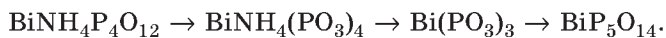
Таблица 1

Состав кристаллических продуктов взаимодействия  
 в системе  $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Мольное соотношение $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
		1 : 4	1 : 6	1 : 10
300	1	$\text{NH}_4\text{PO}_3$	$\text{NH}_4\text{PO}_3$	$\text{NH}_4\text{PO}_3$
	2	$\text{NH}_4\text{PO}_3$	$\text{NH}_4\text{PO}_3$	$\text{NH}_4\text{PO}_3$
	6	Кристаллические вещества отсутствуют		
	20	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}, \text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	30	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}, \text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	50	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	100	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
400	8	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	—
	20	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$
	50	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$

При повышении температуры до  $400^\circ\text{C}$  состав кристаллических продуктов взаимодействия в системе существенно меняется. Так, в смеси с соотношением  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$  и  $1 : 6$  единственной кристаллической фазой является средний полифосфата  $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ . Длительное выдерживание (более 20 ч) при этой температуре смеси с соотношением  $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$  приводит к кристаллизации ультрафосфата  $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ . Как следует из полученных данных, при  $400^\circ\text{C}$  фактором, существенно влияющим на состав кристаллизующегося соединения, является избыток ПФА в смеси.

Таким образом, учитывая влияние температуры, соотношение реагентов и длительность взаимодействия, тенденцию к последовательной кристаллизации фосфатов висмута в системе  $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$  можно представить следующей схемой:



Определенные на основании данных табл. 1 условия получения кристаллизующихся в системе фосфатов висмута приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия получения фосфатов висмута в системе  $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

Соединение	Соотношение $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч
$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	1 : 10	300	20
$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	1 : 4	300	50
$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	1 : 4	400	8
$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$	1 : 10	400	20

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе изучения взаимодействия в системе  $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$  при 300 и 400 °С установлено, что с повышением температуры и/или увеличением продолжительности реакции проявляется тенденция к последовательной кристаллизации фосфатов висмута в ряду: двойной циклотетрафосфат  $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , двойной полифосфат  $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ , средний полифосфат  $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$  и ультрафосфат  $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ . Выявленные в ходе исследования закономерности кристаллизации конденсированных фосфатов висмута в реакциях с ПФА позволили определить оптимальные условия получения вышеперечисленных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al. // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc., 1998. P. 280—289.*
2. *Schulz I. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. Bd. 287. S. 106—112.*
3. *Тезикова Л. А., Чудинова Н. Н., Федоров П. М., Лавров А. В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 11. С. 2057—2063.*
4. *Averbuch-Pouchot M.-T., Bagieu-Beucher M. // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd. 552. S. 171—180.*
5. *Palkina K. K., Jost K.-H. // Acta Crystallogr. 1975. Vol. B31. P. 2281—2285.*
6. *Palkina K. K., Jost K.-H. // Acta Crystallogr. 1975. Vol. B31. P. 2285—2290.*
7. *Tschudinowa N. N., Jost K.-H. // Z. anorg. allg. Chem. 1973. Bd. 400. S. 185—188.*
8. *Хильмер Н., Чудинова Н. Н., Иост К.-Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1507—1515.*
9. *Палкина К. К., Чудинова Н. Н., Литвин Б. Н., Виноградова Н. В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. С. 1501—1503.*
10. *Selevich A. F., Levchik S. V., Lyakhov A. S. et al. // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 125. P. 43—46.*

УДК 546.669'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, Д. О. ИВАШКЕВИЧ,  
А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ЛЮТЕЦИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

Настоящая работа является продолжением систематических исследований взаимодействия в системах  $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  (М — трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в широком интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до безводных полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Nd}$  [1—9], для которых построены поля кристаллизации стабильных фаз и установлена