

УДК 546.185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ,
О. А. ИВАШКЕВИЧ

ДВОЙНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ: СИНТЕЗ В РАСПЛАВЕ NH_4PO_3 И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Обобщены результаты исследования термического взаимодействия в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) в интервале температур 250–400 °С, выполненного в НИИ ФХП БГУ. Показано, что полифосфат аммония (ПФА) NH_4PO_3 – перспективный фосфатсодержащий реагент для получения двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов и аммония (ДКФМе^{II}А). Установлены общие закономерности формирования ДКФМе^{II}А в расплаве ПФА. Разработаны способы получения ряда известных и новых ДКФМе^{II}А, возможность получения которых спрогнозирована с учетом влияния сочетания Me^{I} и Me^{II} на состав образующихся соединений. Определены основные кристаллографические характеристики новых соединений. Рассмотрены результаты термического разложения ДКФМе^{II}А. Установлено, что полифосфаты $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ являются эффективными антипиренами для полиамидов, поликарбонатов, эпоксидных смол.

The results of research on thermal interaction in the $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ systems where Me^{II} were Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb and Ba within the temperature range of 250–400 °C obtained in the RIPCP of the BSU have been generalized and systematized in the review. The ammonium polyphosphate (APP) NH_4PO_3 was revealed as a promising reagent for obtaining double ammonium divalent metal condensed phosphates (DAMe^{II}CP). General regularities of formation of DAMe^{II}CP in the APP flux were established. Optimal conditions for preparation of some known and novel DAMe^{II}CP were determined. Formation of novel DAMe^{II}CP were predicted taking into account the combination of Me^{I} and Me^{II} influence on composition of the crystallizing phosphates. Main crystallographic data of the novel DAMe^{II}CP were calculated. Thermal behavior of the DAMe^{II}CP was considered. $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphates were shown to demonstrate high flame retardant activity in polyamides, polycarbonates, epoxy resins.

Ключевые слова: полифосфат аммония; фосфаты двухвалентных металлов; термическое взаимодействие; антипирен; полиамид.

Keywords: ammonium polyphosphate; divalent metal phosphates; thermal interaction; flame retardant; polyamide.

Началом систематического исследования двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов и аммония (ДКФМе^{II}А), закономерностей их формирования в расплаве полифосфата аммония NH_4PO_3 (ПФА) и некоторых функциональных свойств послужили работы [1–4], в которых рассмотрено влияние неорганических добавок (соли, оксиды, гидроксиды) на огнегасящее действие ПФА – классического антипирена – в композициях на основе полиамидов. При этом было установлено, что даже небольшое их количество значительно повышает огнестойкость соответствующих композиций [1; 2]. Проведенное в целях выявления причин такого влияния исследование термического взаимодействия ПФА с неорганическими добавками показало, что вещества реагируют между собой, а состав продуктов их взаимодействия существенно зависит от соотношения компонентов и от температуры. Важным моментом оказалось, что в области температур, соответствующих разложению полимеров (300–500 °С), как правило, образуются ДКФМеА. В частности, в случае талька, представляющего собой гидратированный силикат магния состава $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в соответствующем температурном интервале было установлено образование полифосфата $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, циклотрифосфата $\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$ и тетрафосфата $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ [3]. В свою очередь, эти же соединения были обнаружены в конденсированной фазе продуктов горения композиций на основе полиамида-6 (ПА6), содержащего тальк в качестве наполнителя и ПФА – в качестве антипирена [1]. Последнее позволило предположить, что ДКФМеА играют определенную роль в формировании огнезащитного слоя на поверхности горящей полиамидной композиции, а также могут непосредственно выступать в качестве антипирена для органических полимеров.

Предварительное исследование композиций на основе ПА6 с добавками большого числа ДКФМеА различного состава и строения (Me = Al, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Cd, Ba, La) показало, что соединения этого класса действительно проявляют огнезащитное действие в полиамиде [4]. При этом ДКФМеА и ПФА имеют сходный механизм огнезащитного действия: при их терморазложении образуются полифосфорные кислоты, которые катализируют деструкцию полимера, взаимодействуют с ним с образованием эфиров и при дальнейшем повышении температуры способствуют образованию термовспененного защитного слоя. Поскольку при терморазложении ДКФМеА выделяется заведомо меньшее количество полифосфорных кислот (в двойных фосфатах часть ионов аммония заменена ионами металла), чем при термолизе ПФА, для достижения сходного огнегасящего действия требуется существенно большее количество добавки. Следует отметить также, что практически все исследованные фосфаты оказались значительно более термостабильными, чем ПФА, что позволяет использовать их в качестве добавок к полимерам, чувствительным к кислотам, образующимся при разложении полифосфата аммония (в частности, к такому типу полимеров относится и ПА6) [4; 5].

К сожалению, эффективность огнезащитного действия изученных соединений оказалась недостаточной для создания трудногорючих композиций, од-

нако полученные результаты позволили сформулировать основные критерии поиска наиболее эффективных антипиренов. Так, эти ДКФМеА должны быть образованы преимущественно переходными металлами и характеризоваться повышенным соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Me}^{n+}$ в своем составе [4]. Этому условию в наибольшей степени соответствуют фосфаты двухвалентных металлов, образующие с одновалентными катионами (Me^{I}) ряд конденсированных фосфатов с общей формулой $\text{Me}^{\text{I}}(\text{Me}^{\text{II}})_2(\text{PO}_3)_5$, $(\text{Me}^{\text{I}})_2(\text{Me}^{\text{II}})_3(\text{PO}_3)_8$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{Me}^{\text{I}})_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ и $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6$ (за исключением двойных олигофосфатов). Соотношение $(\text{Me}^{\text{I}}) : (\text{Me}^{\text{II}})$ в этом ряду последовательно возрастает от 1 : 2 до 4 : 1 [6]. По этим причинам именно двойным конденсированным фосфатам двухвалентных металлов и аммония было уделено основное внимание в дальнейших исследованиях.

Следует отметить, что ДКФМеА относительно мало изучены по сравнению с двойными конденсированными фосфатами, образованными с участием других одновалентных катионов. Это обусловлено в первую очередь особенностями традиционного способа их получения – путем термического взаимодействия соединений металлов (оксидов, гидроксидов, солей легколетучих кислот, их смесей) с одно- или двухзамещенным монофосфатом аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) [6–8]. Дело в том, что в ходе термической конденсации зону взаимодействия покидает не только вода, но и аммиак, что делает реакцию трудноуправляемой, приводит к образованию метастабильных фаз, а кристаллизация в условиях, далеких от равновесных, затрудняет установление закономерностей формирования ДКФМеА и разработку надежных методик их получения.

Большинства из перечисленных недостатков лишен разработанный в НИИ ФХП БГУ способ получения двойных аммонийсодержащих фосфатов путем термического взаимодействия соединений металлов с ПФА [9–11], работа над которым также была инициирована результатами, опубликованными в [3], по взаимодействию неорганических добавок, используемых в качестве наполнителей при получении термопластиков, с ПФА. Еще на стадии предварительных исследований было показано, что использование ПФА в качестве фосфат- и аммонийсодержащего реагента позволяет получать не только все типы известных безводных ДКФМеА, но и синтезировать новые соединения, которые не удавалось получить известными способами [9–11]. С учетом этого именно ПФА был успешно использован в дальнейшем не только для исследования закономерностей формирования ДКФМе^{II}А, но и целенаправленного поиска новых соединений и разработки надежных методик их получения [12–21]. Целенаправленность поиска базировалась на формальном анализе влияния эффективного ионного радиуса и природы одновалентного и двухвалентного катионов (сочетание Me^{I} и Me^{II}) на состав образующихся соединений и определении на основе сделанных выводов предпочтительных систем для исследования и поиска новых соединений с заданными свойствами. Подобный прием, например, успешно использован для анализа формирования различ-

ных структурных типов соединений $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{PO}_3)_4$ в зависимости от сочетания Me^I и Me^{III} [6].

Также было проведено исследование огнезащитного действия ряда ДКФМ^{II}А в полимерных материалах различного состава (полиамид-6, полиамид-6,6; стеклонаполненный полиамид-6, поликарбонат, эпоксидная смола), которое показало перспективность использования некоторых соединений этого класса в качестве антипиренов [22].

В работе систематизированы результаты исследований сотрудников лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ в области синтеза, строения и свойств двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов и аммония, проводившихся в следующих направлениях:

- прогнозирование получения соединений заданного состава в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$;

- изучение термического взаимодействия в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, предусматривающее выявление общих закономерностей кристаллизации конденсированных фосфатов двухвалентных металлов в расплаве ПФА (влияние температуры взаимодействия, времени реакции, соотношения реагентов);

- характеристика новых и ряда известных соединений (идентификация, термическое разложение, определение их кристаллографических характеристик);

- исследование огнезащитного действия в композициях на основе полиамидов и других полимерных материалов (поликарбонаты, эпоксидные смолы).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования термического взаимодействия в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ ($\text{Me}^{II} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) в качестве исходных реагентов использовали аналитически чистые: основной карбонат никеля $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, гидратированный оксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$, оксид меди(I) Cu_2O , диоксид марганца(IV) MnO_2 , гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, оксид магния MgO , карбонат кальция CaCO_3 , карбонат кадмия CdCO_3 , нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$, оксид бария BaO и полифосфат аммония NH_4PO_3 (Exflaim 201, Китай).

Взаимодействие соединений металлов с ПФА проводили при нагреве смесей заданного состава в керамических или стеклоуглеродных тиглях в диапазоне температур 250–400 °С. Исходные смеси с мольным соотношением компонентов от 1 : 1 до 1 : 8 выдерживали при соответствующей температуре в течение заданного времени. Мониторинг взаимодействия веществ осуществляли путем периодического отбора проб с последующим анализом их с помощью визуального микрокристаллооптического (оптический микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр HZG 4A, Германия; CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

При необходимости дальнейшего исследования смеси, содержащие индивидуальные вещества, охлаждали до комнатной температуры, а

синтезированные фосфаты отмывали от избытка расплава фосфатов аммония и/или конденсированных фосфорных кислот водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе. Соединения идентифицировали с привлечением РФА, количественной тонкослойной хроматографии, синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA449 Jupiter, Германия; скорость подъема температуры 10 К/мин, инертная атмосфера N_2) и химического анализа. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого фосфорнованадиевомолибдатного комплекса [23], азота – по методу Кьельдаля [24], металлов – гравиметрически или комплексонометрически согласно [24]. Анализ рентгенограмм порошковых образцов, записанных в интервале углов $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин выполняли с помощью программ ГТО [25] и TREOR90 [26]. Прогнозирование возможности получения ДКФМе^{II}А соответствующего состава проводили с учетом увеличения эффективных ионных радиусов катионов Me^I (Li, Na, K, NH_4 , Rb, Cs) и Me^{II} (Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) в соответствующих рядах [27]. Определение категории стойкости к горению композиций на основе ПА6 (DURETHAN B29, BAYER), полиамида-6,6 (ПА66, Zytel 101NC010, Du Pont), полиамида-6 стеклонаполненного (ПА6-С, ОАО «Гродно Химволокно»), поликарбоната (ПК, LEXAN 141-111, General Electric Company), эпоксидной смолы (ЭС, ЭД-20, Россия; в качестве отвердителя – дициандиаמיד (DiCy): Amicure CG-1200, Air Products and Chemicals, Норвегия) с добавками различных ДКФМе^{II}А проводили по ГОСТ 28157-89 (метод Б) [28]. Изготовление композиций и измерения выполнены канд. хим. наук А. И. Балабановичем согласно [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прогнозирование получения ДКФМе^{II}А заданного состава. Основной этап развития химии двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов с одновалентным катионом (ДКФМе^{II}Me^I), в том числе и ДКФМ^{II}А, пришелся на 1960–80-е гг. Результаты этих исследований, систематизированные в работах [6; 8], использованы для прогнозирования получения ДКФМ^{II}А заданного состава.

Как отмечалось выше, безводные ДКФМе^{II}Me^I образуют ряд семейств с общей формулой $\text{Me}^I(\text{Me}^{II})_2(\text{PO}_3)_5$, $(\text{Me}^I)_2(\text{Me}^{II})_3(\text{PO}_3)_8$, $\text{Me}^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$ и $(\text{Me}^I)_4\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_6$, фосфатная составляющая которых представляет собой длинноцепочечный полифосфатный или циклофосфатный анион с различным количеством звеньев PO_3 в цикле. Следует отметить, что кроме этих семейств существует еще немногочисленный ряд безводных олигофосфатов состава $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{HP}_2\text{O}_7$, $(\text{Me}^I)_2(\text{Me}^{II})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Me}^I(\text{Me}^{II})_2\text{P}_3\text{O}_{10}$. Однако двойные ди- и трифосфаты не рассматриваются в данной работе, так как условия их получения весьма специфичны, а терморазложение протекает без образования в конденсированной фазе конденсированных фосфорных кислот [6; 8; 29], что делает их заведо-

В табл. 3 приведены сведения о самом многочисленном семействе с общей формулой $\text{Me}^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_3$. Следует иметь в виду, что этой формуле соответствуют полифосфаты $\text{Me}^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_3$, циклотрифосфаты $\text{Me}^I\text{Me}^{II}\text{P}_3\text{O}_9$ и циклогексафосфаты $(\text{Me}^I)_2(\text{Me}^{II})_2\text{P}_6\text{O}_{12}$. Как следует из приведенных данных, соединения состава $\text{Me}^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_3$ малохарактерны для катионов большого радиуса ($\text{Me}^I = \text{Cs}$, $\text{Me}^{II} = \text{Sr}$, Pb , Ba). В то же время ДКФ Me^{II}A такого состава могут быть получены в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ ($\text{Me}^{II} = \text{Ni}$, Mg , Cu , Zn , Co , Mn , Cd , Ca , Pb). Образование аналогичных соединений для $\text{Me}^{II} = \text{Sr}$, Ba маловероятно.

Таблица 3

Известные соединения общего состава $\text{Me}^I\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_3$

Me^I	Me^{II}										
	Ni	Mg	Cu	Zn	Co	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
Li	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-
Na	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
K	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
NH_4	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
Rb	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-
Cs	-	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-

Соединения с общей формулой $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$ существуют в виде полифосфатов $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$ и циклотетрафосфатов $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}\text{P}_4\text{O}_{12}$. В табл. 4 представлено их распределение по соответствующим сочетаниям Me^I и Me^{II} , из которого следует, что фосфаты такого состава наиболее характерны для $\text{Me}^I = \text{K}$, NH_4 , Rb в сочетании практически со всеми Me^{II} (за исключением $\text{Me}^{II} = \text{Ba}$). Учитывая такое распределение, можно с большой вероятностью ожидать формирование ДКФ Me^{II}A состава $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$ для $\text{Me}^{II} = \text{Ni}$, Mg , Cu и Ca . Получение аналогичного соединения для $\text{Me}^{II} = \text{Ba}$ маловероятно.

Таблица 4

Известные соединения общего состава $(\text{Me}^I)_2\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_4$

Me^I	Me^{II}										
	Ni	Mg	Cu	Zn	Co	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
Li	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Na	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-
K	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-
NH_4	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-
Rb	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-
Cs	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-

Семейство $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6$ сравнительно малочисленно (табл. 5). Оно представлено полифосфатами состава $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6$ и циклотрифосфатами $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$. Как следует из данных табл. 5, получение таких соединений в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ наиболее вероятно для $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Ba}$.

Таблица 5

Известные соединения общего состава $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6$

Me ^I	Me ^{II}										
	Ni	Mg	Cu	Zn	Co	Mn	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
Li	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Na	–	–	–	–	–	–	+	+	–	+	+
K	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
NH ₄	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Rb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cs	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+

Следует отметить, что существует еще одно семейство ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{I}}$ с общей формулой $(\text{Me}^{\text{I}})_3(\text{Me}^{\text{II}})_2(\text{PO}_3)_7$, представленное единственным соединением – полифосфатом $(\text{Li})_3(\text{Ba})_2(\text{PO}_3)_7$. Поскольку оно образовано самым «маленьким» Me^{I} и самым «большим» Me^{II} из рассмотренных одно- и двухвалентных катионов, получение ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{A}$ такого состава в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ крайне маловероятно.

Термическое взаимодействие в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$. Предварительные исследования термического взаимодействия соединений двухвалентных металлов с ПФА показали, что реакция начинается, как правило, уже при температуре плавления последнего (250–260 °С). Однако скорость превращений при этих температурах низка, но становится заметной при 300 °С и выше. В связи с этим основное внимание в исследованиях уделено температурному интервалу 300–400 °С.

Прежде чем рассмотреть результаты исследований термического взаимодействия в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, следует отметить, что в указанной системе установлено образование двух новых соединений – полиморфных модификаций полифосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4$. Одна из них, обозначенная $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{–I}$, изоструктурна известному семейству моноклинных полифосфатов $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}$). Следует отметить, что возможность ее получения спрогнозирована в соответствии с данными табл. 4. Полифосфат $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{–I}$ отличается высокой метастабильностью. Количественно это соединение можно получить, выдерживая исходную смесь с соотношением $\text{NiO} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ при 250 °С в течение суток. Вторая модификация, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{–II}$, кристаллизуется с количественным выходом при выдерживании исходных смесей при 300 °С в течение 1–2 ч. Серо-оливковые

кристаллы этого вещества имеют форму тонких пластинок, собранных в пакеты. Благодаря слоистой структуре во влажной атмосфере вещество обратимо поглощает воду с образованием дигидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C при различных соотношениях компонентов и времени проведения реакции представлены в табл. 6. При этом в системе установлено образование помимо полифосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4$ двух известных полиморфных модификаций полифосфата $\text{NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ – ромбоэдрической (*r*) и орторомбической (*o*).

Из приведенных в табл. 6 данных следует, что с увеличением времени взаимодействия в системе отмечается тенденция к последовательной кристаллизации соединений в ряду:

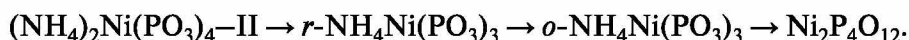


Таблица 6

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C

Время, ч	Соотношение $\text{NiO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	Аморфная фаза	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{—II}$ $r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{—II}$
2	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{—II}$ $r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{—II}$ $r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$
6	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$
15	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$
30	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
50	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$r\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
100	$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$o\text{-NH}_4\text{Ni}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

В табл. 7 представлен состав кристаллических продуктов взаимодействия в системе $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, образующихся в результате выдерживания исходных смесей при заданных температурах в течение 5 ч.

Как и в предыдущей системе, здесь подтвердились результаты прогнозирования – получено новое соединение $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$, изоструктурное фосфатам вышеупомянутого семейства моноклинных полифосфатов $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}$). Так же как и в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$,

с увеличением времени взаимодействия при постоянной температуре, в данном случае с повышением температуры при одинаковом времени реакции, наблюдается тенденция к последовательному формированию фосфатов с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+}$:

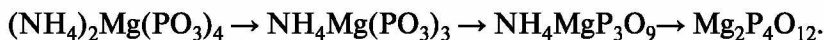


Таблица 7

Состав кристаллических фосфатов в системе $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$

Температура, °С	Соотношение $\text{MgO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
300	$\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$	$\text{NH}_4\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$ $\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$
350	$\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$ $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$ $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$
400	$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$

Результаты исследования термического взаимодействия в системе $\text{CuO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ представлены в табл. 8. Из этих данных следует, что помимо известных циклооктафосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$ и полифосфата $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$ в системе образуется новое кристаллическое вещество. Поскольку из-за высокой растворимости выделить и идентифицировать его не удалось, в табл. 8 оно обозначено как X-фаза. С учетом результатов прогнозирования (см. табл. 4) можно ожидать, что X-фаза – конденсированный фосфат состава $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$. Из приведенных данных следует, что с увеличением времени взаимодействия в системе отмечается тенденция к последовательной кристаллизации соединений в ряду:

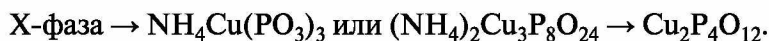


Таблица 8

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{CuO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С

Время, ч	Соотношение $\text{CuO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
6	X-фаза	X-фаза	X-фаза
15	X-фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$	X-фаза $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$	X-фаза
30	X-фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$
50	X-фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_3$
100	$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3\text{P}_8\text{O}_{24}$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

В табл. 9 приведены составы кристаллических соединений, формирующихся в системе $\text{ZnO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С. Из этих данных следует, что в системе образуются два известных полифосфата состава $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$ и $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$. При этом с увеличением времени взаимодействия наблюдается стандартная зависимость – последовательная кристаллизация ДКФМе^{II}А с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Zn}^{2+}$:



Таблица 9

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{ZnO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С

Время, ч	Соотношение $\text{ZnO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
2	Аморфная фаза	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$
4	Аморфная фаза	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$
5	$\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$
20	$\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$	$\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$	$\text{NH}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$
250	$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Результаты исследования термического взаимодействия в системе $\text{Co}(\text{OH})_2-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С приведены в табл. 10. Обращает на себя внимание определенное сходство процессов, происходящих при формировании ДКФМе^{II}А кобальта и никеля (см. табл. б): кобальт также образует полифосфат $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$, ромбоэдрический (*r*) и орторомбический (*o*) $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$. С увеличением времени реакции в системе отмечается аналогичная тенденция к последовательному формированию фосфатов:

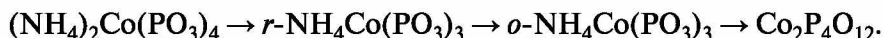


Таблица 10

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{Co}(\text{OH})_2-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С

Время, ч	Соотношение $\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	Аморфная фаза	Аморфная фаза	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$
2	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$ <i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$ <i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$
6	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$
20	<i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	<i>r</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ <i>o</i> - $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$

Окончание табл. 10

Время, ч	Соотношение $\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
30	$o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$r\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$	$r\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
50	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$r\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
100	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$o\text{-NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

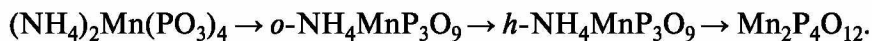
В табл. 11 приведен состав кристаллических соединений, образующихся в ходе термического взаимодействия в системе $\text{MnO}_2\text{--NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С. Важная особенность изучения этой системы – демонстрация выраженных восстановительных свойств расплава ПФА: происходит последовательное формирование дифосфата марганца(III) $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ и далее двойных фосфатов марганца(II) – полифосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$, гексагонального циклотрифосфата $h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$ и нового соединения – орторомбического циклотрифосфата $o\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$.

Таблица 11

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{MnO}_2\text{--NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С

Время, ч	Соотношение $\text{MnO}_2 : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$
2	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ $o\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$
6	$o\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$ $h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$
10	$h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$ $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$
100	$h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$ $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$	$h\text{-NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$
250	$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Из приведенных в табл. 11 данных следует, что с увеличением времени взаимодействия в системе помимо окислительно-восстановительных процессов наблюдается тенденция к последовательной кристаллизации соединений марганца(II) в ряду:



Приведенные в табл. 12 данные по кристаллизации фосфатов кадмия в системе $\text{CdO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C указывают на образование в системе двух известных фосфатов – полифосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$ и циклотрифосфата $\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$. При этом с увеличением времени взаимодействия наблюдается тенденция к последовательной кристаллизации соединений с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Cd}^{2+}$:

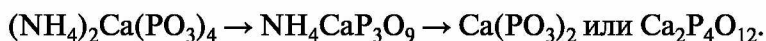


Таблица 12

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{CdO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C

Время, ч	Соотношение $\text{CdO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$
2	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$
25	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$ $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$ $\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$
50	$\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$ $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$	$\text{NH}_4\text{CdP}_3\text{O}_9$
200	$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

В табл. 13 и 14 приведены данные по термическому взаимодействию в системе $\text{CaO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 и 400°C соответственно. Следует отметить, что в соответствии с прогнозом в системе получено новое соединение – полифосфат $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{PO}_3)_4$. Кроме того, данные табл. 13 и 14 позволяют проследить влияние температуры на термическое взаимодействие: при повышении температуры от 300 до 400°C последовательность формирования кристаллических фаз в целом сохраняется, однако в разы увеличивается их скорость. При этом с повышением температуры и/или увеличением времени взаимодействия в системе последовательно кристаллизуются ДКФМе^{II}А с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{2+}$:



Формирование ДКФМе^{II}А стронция также происходит в соответствии с ранее сделанным прогнозом. Согласно приведенным в табл. 15 данным по взаимодействию в системе $\text{SrO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C стронций образует единственное аммонийсодержащее соединение – двойной циклотетрафосфат $(\text{NH}_4)_2\text{SrP}_4\text{O}_{12}$, который со временем замещается средним полифосфатом $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$.

Таблица 13

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе CaO–NH₄PO₃ при 300 °С

Время, ч	Соотношение CaO : NH ₄ PO ₃		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄ NH ₄ CaP ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄
2	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄ NH ₄ CaP ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄
10	NH ₄ CaP ₃ O ₉	NH ₄ CaP ₃ O ₉	NH ₄ CaP ₃ O ₉
50	Ca(PO ₃) ₂	Ca(PO ₃) ₂	Ca(PO ₃) ₂

Таблица 14

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе CaO–NH₄PO₃ при 400 °С

Время, ч	Соотношение CaO : NH ₄ PO ₃		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
0,2	CaNH ₄ P ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄ NH ₄ CaP ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄
0,5	NH ₄ CaP ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄ NH ₄ CaP ₃ O ₉	(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄ NH ₄ CaP ₃ O ₉
1	NH ₄ CaP ₃ O ₉	NH ₄ CaP ₃ O ₉	NH ₄ CaP ₃ O ₉
15	Ca ₂ P ₄ O ₁₂	Ca ₂ P ₄ O ₁₂	Ca ₂ P ₄ O ₁₂

Таблица 15

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе SrO–NH₄PO₃ при 300 °С

Время, ч	Соотношение SrO : NH ₄ PO ₃		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
0,5	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂
4	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂ Sr(PO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂
7	Sr(PO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂ Sr(PO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ SrP ₄ O ₁₂ Sr(PO ₃) ₂
12	Sr(PO ₃) ₂	Sr(PO ₃) ₂	Sr(PO ₃) ₂

В отличие от фосфатов стронция в системе PbO–NH₄PO₃ помимо двойного циклотрифосфата (NH₄)₂PbP₄O₁₂ образуется и полифосфат состава NH₄Pb(PO₃)₃. При этом стандартная схема термопревращений выглядит следующим образом:



Как следует из приведенных в табл. 16 данных, в ходе термического взаимодействия в системе $\text{BaO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C образуются два новых двойных полифосфата $(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ и $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$, формирование которых было ожидаемо в соответствии с ранее выполненным прогнозом (см. табл. 15). Двойных аммонийсодержащих фосфатов не обнаружено, в том числе и $\text{NH}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_3$, о получении которого сообщалось ранее [11]. Обнаруженное противоречие инициировало ревизию ранее полученных результатов анализа, в результате которой установлено, что упомянутый $\text{NH}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_3$ представляет собой смесь полифосфатов $(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ и $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$ в соотношении, близком к 1 : 2.

Таблица 16

Состав фосфатов, кристаллизующихся в системе $\text{BaO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300°C

Время, ч	Соотношение $\text{BaO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$
2	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$	$(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$
3	$\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$	$\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$	$\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$
5	$\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
6	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$

Согласно данным табл. 16 с увеличением времени взаимодействия в системе $\text{BaO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ последовательно кристаллизуются двойные фосфаты по схеме:



Сопоставление данных табл. 6–16 позволяет отметить общую для всех изученных систем закономерность: с повышением температуры и/или увеличением времени взаимодействия в расплаве ПФА последовательно кристаллизуются ДКФМе^{II}A с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4^+ : \text{Me}^{2+}$, при этом повышение температуры существенно увеличивает скорость происходящих превращений. Приведенные в таблицах данные позволяют выбрать оптимальные режимы получения соответствующих соединений в чистом виде.

Характеризация новых соединений. В табл. 17 приведены основные кристаллографические характеристики впервые синтезированных ДКФМе^{II}A для $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Ba}$ [10; 15]. Кроме того, для полифосфата $(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$ выполнен полный рентгеноструктурный анализ по порошковым дифрактометрическим данным [19].

Таблица 17

Кристаллографические характеристики синтезированных ДКФМе^{II}А

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å ³	<i>Z</i>
NH ₄ Ba ₂ (PO ₃) ₅	<i>Pc</i>	8,649(1)	7,312(1)	13,873(2)	128,14(1)	690,0	2
NH ₄ MnP ₃ O ₉	<i>Pmcn</i>	7,357(3)	12,186(8)	9,390(5)	—	941,8	4
(NH ₄) ₄ Ba(PO ₃) ₆	<i>P31c</i>	11,1911(2)	—	8,9375(2)	—	969,4	2

В табл. 18 приведены параметры элементарных ячеек впервые полученных полифосфатов (NH₄)₂Me^{II}(PO₃)₄ (Me^{II} = Ni, Mg, Ca) [14; 18] в сравнении с известными изоструктурными фосфатами для Me^{II} = Co, Mn, Cd [6; 30].

Таблица 18

Кристаллографические характеристики (NH₄)₂Me^{II}(PO₃)₄ (пр. гр. *P2₁/n*, *Z* = 4)

Соединение	<i>r</i> , Å (<i>HS</i> / <i>LS</i>)	Параметры элементарной ячейки				
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å ³
(NH ₄) ₂ Ni(PO ₃) ₄	0,69	11,188(3)	12,702(2)	7,729(2)	101,40(2)	1076,7
(NH ₄) ₂ Mg(PO ₃) ₄	0,72	11,233(6)	12,738(5)	7,761(4)	101,32(5)	1089,0
(NH ₄) ₂ Co(PO ₃) ₄	0,745 / 0,65	11,22(4)	12,80(5)	7,720(5)	101,00(5)	1088,3
(NH ₄) ₂ Mn(PO ₃) ₄	0,83 / 0,67	11,30(4)	12,99(5)	7,839(5)	101,50(5)	1127,6
(NH ₄) ₂ Cd(PO ₃) ₄	0,95	11,34(4)	13,20(5)	7,879(5)	101,48(5)	1155,8
(NH ₄) ₂ Ca(PO ₃) ₄	1,00	11,412(4)	13,372(8)	7,935(4)	101,73(3)	1185,6

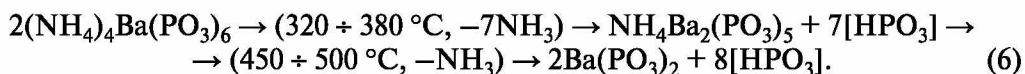
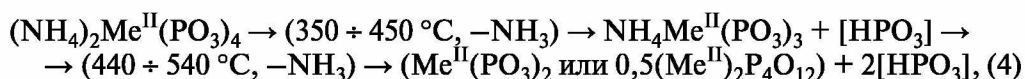
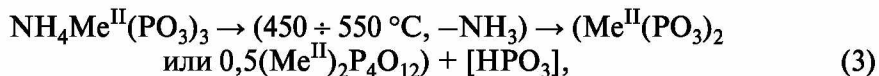
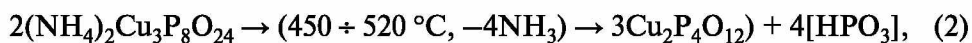
Примечание. *r* – эффективный ионный радиус соответствующего катиона M²⁺; *HS* – высокоспиновое; *LS* – низкоспиновое состояние.

Как показывает анализ данных табл. 18, в ряду полифосфатов для Me^{II} = Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca наблюдается закономерное увеличение параметров *a*, *b* и *c* и объема элементарной ячейки с увеличением эффективного радиуса двухвалентного катиона. Незначительное отклонение от общей тенденции для (NH₄)₂Mg(PO₃)₄ может быть обусловлено различным электронным строением катионов металлов данного ряда. Полученная зависимость объема элементарной ячейки полифосфатов (NH₄)₂M^{II}(PO₃)₄ от эффективного ионного радиуса Me^{II} позволяет сделать вывод о спиновом состоянии катионов Co²⁺ и Mn²⁺ – из данных таблицы видно, что оба катиона находятся в высокоспиновом состоянии.

По косвенным данным (NH₄)₂Ni(PO₃)₄–II и (NH₄)₂Ni(PO₃)₄ · 2H₂O имеют слоистое строение (в отличие от (NH₄)₂Ni(PO₃)₄–I). Их кристаллическое строение предстоит изучить.

Термическое разложение практически всех ДКФМе^{II}А (как новых, так и известных), синтезированных в ходе изучения термического взаимодействия в

системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, рассмотрено детально в соответствующих работах [4; 11; 12; 14; 18; 20; 21]. Ниже приведены обобщенные схемы термического разложения соединений для каждого из рассмотренных семейств $\text{Me}^{\text{I}}(\text{Me}^{\text{II}})_2(\text{PO}_3)_5$, $(\text{Me}^{\text{I}})_2(\text{Me}^{\text{II}})_3(\text{PO}_3)_8$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{Me}^{\text{I}})_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ и $(\text{Me}^{\text{I}})_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_6$:



Следует обратить внимание на то, что гипотетическая формула полифосфорной кислоты взята в квадратные скобки, так как реально при разложении образуется смесь конденсированных фосфорных кислот, анионы которых варьируются от олигофосфатных до ультрафосфатных.

Как следует из приведенных схем, все рассмотренные семейства ДКФМе^{II}А разлагаются с образованием конденсированных фосфорных кислот, относительное количество которых возрастает в рассмотренном ряду. Терморазложение соединений всех семейств, за исключением $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$, протекает в одну стадию с образованием среднего полифосфата или циклотетрафосфата двухвалентного металла и конденсированных фосфорных кислот (схемы 1–3, 5, 6). Соединения семейства $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ разлагаются в две стадии (за исключением циклотетрафосфатов $(\text{NH}_4)_2\text{SrP}_4\text{O}_{12}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PbP}_4\text{O}_{12}$, разлагающихся в одну, схема 5) с образованием в качестве промежуточного соединения $\text{NH}_4\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$ соответствующего состава (схема 4), которое при дальнейшем повышении температуры претерпевает превращение согласно схеме 4.

Огнезащитное действие в полимерных материалах. Практически все синтезированные ДКФМе^{II}А были испытаны в качестве антипиренов для ПАб согласно [28]. Сущность метода заключается в определении времени горения и тления вертикально закрепленного образца полимерной композиции. По стойкости к горению вертикально закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2 в порядке уменьшения огнестойкости. Композиции, получившие одну из указанных категорий, являются трудногорючими. Детально изготовление полимерных композиций с добавками фосфатов (в виде брусков размером $120 \times 10 \times 2$ мм и/или $120 \times 10 \times 3,5$ мм) рассмотрено в [22].

Следует отметить, что из всех протестированных семейств только добавки полифосфатов $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ (Me^{II} – Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca) позволили получить трудногорючие композиции на основе ПА6. В дальнейшем именно эти соединения были испытаны в качестве антипиренов для ПА66, ПА6-С, ПК и ЭС. В табл. 19 приведены результаты тестирования композиций с добавками полифосфатов $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$. Как следует из данных табл. 19, все рассмотренные композиции, содержащие 10–30 масс. % соответствующего фосфата, – трудногорючие. Важно отметить, что двойные полифосфаты $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ (Me^{II} – Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca) являются «экологически чистыми, не содержащими галогены, сурьму и ароматические соединения» антипиренами, а их огнезащитное действие близко по своим характеристикам к уровню антипиренов для полиамидных композиций, используемых в настоящее время в филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот».

Таблица 19

Примеры трудногорючих композиций с добавками $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$

Полимер	Добавка	Количество добавки, масс. %	Толщина пластинки, мм	Категория стойкости к горению
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	30	3,5	ПВ-0
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$	30	3,5	ПВ-0
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{-I}$	25	3,5	ПВ-1
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-0
ПА6	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	25	2,0	ПВ-1
ПА6-С	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	25	2,0	ПВ-0
ПА66	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	20	2,0	ПВ-1
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-0
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{-I}$	25	3,5	ПВ-0
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-1
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$	25	3,5	ПВ-0
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{-II}$	10	3,5	ПВ-2
ПК	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_4\text{-II}$	20	3,5	ПВ-0
ЭС	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3)_4$	30	2,0	ПВ-0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование термического взаимодействия в системах $\text{MeO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) в интервале температур 250–400 °С показало, что полифосфат аммония – перспективный фосфатсодержащий реагент для получения двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов и аммония. В ходе исследования установлено, что с повышением температуры и/или увеличением времени взаимодействия в расплаве ПФА последовательно кристаллизуются ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{A}$ с уменьшающимся соотношением $\text{NH}_4 : \text{Me}^{\text{II}}$. Полученные данные позволили определить условия получения большого числа известных ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{A}$, а также новых соединений, среди которых полифосфат $\text{NH}_4\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_5$, орторомбический циклотрифосфат $\text{NH}_4\text{MnP}_3\text{O}_9$, полифосфаты $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca}$), полифосфат $(\text{NH}_4)_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6$. При этом возможность получения перечисленных выше новых ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{A}$ была спрогнозирована с учетом влияния сочетания Me^{I} и Me^{II} на состав образующихся в системах $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{Me}^{\text{I}}\text{PO}_3$ соединений. Выполненные исследования огнезащитного действия синтезированных ДКФ $\text{Me}^{\text{II}}\text{A}$ в ряде полимерных материалов показали, что полифосфаты $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}$) – эффективные антипирены для полиамидов, поликарбонатов, эпоксидных смол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Levchik S. V., Levchik G. F., Selevich A. F.* [et al.]. Effect of Talc on Nylon 6 Fire Retarded with Ammonium Polyphosphate // Proceedings of the 2nd Beijing International Symposium / Exhibition on Flame Retardants. Geological Publishing House, Beijing, 1994, P. 197–202.
2. *Левчик Г. Ф., Селевич А. Ф., Левчик С. В., Лесникович А. И.* Самозатухающая полимерная композиция на основе полиамидов / Заявка на патент РБ 76 // Афіцыйны бюлетэнь. 1994. № 1. С. 32.
3. *Levchik G. F., Selevich A. F., Levchik S. V., Lesnikovich A. I.* Thermal Behaviour of Ammonium Polyphosphate – Inorganic Compound Mixtures. Part 1. Talc // Thermochim. Acta. 1994. Vol. 239. P. 41–49.
4. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F.* [et al.]. Polyamide-6 Fire Retarded with Inorganic Phosphates // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Royal Chem. Soc., Cambridge (UK), 1998. P. 280–289.
5. *Лесникович А. И., Богданова В. В., Левчик С. В., Левчик Г. Ф.* Термохимические превращения в гетерогенных системах типа полимер-огнеретардант // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ. Минск : Белгосуниверситет, 1998. С. 145–168.
6. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. Springer Science & Business Media. N. Y., 1995.
7. *Констант З. А.* Твердофазный синтез фосфатов многовалентных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 6. С. 999–1007.

8. *Констант З. А., Диндуне А. П.* Фосфаты двухвалентных металлов. Рига : Зинатне, 1987.
9. *Селевич А. Ф., Левчик Г. Ф., Левчик С. В., Лесникович А. И.* Способ получения фосфатов и композиций на их основе / Заявка на патент РБ 260 // Афіц. бюл. 1994. № 3. С. 15.
10. *Levchik G. F., Levchik S. V., Sachok P. D.* [et al.]. Thermal Behaviour of Ammonium Polyphosphate – Inorganic Compound Mixtures. Part 2. Manganese Dioxide // *Thermochim. Acta*. 1995. Vol. 257. P. 117–125.
11. *Selevich A. F., Levchik S. V., Lyakhov A. S.* [et al.]. Synthesis in the Melt and Characterization of Condensed Binary Phosphates $\text{BaNH}_4(\text{PO}_3)_3$, $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, and $\text{Ti}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ // *J. Solid State Chem*. 1996. Vol. 125, Iss. 1. P. 43–46.
12. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I., Ivashkevich L. S.* Synthesis of $\text{PbNH}_4(\text{PO}_3)_3$ in the Ammonium Polyphosphate Melt // *Phosphorus Res. Bull*. 2001. Vol. 12. P. 99–104.
13. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* Термическое взаимодействие в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{—NH}_4\text{PO}_3$ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 16–24.
14. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Grushevich E. V., Lesnikovich A. I.* Synthesis in the Ammonium Polyphosphate Melt and Thermal Behaviour of Binary Polyphosphates $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ and $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ // *Phosphorus Res. Bull*. 2005. Vol. 18. P. 93–98.
15. *Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S.* [et al.]. Formation of Double Divalent Metal–Ammonium Phosphates in the NH_4PO_3 Melt // *Phosphorus Res. Bull*. 2005. Vol. 19. P. 228–233.
16. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И.* Термическое взаимодействие в системе $\text{CaCO}_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 45–51.
17. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* Кристаллизация фосфатов щелочноземельных металлов в расплаве полифосфата аммония // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 117–121.
18. *Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И.* Синтез фосфатов никеля в системе $\text{NiO—NH}_4\text{PO}_3$ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 175–182.
19. *Ivashkevich L. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I., Lyakhov A. S.* Powder Diffraction Study of $\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$ // *Acta Crystallogr*. 2007. Vol. E63, № 1. P. i16–i18.
20. *Круль Г. Л., Ильющенко Н. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* Синтез и термopреращения двойных аммонийсодержащих полифосфатов никеля и кобальта // *Вестн. БГУ. Сер. 2*. 2009. № 2. С. 12–15.
21. *Круль Г. Л., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* Термическое взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{O—NH}_4\text{PO}_3$ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2009. Вып. 5. С. 63–67.
22. *Балабанович А. И., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* Антипирен полимерного материала / Патент Республики Беларусь 20800, 2017.
23. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М. : Химия, 1974.
24. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л. : Химия, 1966.
25. *Visser J. W.* A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // *J. Appl. Crystallogr*. 1969. Vol. 2. P. 89–94.

26. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries // *J. Appl. Crystallogr.* 1985. Vol. 18. P. 367–370.

27. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.

28. ГОСТ 28157–89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. Введ. 1990–07–01.

29. *Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений. Справочник. Л. : Наука, 1984.

30. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* Données cristallographiques sur quatre polyphosphates du type $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ // *Mater. Res. Bull.* 1969. Vol. 4. P. 397–402.

Поступила в редакцию 28.02.2017