

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 9

УДК 546.185—326

## МЕТАЛЛАММОНИЙФОСФАТЫ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Л. М. Лапина

Статья обобщает способы получения и методы использования соединений типа двойных солей фосфатов металла с фосфатом аммония. Особое внимание уделено способам получения и свойствам соединений двухвалентных металлов состава  $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$ , которые представляют интерес в качестве комплексных длительно действующих удобрений. Широко освещены работы по синтезу и исследованию тех соединений трехвалентных металлов, которые могут образовываться при взаимодействии воднорастворимых фосфорных удобрений с почвами. Библиография — 65 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1626
II. Получение соединений типа $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$	1628
III. Свойства соединений типа $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$	1631
IV. Получение соединений типа $a(NH_4)_2O \cdot bR_2O_3cP_2O_5 \cdot nH_2O$	1634
V. Свойства соединений типа $a(NH_4)_2O \cdot bR_2O_3cP_2O_5 \cdot nH_2O$	1637

### I. ВВЕДЕНИЕ

К металламмонийфосфатам относится широкий круг соединений, которые можно обозначить общей формулой  $a(NH_4)_2O \cdot bMO \cdot cP_2O_5 \cdot nH_2O$ , где  $M$  — двухвалентный металл, и  $a(MN_4)_2O \cdot bM_2O_3 \cdot cP_2O_5 \cdot nH_2O$ , где  $M$  — трехвалентный металл \*.

Многие из этих соединений были известны еще в XIX веке. Наиболее изучены соединения типа  $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$ , нашедшие применение в аналитической химии. Так, например, на выделении  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  с последующим прокаливанием его до пирофосфата основано определение фосфора и магния, на выделении  $ZnNH_4PO_4$ ,  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  и  $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$  основаны весовые методы определения соответствующих металлов.

В последние годы область использования этих соединений значительно расширилась. В частности, исследователи в области удобрений обратили внимание на тот факт, что некоторые соединения типа  $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  можно использовать в качестве комплексных удобрений, содержащих три питательных элемента: азот, фосфор и соответствующий металл (магний, марганец, цинк, медь и др.). Медь, марганец и цинк нужны растениям в микродозах как микроэлементы, магний требуется растениям в сравнительно больших количествах.

В Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ) были разработаны технологические способы получения магний-, цинк- и железоаммонийфосфата<sup>1</sup>. Магнийаммонийфосфат

\* Очень распространены также соединения, в которых место иона аммония занимает одновалентный металл ( $Na$ ,  $K$ ,  $Li$ ), но о них будет сказано лишь попутно.

одноводный \* был испытан в полевых условиях на различных культурах и дал положительные результаты<sup>2</sup>. В вегетационных опытах испытывались марганец-, медь- и цинкаммонийфосфаты, которые в ряде условий также оказались достаточно эффективными.

Американскими учеными<sup>3</sup> было показано, что высокая усвояемость металламмонийфосфатов растениями объясняется быстрой нитрификацией содержащегося в них азота под влиянием почвенных бактерий, в результате чего молекула соли распадается и все компоненты становятся доступными для растений.

В начале 60-х годов в США фирма Грейс и К°<sup>4, 5</sup> объявила о производстве и использовании в качестве удобрений магнийаммонийфосфата и некоторых других подобных соединений. Вслед за этим сообщением появилась работа, посвященная исследованию свойств и испытанию этих удобрений<sup>3</sup>.

Яркая окраска некоторых соединений двухвалентных металлов явилась причиной использования их (главным образом кобальтаммонийфосфата) в качестве пигментов для художественных красок<sup>6, 7</sup>.

Железоаммонийфосфат и марганецаммонийфосфат были предложены в качестве компонентов грунтовочных красок в антикоррозионных покрытиях<sup>6, 8</sup>, так как они, помимо присущих им других ценных качеств, являются акцепторами кислоты и кислорода, благодаря чему препятствуют коррозии.

На образовании металламмонийфосфатов основан способ<sup>9</sup> выделения двухзарядных катионов металлов, в частности кальция и магния, из морской воды для предотвращения образования накипи. По этому способу к морской воде добавляют фосфорную кислоту и аммиак, а образующиеся металламмонийфосфаты используют как удобрения.

Салюцкий и Дансет<sup>10</sup> считают более целесообразным извлекать такие катионы, как  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , из различного типа соляных растворов, в том числе морской воды, пропусканием их через слой  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в котором происходит замещение иона магния на указанные катионы.

Еще одно ценное свойство металламмонийфосфатов — способность разлагаться в температурном интервале 200—400° (области воспламенения целлюлозы) с выделением аммиака и воды и образованием свободной фосфорной кислоты, делает их пригодными к использованию в качестве огнезащитных средств — антипиренов.

Были попытки использовать для пропитки дерева, с целью придания ему огнестойкости, растворы цинк- и медьаммонийфосфата в водном растворе аммиака<sup>11</sup>. Советскими учеными<sup>1, 12</sup> предложено использовать в качестве антипиренов при производстве негорючих древесно-волокнистых плит и некоторых других изделий железо- и алюминийаммонийфосфат. Разработаны промышленные способы их получения из недефицитного сырья<sup>12, 13</sup>.

Соединения алюминия и железа типа металламмонийфосфатов образуются при взаимодействии растворимого удобрения — фосфатов аммония — с рядом почв и обусловливают переход воднорастворимых фосфатов в нерастворимые. Эти работы будут освещены ниже.

Соединения алюминия и 3-валентного железа типа  $\text{MM}'_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$  или  $\text{NH}_4$ , а  $\text{M}' = \text{Fe}$  или  $\text{Al}$ , используются в качестве пекарных порошков<sup>14</sup>.

\*  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не представляет интереса в качестве удобрения, так как не стабилен и содержит меньший процент питательных веществ по сравнению с  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку области использования металламмонийфосфатов очень разнообразны, сообщения о них появляются в журналах различных профилей. Настоящая статья обобщает разнообразные сведения об этом обширном классе соединений.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$

К настоящему времени выделены и описаны следующие соединения этого типа:  $MgNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1$  и  $6$ );  $ZnNH_4PO_4$ ,  $FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ;  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ;  $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ;  $CoNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1$ ,  $6$  и  $12$ );  $NiNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1$  и  $6$ );  $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ;  $CaNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1$  и  $7$ ) и  $BaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$ .

При нормальных условиях обычно осаждаются моногидраты. Исключение составляют магний-, кобальт-, и никельаммонийфосфат, которые выделяются в виде гексагидратов, а также цинкаммонийфосфат, осаждавшийся в безводном состоянии. Кальцийаммонийфосфат выделил Ласне<sup>15</sup> в виде гептагидрата из раствора окиси кальция в лимонной кислоте при введении в него фосфата аммония. Эта соль неустойчива: при стоянии на воздухе теряет воду и аммиак.

$BaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$  получили Оже и Иванова<sup>16</sup>, так же как и  $CaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$ , в присутствии большого количества цитрата аммония при низкой температуре ( $0-7^\circ$ ).

Бассет и Бедуэлл<sup>17</sup> описали общий способ получения металламмонийфосфатов. Он заключается в смешении растворов хлорида соответствующего металла и диаммонийфосфата, взятого в большом избытке, при перемешивании. Полученную смесь осадка и маточного раствора выдерживают при комнатной температуре или на водяной бане до тех пор, пока осадок не станет кристаллическим. Затем осадок фильтруют и промывают водой, абсолютным спиртом и абсолютным эфиром. Концентрации растворов для различных соединений разные, но во всех случаях сравнительно низкие. В отдельных рекомендуемых Бассетом и Бедуэллом методиках количество фосфата аммония уменьшается за счет введения большого количества хлорида аммония. Для кристаллизации гексагидратов требовалось 12 часов, моногидратов — 1 час, за исключением медиаммонийфосфата, который кристаллизуется очень медленно. При отношении  $P : Cu \sim 9$  для кристаллизации  $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$  требовалось 3 месяца, при отношении  $P : Cu \sim 40$  требовалось 24 часа. По описанному способу Бассет и Бедуэлл получили все перечисленные выше соединения за исключением железо-, кальций- и барийаммонийфосфата. Те гидраты, которые не могли быть выделены, например, гексагидраты марганец-, медь-, цинк- и кадмийаммонийфосфата, были получены в виде твердых растворов в избытке гексагидрата магнийаммонийфосфата. В виде твердого раствора в цинкаммонийфосфате были получены безводные соединения кобальта и магния. По методике, принятой для получения металламмонийфосфатов, взяв вместо диаммонийфосфата двузамещенный фосфат калия, авторы получили ряд металлокалийфосфатов, в частности  $KMgPO_4 \cdot H_2O$ ,  $KMnPO_4 \cdot H_2O$ ,  $KCoPO_4 \cdot H_2O$ ,  $KCuPO_4 \cdot H_2O$ ,  $KCdPO_4 \cdot H_2O$ ,  $KZnPO_4$ ,  $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ .

Грат-Кабанак<sup>18</sup> получала чистую соль  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$  при  $80^\circ$  из разбавленных растворов  $CoSO_4$  и  $(NH_4)_2HPO_4$  при большом избытке последнего. В зависимости от температуры ( $15-95^\circ$ ), получилась смесь с различным числом молекул кристаллизационной воды. Фрейзер и др.<sup>19</sup> в продуктах аммонизации суперфосфата определили моногидрат кальцийаммонийфосфата. Помимо  $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$  обнару-

жили две диморфные соли состава  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Авторы изучили четырехкомпонентную системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре, интервале рН от 4 до 9 и установили области существования указанных солей. Эти соединения были получены в чистом виде путем добавления  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaCO}_3$  к концентрированным растворам фосфата аммония с молярным отношением N : P от 1 до 3,4 и рН от 4,0 до 9,9. Были определены их рентгенограммы и кристаллооптические характеристики.

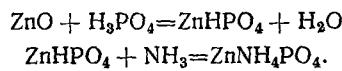
Четырехкомпонентная система  $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  в области концентраций (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  2,7—60,97;  $\text{MgO}$  0,07—7,67;  $\text{NH}_3$  0,53—12,40; и при  $75^\circ$  в области концентраций (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,2—57,08;  $\text{MgO}$  0,09—11,63;  $\text{NH}_3$  0,22—15,22 была изучена Абашкиной<sup>20</sup>. Установлено, что область кристаллизации магнийаммонийфосфата лежит в наиболее щелочной части диаграммы как при  $25^\circ$ , так и при  $75^\circ$ . При  $75^\circ$  стабильной фазой является  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; при  $25^\circ$  найдены соединения с различной степенью гидратации (от 6 до 1 моля воды на 1 моль соли) в зависимости от концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе. Этот факт расходится с обычными представлениями, согласно которым при комнатной температуре осаждается гексагидрат.

Большое число работ посвящено технологическим способам получения металламмонийфосфатов, особенно магнийаммонийфосфата, ввиду значительной ценности его как удобрения.

Асеев<sup>21</sup> взял патент на способ одновременного получения бикарбоната магния и гексагидрата магнийаммонийфосфата из магниевых минералов, в частности доломита. Вольфович и Ремен<sup>22</sup> разработали способ получения моногидрата магнийаммонийфосфата из горячих концентрированных растворов  $\text{MgCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , после слияния которых смесь нейтрализовали аммиаком до рН 8—8,5. Нормы реагентов близки к стехиометрическим, время взаимодействия 0,5 часа. Осадок фильтровали, промывали горячей водой и сушили при  $106^\circ$ . Образование магнийаммонийфосфата идет по реакции  $\text{MgCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} = \downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В качестве сырья был испытан также карбонат, который взмучивали в кипящей воде и приводили во взаимодействие с растворомmonoаммонийфосфата без дополнительной нейтрализации аммиаком. В том и другом случае был получен продукт близкого к теоретическому состава.

Эрскайн и др.<sup>8</sup> получали  $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для испытания его в качестве компонента грунтовочных красок из соли закисного железа и диаммонийфосфата при рН 8,5. Вольфович и Ремен<sup>1</sup> получили опытную партию этого продукта в заводских условиях. Эти же авторы разработали технологический способ получения цинкаммонийфосфата из цинка или окиси цинка, фосфорной кислоты и аммиака, основанный на реакциях



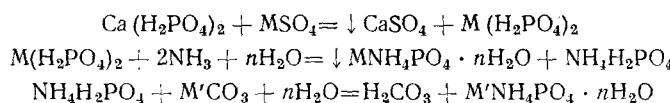
Салюцкий и др.<sup>23</sup> (фирма «Грейс и К°») запатентовали способ получения металламмонийфосфатов, состоящий из следующих операций: 1) смешение фосфорной кислоты с каким-либо соединением соответствующего металла, растворимым в фосфорной кислоте; 2) выдерживание смеси при  $80$ — $105^\circ$  в течение периода времени от 10 минут до 4 часов, в результате которого образуется кислая двузамещенная соль; 3) введение аммиака до рН 7—9; 4) выдерживание аммонизированной смеси при  $25$ — $105^\circ$  от одного часа до нескольких дней; 5) промывка осадка водой; 6) сушка при  $65$ — $105^\circ$ . Этим способом авторы получили магний-,

железо-, марганец-, никель-, медь-, цинк- и кобальтаммонийфосфаты. Несколько позднее эта же фирма<sup>24</sup> взяла патент на непрерывный способ получения магний-, никель-, кобальт- и цинкаммонийфосфатов, заключающийся в одновременной подаче раствора соли в фосфорной кислоте и аммиака; pH в зоне реакции  $\sim 7,5$ , температура 75—85°; среднее время пребывания 6—9 минут.

Этот способ практически не отличается от разработанных ранее способов получения магний-, железо- и цинкаммонийфосфатов. Приготовление раствора соли соответствующего металла в фосфорной кислоте не необходимо: все соединения легко можно получить путем одновременного введения соли металла, фосфорной кислоты (или фосфата аммония) и аммиака. В нашей стране на таком способе основано производство железоаммонийфосфата<sup>12</sup>. По этому способу, помимо магний-, цинк- и железоаммонийфосфатов, могут быть получены также марганец- и никельаммонийфосфат. В системе CuO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O равновесие устанавливается очень медленно, поэтому для получения CuNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O более пригоден периодический процесс.

В последние годы, помимо американских работ, появились сообщения и из других стран о получении металламмонийфосфатов, главным образом магнийаммонийфосфата, и использовании их в качестве удобрений. В статье японских ученых<sup>25</sup> описан способ получения магнийаммонийфосфата из гидроокиси магния, фосфорной кислоты и аммиака и изучено влияние величины атомного отношения N : P на степень чистоты получаемого продукта.

Венгерские исследователи<sup>26</sup> предложили использовать в качестве сырья монокальцийфосфат и сульфат двухвалентного металла. В этом случае отходом производства является гипс. Процесс осуществляется в три стадии. Образующийся однозамещенный фосфат нейтрализуется аммиаком, а выделившийсяmonoаммонийфосфат осаждается карбонатом, окисью или гидроокисью одного из двухвалентных металлов:



По этому способу можно получить смешанное удобрение, содержащее несколько микроэлементов, вводя в первую реакцию соли одних элементов, в последнюю — других. В исследовательской лаборатории Будапештского химического завода<sup>27</sup> получено удобрение, содержащее микроэлементы, с магнийаммонийфосфатом в качестве основного вещества.

Японцы взяли патент<sup>28</sup> на способ получения сложного удобрения, содержащего магнийаммонийфосфат.

В перечисленных способах металламмонийфосфаты производятся в виде порошков. Однако американские ученые считают<sup>3</sup>, что, несмотря на их малую растворимость, металламмонийфосфаты можно готовить в гранулированном состоянии, регулируя размером гранул скорость поступления питательных веществ в растения. Фирма «Грейс и К°» взяла два патента на способ получения гранулированного магнийаммонийфосфата<sup>29, 30</sup>.

В технологических способах образование металламмонийфосфатов определенного состава достигается не за счет больших избытков цинкаммонийфосфата, а за счет создания сильно щелочной среды аммиаком. Возможно, что в производственных условиях не получаются абсолютно

однородные продукты, но их чистота вполне удовлетворяет техническим целям.

Что касается других соединений типа  $a(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot b\text{MO} \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеются ранние сведения о цинкаммонийфосфатах состава  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{ZnO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>31</sup>, а также железоаммонийфосфате  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>32</sup>.

В последние годы в связи с расширением исследований в области удобрений и получением новых марок удобрений, в том числе содержащих магний и микроэлементы, количество выделенных соединений этого типа значительно увеличилось.

В продуктах взаимодействия диаммонийфосфата с почвами Линдсей и др.<sup>33</sup> установили соединение  $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Большая работа была проделана Фрейзером с сотр.<sup>34</sup> по идентификации соединений, образующихся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты, содержащей магний и микроэлементы. При наличии в кислоте магния, помимо  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и соответствующего моногидрата, были выделены соединения  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [эмпирическая формула  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ], соответствующее минералу ганнэиту, и  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [ $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]. В присутствии алюминия была обнаружена соль  $\text{MgAl}(\text{NH}_4)_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

При аммонизации фосфорной кислоты, содержащей цинк, помимо  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  была получена упомянутая ранее соль  $\text{ZnNH}_4\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [эмпирическая формула  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], а в присутствии калия  $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnKPO}_4$ .

### III. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### 1. Растворимость

Соединения  $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — кристаллические, плохо растворимые в воде соли. В минеральных кислотах они растворяются хорошо. Растворимость большинства этих соединений в воде и слабой соляной кислоте была определена Бриджером и сотр.<sup>3</sup> Эти авторы судили о растворимости соединений по количеству фосфат-иона, перешедшему в растворитель, предположив, что они растворяются конгруэнтно. Однако Тейлор и Фрейзер<sup>35</sup>, изучая растворимость  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в равновесных условиях, установили, что это соединение растворяется инконгруэнтно с выделением в осадок  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Они вычислили, исходя из составов растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой при 25°, что произведение растворимости  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  равно  $7,1 \cdot 10^{-14}$ . Растворимость магнийаммонийфосфата немного увеличивается в присутствии других солей, особенно солей аммония<sup>36</sup> (за исключением фосфата аммония). Аналогичная картина наблюдалась с  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>37</sup>. С другими солями подобные исследования не проводились.

Рядом работ<sup>2, 3, 5, 38, 39</sup> было установлено, что, несмотря на низкую растворимость в воде, многие металламмонийфосфаты дают хороший агрохимический эффект. Лант с сотр.<sup>38</sup> и Мунк<sup>39</sup> исследовали влияние почвенных условий на усвоемость магнийаммонийфосфата.

#### 2. Термическая устойчивость

Как показал ряд исследований, гексагидраты очень неустойчивы, они начинают разлагаться уже при комнатной температуре. Моногидраты значительно более устойчивы.

Киль и Харт<sup>40</sup> определили давление пара над  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  и другими соединениями, которые могут образоваться при его разложении. Они установили, что ниже 60° теряется только вода, выше 60° в газовой фазе начинает появляться аммиак при одновременном выделении оставшейся воды. При 105° давление паров над  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  достигает 1 атм. Моногидрат магнийаммонийфосфата, по данным этих авторов, начинает разлагаться около 150°, давление пара достигает одной атмосферы при 250°. Было установлено, что при нагревании  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  выделяется аммиак одновременно с водой и что  $Mg_2P_2O_7$  образуется при очень низкой температуре, порядка 200°, что объясняется высоким давлением пара над  $MgHPO_4$ .

Оже и Иванова<sup>16</sup> нашли, что при высушивании  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  до постоянного веса при 55° теряется 28% аммиака, при 70° — 42% и при 100° — 74% от первоначального количества. Одновременно с аммиаком уходит вода: при 55° потеря составляла 20, а при 70—82% от общего содержания воды. Эти данные показывают, что моногидрат магнийаммонийфосфата не может быть получен из гексагидрата путем нагревания последнего.

Вольфкович с сотр.<sup>41</sup> исследовали устойчивость гекса- и моногидратов магнийаммонийфосфата, чтобы оценить, как будут вести себя эти продукты во время хранения при использовании их в качестве удобрения.

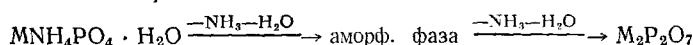
Авторы установили, что при пропускании воздуха над навеской  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  потеря небольшого количества аммиака наблюдается уже при комнатной температуре. Были сняты кривые нагревания  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  и  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Систематическое исследование термического разложения ряда металламмонийфосфатов провели французские ученые<sup>42—44</sup>. Оно сопровождалось анализом промежуточных продуктов с помощью рентгеноскопии и хроматографии.

Исследование было подвергнуто моногидраты бериллий-, марганец-, магний- и кобальтаммонийфосфатов. Кроме того, изучалось термическое разложение  $CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  и  $CoNH_4PO_4$ , полученного нагреванием моногидрата в токе аммиака при 260°.  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  был получен из гексагидрата, нагреванием его в токе аммиака при 110°. Потерю веса определяли с помощью термовесов, одновременно производили анализ газовой фазы на воду и аммиак.

Проведенное исследование показало, что разложение металламмонийфосфатов при нагревании проходит через ряд промежуточных соединений. Во всех случаях в пределах 220—650° была установлена аморфная фаза. Область ее существования у различных соединений различна: у  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$  аморфная фаза находится в области температур 390—415°, у  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  она значительно более широкая (225—650°). Кислые фосфаты среди промежуточных продуктов обнаружены не были, что находится в согласии с данными Киля и Харта<sup>40</sup>.

Разложение моногидратов, как правило, начинается при 150—200° с выделения воды. Иногда вместе с водой улетает аммиак. Выделение воды и аммиака происходит в несколько стадий. Конечными продуктами термического разложения являются пирофосфаты. Упрощенно схему разложения можно представить так:



С помощью хроматографии в аморфной фазе были найдены органические и триполифосфат-ионы. Однако ни один из промежуточных продуктов не был выделен в чистом виде, так как при разложении протекает несколько процессов, которые накладываются один на другой. Следы

ортофосфата были обнаружены даже при 580°, в то время как более дегидратированная форма — пиросфат появляется иногда уже при 200°.

Пиролиз  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  начинается при 85°. По своему характеру он аналогичен разложению моногидратов. Разложение безводного кобальтаммонийфосфата, который впервые получили Этьен и Буле<sup>44</sup>, начинается при 230° и также сопровождается выделением аммиака и воды.

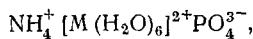
Проведенные исследования показывают, что разложение металломонийфосфатов происходит по такому пути, который не позволяет разграничить выделение кристаллизационной и конституционной воды. Отсюда можно сделать вывод, что эти соединения имеют значительно более сложное строение, чем можно было бы ожидать, исходя из приспособляемой им формулы  $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Структура соединений типа $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

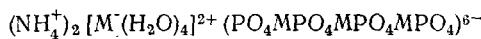
Специальных работ, посвященных изучению строения соединений типа  $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в литературе нет. Высказываются некоторые соображения, основанные на оригинальном поведении их при нагревании и на цветовых изменениях при осаждении окрашенных солей, главным образом кобальтаммонийфосфата.

Еще в XIX веке было отмечено, что некоторые из этих соединений светятся при нагревании. Бассет и Бедуэлл<sup>17</sup> установили, что интенсивность свечения гексагидратов значительно выше, чем моногидратов. Исходя из этого, они заключили, что моногидраты являются полимеризованными соединениями, а гексагидраты полимеризуются в процессе нагревания, чем и обусловлено свечение.

Многие исследователи обратили внимание на то, что осаждение  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сопровождается рядом цветовых превращений осадка. Сначала выпадает розовый хлопьевидный осадок, который затем приобретает ярко-синий цвет и, наконец, превращается в моногидрат фиолетово-красного цвета. Голынкин<sup>6</sup> и Грат-Кабанак<sup>18</sup> объяснили это первоначальным образованием более гидратированных форм, а Бассет и Бедуэлл<sup>17</sup> заключили, что промежуточное соединение ярко-синего цвета является безводным кобальтаммонийфосфатом. Из того факта, что гексагидраты имеют чистый цвет ( $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — розовый, а  $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — зеленый), соответствующий цвету гидратированного катиона, а цвет моногидратов приобретает другой оттенок, Бассет и Бедуэлл делают вывод, что в гексагидратах металл находится в катионной форме, а в моногидратах — частично в катионной, частично в анионной. Учитывая это, а также установленный ими факт более высокой степени полимеризации моногидратов и координационные числа металлов, они приспособили гексагидратам формулу



а моногидратам



Очевидно, что эти формулы также не отражают истинной структуры соединений типа  $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Согласно им при нагревании в первую очередь должен был бы выделяться аммиак. Они не объясняют, почему вода и аммиак выделяются в несколько стадий, хотя связь и воды, и аммиака с металлом, согласно формулам, одинакова.

Более детальные исследования в этой области не произведены, поэтому вопрос о строении этих соединений остается до настоящего времени не решенным.

#### IV. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $a(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot b\text{R}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Впервые соединения такого типа, отвечающие по составу формуле  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , получил Коэн<sup>45</sup> путем смешения концентрированного раствора диаммонийфосфата и раствора  $\text{AlCl}_3$  (соответственно  $\text{FeCl}_3$ ) в  $\text{HCl}$  при большом избытке фосфат-иона ( $\text{PO}_4 : \text{Al} = 23$ ,  $\text{PO}_4 : \text{Fe} = 7$ ) и длительном нагревании. Несколько позже соль железа такого состава получили Вайнлянд и Энграбер<sup>46</sup> из свежеосажденной гидроокиси железа, фосфорной кислоты и аммиака. Она отличалась от соли Коэна по цвету: соль Коэна белого цвета, а соль Вайнлянда — розовая.

Авторы исследовали ее под микроскопом и установили, что она состоит из кристаллов, представляющих собой шестигранные, суживающиеся к одному концу стерженьки. Как и Коэн, Вайнлянд и Энграбер предположили, что это соединение можно рассматривать как аммонийную соль феррифосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  или, по их терминологии, дифосфатоферрикислоты и назвали ее «аммониумдифосфатоферриат», приписав ей следующую формулу:  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{NH}_4$ . Помимо этой соли они получили соединения, которым дали формулы:  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3] \cdot \text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [эмпирическая формула  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ] и  $2\text{FePO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [эмпирическая формула  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ], а также соль с отношением  $\text{Fe} : \text{PO}_4 : \text{N} = 4 : 9 : 1,5$ , которую они рассматривали как аммонийную соль ди- и трифосфатоферрикислоты  $\text{H}_6\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ . Полученные соли не растворялись в воде, но хорошо растворялись в разбавленной соляной кислоте и медленнее в азотной кислоте. Щелочами они разлагались с выделением гидроокиси железа и фосфата аммония. Растворимость  $2\text{FePO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  хуже, чем остальных солей.

Многие исследователи<sup>47, 48, 49</sup> не смогли получить алюмофосфат аммония, описанный Коэном, по его методике. Якимах<sup>47</sup> получил соль такого состава, но по методике, отличной от методики Коэна: осаждение велось при более высоких концентрациях иона  $\text{PO}_4$  и в отсутствие соляной кислоты. Полученная Якимахом соль, в отличие от соли Коэна, не растворялась в кислотах. По мнению автора, эта соль не имела ничего общего с солью Коэна.

Исследование состава осадков, выделяющихся из растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , в присутствии различных количеств аммиака, провели Ангелеску и Баланеску<sup>50</sup>. Они установили, что из кислых растворов могут быть получены фосфаты железа определенного состава, а в щелочных растворах образуются «адсорбционные комплексы», состав которых изменяется с концентрацией, температурой и т. д.

В Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИИУИФ) изучали состав нерастворимых продуктов, образующихся в процессе получения фосфатов аммония из фосфатного сырья, содержащего  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$ . Санникова<sup>51</sup> при  $\text{pH} 4,5$  и  $3,5$  в случае соли алюминия и при  $\text{pH} 2,5$  — в случае соли железа и при большом избытке иона  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{PO}_4 : \text{Al} = 13$ ;  $\text{PO}_4 : \text{Fe} = 7,5$ ) получила соли, сравнительно близкие по составу к солям Коэна. Осаджение солей производили путем одновременного слиивания при  $45^\circ$  раствора гидроокиси в фосфорной кислоте и раствора аммиака и длительного выдерживания выпавшего осадка при этой температуре. Полученные соли плохо растворялись в воде, лучше в 2%-ной лимонной кислоте и полностью в растворе лимоннокислого аммония, нейтрализованного аммиаком до  $\text{pH} 8$  (раствор Петермана). По аналогичной методике и  $\text{pH} 4,8$  Хейфец<sup>52</sup> получила желто-зеленую

соль, близкую по составу к соли  $2\text{FePO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , описанной Вайнляндом и Энграбером<sup>46</sup>, а при рН 1,7 розовато-лиловатый препарат, сходный с солью  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{J}_3\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При рН 3,8 был получен продукт, приближающийся по составу к  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{NH}_4$ , но все-таки заметно от него отличающийся. По форме кристаллов полученные Хейфец соли, как правило, отличались от солей, описанных Вайнляндом и Энграбером.

Полученные различными исследователями результаты показывают, что состав и свойства осадков, выделяющихся из растворов, содержащих ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ , соответствующего металла и аммония, в значительной степени зависят от условий осаждения. Это подтверждается работой<sup>53</sup>, в которой изменением концентраций растворов, рН среды и соотношения реагентов получены осадки разного состава.

Хейсмен с сотр.<sup>54</sup> выделили ряд ферри- и алюмофосфатов аммония и калия из разбавленных растворов в условиях, имитирующих почвенные, а именно путем длительного выдерживания в запаянном сосуде осажденных фосфатов алюминия и железа с растворами, содержащими катионы калия и аммония. Растворы различных концентраций от 0,001 M до 3,5 M и различных рН от 1,5 до 8 готовили путем добавления KOH или NH<sub>4</sub>OH к стандартным растворам фосфорной кислоты. Обработку производили при температурах от 27 до 145°. Отфильтрованные и промытые осадки сушили при комнатной температуре над хлоридом кальция.

Каждый из полученных образцов исследовали под петрографическим микроскопом и определяли оптические свойства кристаллов. Почти все полученные продукты были хорошо кристаллизованными. Образцы фосфатов алюминия содержали, как правило, только один минералогический вид, в то время как некоторые из образцов фосфатов железа содержали два или более типов минералов; в этом случае относительно чистый образец получали путем отсеивания или отмучивания. Однородные образцы анализировали химически и определяли их порошковые рентгенограммы.

На основе рентгенограмм, кристаллооптических свойств и химического состава все полученные образцы Хейсмен классифицировал на 9 групп минералов, которые представлены в табл. 1. Каждая группа характеризуется определенным химическим составом, рентгенограммами и кристаллооптическими свойствами. Соединения 1 группы авторы идентифицировали с природным минералом таранакитом. Ими было получено также аналогичное соединение аммония. Смит и Браун<sup>55</sup>, исследуя это соединение рентгенографически, пришли к выводу, что ему более правильно приписать формулу  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  или, в развернутом виде,  $\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

Линдсей и др.<sup>33</sup> идентифицировали 30 кристаллических фосфатов (помимо аморфных осадков), образующихся при взаимодействии фосфорных удобрений с почвами. Ими было испытано взаимодействие монокальцийфосфата,monoаммонийфосфата, монокалийфосфата, диаммонийфосфата, дикалийфосфата и жидкой аммонизированной суперфосфорной кислоты марки 11-33-0 с песчаными и жирными известкованными суглинками. Часть выделенных соединений, имеющих отношение к настоящей статье, представлена в табл. 2. Как видно из табл. 2, авторы получили аммониевый и калиевый таранакит, а также соединения, соответствующие продуктам K, L, P и F по классификации Хейсмена, но последний продукт с несколько меньшим содержанием воды. Соединение  $\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  по соотношению компонентов соответствует продукту J Хейсмена, но содержит значительно большее количество воды.

Соли, полученные Коэном, и одна из солей Вайнлянда по своему химическому составу соответствуют соединениям группы 3\*. (см. табл. 2). Однако описанный Вайнляндом феррифосфат аммония состоял из розовых кристаллов, представляющих собой шестигранные суживающиеся к одному концу стерженьки, а продукт, полученный Хейсменом — бесцветные пластинки, откуда следует, что структура этих солей различна.

ТАБЛИЦА 1

Эмпирические формулы и классификация железоалюмофосфатных минералов (по<sup>54</sup>)

Продукт	Эмпирическая формула	Классификационная группа
A	$2K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5P_2O_5 \cdot 26H_2O$	1
B	$2K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5P_2O_5 \cdot 20H_2O$	1
C	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 4H_2O$	2
D	$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 4H_2O$	2
E	$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 2H_2O$	3
F	$(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3H_2O$	3
G	$(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3H_2O$	3
H	$K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$	4
HH	$K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$	4
I	$K_2O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$	4
J	$(NH_4)_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$	4
K	$(NH_4)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 20H_2O$	5
L	$K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 20H_2O$	5
MM	$Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$	6
O	$0,9Fe_2O_3 \cdot 0,1Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$	6
P	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$	6
Q	$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	7
R	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$	8
S	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$	8
T	$K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 1,6HF \cdot 6,2H_2O$	9

Нами<sup>53</sup> из концентрированных растворов при pH 5 была получена соль, близкая по составу к соли  $(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3H_2O$ , изученной Хейсменом, но их порошковые рентгенограммы не имели ничего общего.

К сожалению, система  $(NH_4)_2O - Al_2O_3(Fe_2O_3) - Pa_2O_5 - H_2O$  подробно не изучена, поэтому трудно сказать, являются ли различные свойства солей одинакового состава результатом того, что некоторые исследователи получали метастабильные или загрязненные соединения, или же в указанной системе существует такое многообразие соединений, что небольшое изменение в условиях приводит к образованию новой соли.

Как следует из таблиц 1 и 2, из разбавленных растворов также было выделено значительное количество ферри- и алюмоаммонийфосфатов. Некоторые из них были получены многими исследователями и хорошо изучены. Например, не подлежит сомнению то, что при взаимодействии фосфата аммония с рядом почв образуется соединение, соответствующее по своему составу и свойствам минералу тарапакиту. Такое соединение было найдено Линдсеем<sup>33</sup> в продуктах взаимодействия монокальций- иmonoаммонийфосфата с песчаными и жирными известкованными суглинками. Оно же было получено Тамими<sup>56</sup> в результате взаимодействия фосфата аммония при pH 1,0—5,0 с гиббситом  $Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$  и некоторыми другими почвами. Это же соединение получил Хейсмен при реакции фосфата алюминия с разбавленными растворами (от 0,001 до 1 M).

\* Соединения Коэна содержат более низкий процент воды, но это могло быть отнесено за счет неточности ее определения, так как она определялась по разности.

фосфата аммония при рН от 1,7 до 5,5. Аммониевый и калиевый таранакиты получали также Тейлор и др.<sup>57-60</sup>, Эган с сотр.<sup>61</sup>, Эрлидж с сотр.<sup>62</sup> и, как уже указывалось, Смит и Браун<sup>55</sup>. Линдсей и Тейлор<sup>58</sup> изучили усвоемость таранакита растениями.

Соединения группы 3 (по классификации Хейсмена) были получены Линдсейем<sup>33</sup> (производное железа), а также Смитом и Брауном<sup>55</sup> (производное алюминия), а группы 5 теми же авторами и Эрлиджем с сотр.<sup>62</sup>. Однако полученное Эрлиджем соединение  $\text{NH}_4\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по своим рентгеноструктурным характеристикам отличалось от того же соединения, описанного Хейсменом.

Таблицы 1 и 2 еще не исчерпывают всего многообразия соединений, которые могут быть получены из разбавленных растворов.

Тейлор и др.<sup>57</sup> при исследовании взаимодействия фосфата аммония с гиббситом при рН выше 5,4 обнаружили неописанные ранее соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{AlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [эмпирическая формула  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] и  $\text{NH}_4\text{AlPO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [или  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]. Несколько позднее эти же соединения были установлены в осадке, выделяющемся при взаимодействии экстракционной фосфорной кислоты с аммиаком<sup>34</sup>. Указанные соли были получены Фрейзером и Тейлором<sup>60</sup> также искусственным путем. Эти соли близки по составу алюмофосфату калия (продукт R группы 8) и отличаются от него только большим содержанием воды, что может быть отнесено как за счет погрешности в ее определении, так и за счет способности этих соединений образовывать многочисленные гидраты.

Эрлидж и др.<sup>62</sup> получили аммонийное производное  $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , соответствующее минералу лейкофосфиту (продукт I, группа 4).

В будущем, вероятно, этот список будет продолжен и дальше.

#### V. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $a(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot b\text{R}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Как уже отмечалось, Хейсмен и сотр.<sup>54</sup> достаточно подробно изучили синтезированные соединения, в том числе некоторые металламмонийфосфаты.

ТАБЛИЦА 2

## Алюмо- и феррифосфаты, идентифицированные в продуктах реакций фосфорных удобрений с почвой 33

№ п/п	Химическая формула	Эмпирическая формула	Название минерала	Вид фосфорного удобрения	
				Код	Наименование
1	$(\text{K}, \text{H})(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{Al}_2\text{O}_3)_6 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$		Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
2	$(\text{NH}_4, \text{H})(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_6 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$		To же	
3	Кolloидный $(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
4	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	стремигит	To же	
5	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	К-таранакит	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
6	$\text{K}_3\text{Al}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	NH <sub>4</sub> -таранакит	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
7	$(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
8	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	
9	$\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				

В последние годы большое внимание уделено изучению физико-химических свойств тарапакита и некоторых других продуктов взаимодействия растворимых фосфатов с почвами. Тейлор и Гарни<sup>59</sup> определили растворимость синтетически приготовленных тарапакитов  $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  и  $H_6(NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ . Были рассчитаны произведения их растворимости из составов растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой. Отрицательный логарифм произведения растворимости для аммонийного тарапакита был определен равным 175,5. Это значение рассматривается как приближенное, поскольку не учитывалась возможность образования комплексных ионов в жидкой фазе.

Установлено, что в растворах, в которых произведение активностей  $a_{Al} \cdot a_{PO_4}$  превышает  $1 \cdot 10^{-20}$ , тарапакит растворяется инконгруэнтно с образованием аморфного фосфата алюминия.

В статье Эгана и сотр.<sup>61</sup> даны теплоемкости, энтропии и энтальпии тарапакитов в широком интервале температур, от 10 до 310°К. Энтропия  $H_6(NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  при 298,16°К  $339,9 \pm 0,6$  энтр. ед., энтальпия 57 170 кал/моль, теплота образования из элементов — 4432 ккал/моль.

Смит и Браун<sup>55</sup> с помощью рентгеноструктурного анализа установили параметры решетки и плотности соединений  $(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3H_2O$  (пункт D, группа 3),  $(NH_4)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 20H_2O$  (продукт K, группа 5) и  $(NH_4)_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 20H_2O$ , а также ряда соединений калия.

Эрлидж<sup>62</sup> и сотр. сняли порошковые рентгенограммы и ИК спектры большого числа синтезированных фосфатов алюминия и железа, соответствующих природным минералам варисциту и метаварисциту —  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ , стренгиту и фосфосидериту —  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , барандиту —  $(Al, Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$ , лейкофосфитам —  $(K, NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH) \cdot 2H_2O$ , тарапакитам, а также с некоторых синтетических фосфатов, а именно  $NH_4Fe_3H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$  [эмпирическая формула  $(NH_4)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 20H_2O$ ] и соответствующего соединения калия.

Порошковая рентгенограмма соли  $NH_4Fe_3H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$  была снята также Хейсменом, но сравнение двух рентгенограмм, полученных различными исследователями, показывает, что они совершенно различны.

Перечисленные продукты были также подвергнуты термографическому анализу.

Фрейзер и Тейлор<sup>60</sup> произвели оптическое, рентгенографическое и термографическое исследования приготовленных искусственно тарапакитов и солей  $(NH_4)_2 \cdot AlH(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NH_4AlPO_4OH \cdot 2H_2O$  и  $NH_4AlPO_4 \cdot OH \cdot 3H_2O$  и сняли ИК спектры.

Полученные авторами дифференциальные кривые нагревания аммонийного тарапакита отличались от кривых, полученных Эрлиджем и сотр., и зависели от условий термографирования (в токе воздуха или в неподвижной атмосфере) и от разбавления образца, на основании чего авторы делают вывод о непригодности термического анализа для идентификации алюмоаммонийфосфатов.

Исследованные нами<sup>53</sup> алюмо- и ферриаммонийфосфаты вели себя при нагревании аналогично соответствующим соединениям двухвалентных металлов, а именно выделение амиака и воды из них происходило в несколько стадий, с образованием ряда промежуточных соединений, о чем свидетельствовали изменения показателей преломления и цветовые изменения в случае соединений железа. Идентификацию промежуточных соединений не производили.

### 1. Структура соединений типа $a(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot b\text{R}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

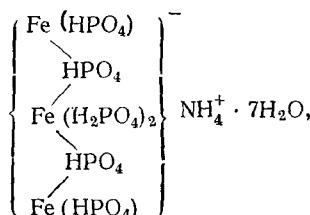
Применение рентгенографии и ИК спектроскопии при изучении некоторых аммонийных фосфатов трехвалентных металлов, выделенных в чистом виде, позволило установить в этих соединениях определенные группы и их расположение и на этом основании сделать заключение о их структуре. Как уже ранее отмечалось, Смит и Браун<sup>55</sup>, определив с помощью рентгенографии пространственные группы и плотность полученного Хейсменом соединения  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , соответствующего природному минералу таранакиту нашли, что формула  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  лучше отражает свойства этого соединения.

ИК спектры таранакита, полученные Эрлиджем и сотр.<sup>62</sup>, указали на наличие в нем групп кислого фосфата.

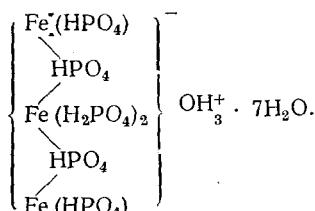
Эрлидж с сотр. выделили из разбавленных растворов соединения  $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , соответствующие группе 4 по классификации Хейсмена, и с помощью ИК спектроскопии нашли в них группы  $\text{OH}$ ,  $\text{PO}_4$  и гидратную воду, что позволило идентифицировать их с природным минералом лейкофосфитом  $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Шишким и сотр.<sup>63, 64</sup>, изучая структуру фосфатов железа, установили, что в некоторых из них часть кристаллизационной воды носит оксионий характер. Например, феррифосфорную кислоту они рассматривают как соль оксония  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^{-}\text{OH}_3^+$ , а розовую соль Вайнлянда как изоморфное ей соединение, поэтому они считают, что соль Вайнлянда более правильно изображать формулой  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^{-}\text{NH}_4^+$ . Подтверждение правильности этой формулы они видят в том, что два водородных иона этой соли не удается заместить на ионы аммония. Кроме того, соединения  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]\text{NH}_4$  и  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]\text{H}_3\text{O}$  оказались очень близкими по своим физическим свойствам (удельный вес, показатель преломления). Вполне возможно, что эта формула действительно лучше отражает структуру данного феррифосфата аммония. На возможность существования комплекса  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$  в растворах солей железа в фосфорной кислоте указывает Салмон<sup>65</sup>.

Другую соль Вайнлянда эмпирической формулы  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  Шишким с сотр. изображают следующим образом:



считая ее изоморфной фосфату  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  или



Обзор литературных данных показывает, что несмотря на то, что металламмонийфосфаты уже используются в различных отраслях народ-

ного хозяйства, их свойства, особенно строение, изучены совершенно недостаточно.

Наиболее полно, с привлечением новых методов исследования (рентгеноструктурного, кристаллооптического, инфракрасной спектроскопии), изучена структура некоторых соединений трехвалентных металлов, образующихся при взаимодействии удобрений с почвами. Толчок к этим исследованиям дали требования технологии удобрений и агрохимии: производство новых марок удобрений, стремление к повышению их эффективности. Как уже сказано, многие из этих соединений были подготовлены искусственно из разбавленных растворов, содержащих фосфаты алюминия или железа и фосфаты аммония. В этой области концентраций не всегда получались соединения одинакового состава и свойств.

Что же касается области высоких концентраций, то здесь картина еще менее ясна. Из всех полученных соединений твердо установлено лишь существование соли  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ . О всех других соединениях сведения противоречивы.

Соединения двухвалентных металлов, напротив, легко осаждаются как из разбавленных, так и из концентрированных растворов в виде кристаллических солей определенного состава, но об их строении также известно очень мало; имеющиеся сведения не позволяют решить ряда вопросов, связанных с их свойствами.

В технологических процессах получения металламмонийфосфатов осаждение целесообразно вести из концентрированных растворов, поэтому изучение соединений, осаждающихся в этой области концентраций, имеет большой практический интерес. В СССР уже реализован процесс получения железоаммонийфосфата, осваивается процесс получения антиприана на базе алюмо- и феррифосфата аммония. Необходимость использовать для производства удобрений бедных фосфоритов, содержащих значительное количество железа и алюминия, также стимулирует расширение исследований в этой области.

Значительный интерес представляет также развитие исследований в области использования ряда металламмонийфосфатов в качестве медленно гидролизуемых комплексных удобрений, содержащих макро- и микроэлементы, а также освоение процессов их получения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Волькович, Р. Е. Ремен, Исследования в области прикладной химии сб., посвященный памяти Э. В. Брицке, Изд. АН СССР, 1955, стр. 149—174.
- Т. Д. Корицкая, Р. Е. Ремен, ЖВХО им. Менделеева, 7, 520 (1962).
- G. L. Bridger, M. L. Salutsky, R. W. Starostka, J. Agric. and Food Chem., 10, 181 (1962).
- Farm Chemicals, 124, № 2, 26 (1961).
- Chem. Eng. News, 39, № 37, 83 (1961).
- Б. А. Голынкин, Бюлл. по обмену опытом в лакокрасочной промышл. Госхимиздат, 1952, № 1, 16—20.
- Ам. пат. 3108885, (6. 9.1960); С. А. 60, 288h (1964).
- A. M. Erskine, G. Grimm, S. C. Horning, Ind. Eng. Chem., 36, 456 (1944).
- New Scientist, 23, 640 (1964).
- Ам. пат. 3155454 (21.11.1962); С. А., 62, 1356 d (1965).
- В. Ваггман, Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения, Гос. научно-технич. изд. хим. лит. М., 1957, стр. 605.
- Л. М. Лапина, Н. И. Усачева, А. Ю. Кизас, в сб., посвященном 70-летию акад. С. И. Вольковича, «Наука», М., 1966, стр. 265—274.
- Авт. свид. СССР № 175210 (27.6.1963); Бюлл. изобр., 1965, № 19, 66.
- Ам. пат. 2550490 (24.4.1951); С. А., 45, 7722h (1951).
- В. кн. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Ed. J. W. Mellor, London, 1928, т. III, 878.
- V. Auger, N. Ivanoff, C. r., 204, 434 (1937).
- H. Bassett, W. Bedford, J. Chem. Soc., 1933, 854.

18. M. Grat-Cabanac, Bull. microsc. appl., 8, 97 (1958).
19. A. W. Frazier, J. R. Lehr, J. P. Smith, J. Agric. and Food Chem., 12, 198 (1964).
20. Т. Ф. Абашкина, Кандид. диссерт., НИУИФ, М., 1966.
21. Англ. пат. 603794 23.6.1948; С. А., 43, 2381b (1949).
22. Авт. свид. СССР, 86633 (январь 1950); Бюлл. изобр. 1950, № 11, 25.
23. Ам. пат. 3126254 (24.8.1960); РЖХим., 1965, 23Л160П.
24. Ам. пат. 3141732 (12.12.1961); РЖХим., 1966, 1Л164П.
25. Кано Наохэй, Такаоку Масафуми, Аono Motomu, Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 18, 168 (1964); РЖХим., 1966, 13B14.
26. G. Almassy, F. Gati, G. Scheiber, Magyar kém. lapja, 19 (10), 571 (1964).
27. G. Almassy, F. Gati, G. Zador, Przem. chem., 41, 246 (1965).
28. Японск. пат. 10669 (15.7.1961); РЖХим., 1964, 4Л129П.
29. Ам. пат. 3 125411 (10.2.1961); РЖХим., 1965, 17Л156П.
30. Ам. пат. 6504086 (26.5.1964); С. А., 64, 16576h (1966).
31. см.<sup>15</sup>, т. IV, 661 (1923).
32. см.<sup>15</sup>, т. XIV, 397 (1935).
33. W. L. Lindsay, A. W. Frazier, N. F. Stephenson, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26 (5), 446 (1962).
34. A. W. Frazier, J. P. Smith, J. R. Lehr, J. Agric. and Food Chem., 14, 522 (1966).
35. A. W. Taylor, A. W. Frazier, Trans. Faraday Soc., 59, 1580 (1963).
36. R. F. Uncles, G. B. Smith, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 699 (1946).
37. A. Seidell, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, N. Y., 1940, т. I, стр. 1005.
38. O. R. Lunt, A. M. Kofranek, S. B. Clark, J. Agric. and Food Chem., 12, 497 (1964).
39. H. Munk, Landwirtsch. Forsch., 17, 99 (1964).
40. S. J. Kiehl, H. B. Hardt, J. Am. Chem. Soc., 55, 605 (1933).
41. С. И. Вольфкович, Р. Е. Ремен, Т. С. Розенберг, Ж. прикл. химии, 22, 448 (1949).
42. A. Bouille, A. Sallier-Dupin, C. r., 254, 122 (1962).
43. J. Etienne, A. Sallier-Dupin, A. Bouille, Там же, 256, 172 (1963).
44. J. Etinne, A. Bouille, Там же, 260, 3977 (1965).
45. L. J. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 29, 715 (1907).
46. R. F. Weinland, Fr. Ensgreber, Ztschr. anorg. Chem., 84, 340 (1914).
47. A. Yakimach, C. r., 192, 1652 (1931).
48. Traves, Perron, Ann. Chem., 10, 335 (1924).
49. L. Dede, Ztschr. allg. anorg. Chem., 125, 28 (1922).
50. E. Angelescu, Gr. Balanescu, Kolloid Ztschr. 47, 207 (1929).
51. Н. М. Санников, Труды НИУИФ, 1938, вып. 141, стр. 70—75.
52. Д. М. Хейфец, Там же, стр. 76—86.
53. Л. М. Лапина, А. Ю. Кизас, И. А. Гришина, Ж. прикл. химии, 38, 736 (1965).
54. J. F. Haseman, J. R. Lehr, J. P. Smith, Soil Soc. Am. Proc., 15, 76 (1950).
55. J. P. Smith, W. E. Brown, Am. Mineralogist, 44, 138, (1959).
56. Y. N. Tamimi, J. Kanehiro, G. D. Sherman, Soil Sci., 98 (4), 249 (1964).
57. A. W. Taylor, E. L. Gurney, A. W. Frazier, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, 317 (1965).
58. W. L. Lindsey, A. W. Taylor, Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 3, 580 (1960).
59. A. W. Taylor, E. L. Gurney, J. Phys. Chem., 65, 1613 (1961).
60. A. W. Frazier, A. W. Taylor, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, 545 (1965).
61. E. P. Egan, Z. T. Wakefield, B. B. Luff, J. Phys. Chem., 65, 1609 (1961).
62. E. Z. Artridge, V. C. Farmer, B. D. Mitchell, W. A. Mitchell, J. Appl. Chem., 13, 17 (1963).
63. Н. Б. Шишкин, Е. А. Крогиус, Ж. неорг. химии, 1, 1252 (1956).
64. Н. Б. Шишкин, Е. А. Крогиус, В. Г. Фиников, Там же, 3, 2075 (1958).
65. J. E. Salmon, J. Chem. Soc., 1953, 2644.

Н.-и. ин-т удобрений  
и инсектофунгицидов, Москва