

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.185 + 631.893.12 : 546.185—326

ПОЛИФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ АММОНИЙНЫЕ СОЛИ

Л. В. Кубасова

Статья представляет собой обзор, в котором рассмотрены важнейшие результаты исследований в области химии полифосфорных кислот и их аммонийных солей. Приведены основные физико-химические свойства и характеристики этих соединений. Особое внимание уделено вопросу получения конденсированных фосфатов аммония как промышленными, так и лабораторными методами.

Библиография — 113 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	3
2. Химия полифосфорных кислот	4
3. Химия и технология дегидратированных фосфатов аммония	8

1. Введение

Фосфаты аммония имеют большое научное и практическое значение. Являясь соединениями, содержащими два важнейших элемента питания растений: азот и фосфор, различные орто-, пиро-, поли- и метафосфаты аммония могут быть использованы в качестве азотно-фосфорных удобрений, а некоторые в качестве кормовых средств в животноводстве и технических солей. По общему содержанию питательных элементов поли- и метафосфаты являются более концентрированными по сравнению с солями ортофосфорной кислоты: моно- и диаммонийфосфатом. При этом, как показали агрохимические опыты, фосфор и азот в полифосфатах аммония так же эффективны, как и в других воднорастворимых удобрениях. Высокая концентрация питательных веществ дает ряд экономических и агротехнических преимуществ полифосфатам и открывает перспективы их использования в качестве высокоэффективных концентрированных удобрений, однако технология этих соединений разработана еще недостаточно. Широкое развитие электротермического производства фосфора и «термических» фосфорных кислот, а также получение полифосфорных кислот путем упарки «экстракционной» фосфорной кислоты, выдвигает задачу переработки их в различные формы концентрированных удобрений и технических солей.

Несмотря на актуальность, имеющиеся в литературе данные по химии и технологии дегидратированных фосфатов аммония до сих пор не

обобщены. Поэтому в настоящем обзоре освещаются важнейшие результаты исследований последних лет в области синтеза и изучения свойств поли- и метафосфатов аммония. Вопросы структурной химии фосфатов не рассматриваются подробно, поскольку эта тема глубоко освещена в монографии Ван Везера¹ и обзорных статьях Ходакова², Тило³, Брицке с сотр.⁴ и др.

2. Химия полифосфорных кислот

Еще в 1910 г. Баларев⁵ заметил, что в двухкомпонентной системе $H_2O - P_2O_5$ в области высоких концентраций фосфорного ангидрида (более 72,4%) начинают образовываться растворы, состоящие из смеси различных фосфорных кислот. Это было одним из первых предположений, что в этой области концентраций происходит не простое смешение образовавшейся 100%-ной ортофосфорной кислоты с избыточным фосфорным ангидридом, а постепенное образование в растворе большого количества других конденсированных форм фосфат-анионов.

После установления существования большого числа полимерных фосфатов внимание исследователей было обращено на разработку аналитических методов их разделения и количественного определения при совместном присутствии. Было установлено, что с помощью классических аналитических методов, основанных на реакциях осаждения, удается разделить только первые три члена гомологического ряда полифосфатов⁶⁻⁸. Содержание всех остальных полифосфатов определялось по разности между общим содержанием фосфора в фосфатной смеси и фосфором, содержащимся в орто-, пиро- и триполифосфатах. Это объяснялось тем, что полимерные гомологи фосфатов весьма близки по своим химическим свойствам, обладают склонностью гидролизоваться до ортофосфата и разделение реакциями осаждения не приводит к цели.

Используя имеющиеся аналитические методы, Дургин, Лум и Малован⁹ установили, что фосфорные кислоты высокой концентрации представляют собой смесь орто-, пиро-, триполи- и других кислот различной степени конденсации. Позднее Бэлл¹⁰ обнаружил закономерность в появлении той или иной фосфорной кислоты в зависимости от концентрации в растворе фосфорного ангидрида (рис. 1), а именно, что при концентрации от 72,4 до 85% P_2O_5 в растворе всегда присутствуют орто- и пирофосфорные кислоты; от 72,4 до 88,7% P_2O_5 , кроме вышеуказанных форм, — еще и триполифосфорная кислота $H_5P_3O_{10}$. При концентрации более 83% появляется метафосфорная кислота в полимерной форме $(HPO_3)_n$.

Более успешным для разделения полифосфатных цепей оказался метод хроматографии на бумаге¹¹⁻¹⁵. Используя этот метод, Хути и Гартаганис¹⁶

ТАБЛИЦА 1
Состав жидких полифосфорных кислот (по Хути и Гартаганису¹⁶)

Концентрация P_2O_5 общ.	Орто-	Пиро-	Три-	Тетра-	Пента-	Геко-	Гепта-	Окта-	Нона-	$(HPO_3)_n$
68,80	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
69,81	97,85	2,15	—	—	—	—	—	—	—	—
74,26	67,78	29,54	2,67	—	—	—	—	—	—	—
75,97	48,93	41,76	8,23	0,08	—	—	—	—	—	—
78,02	26,91	49,30	16,85	5,33	1,60	—	—	—	—	—
79,45	16,73	43,29	22,09	10,69	4,48	1,92	0,80	—	—	—
81,60	8,06	27,01	22,28	16,99	11,00	5,78	3,72	2,31	1,55	1,28
86,26	1,54	2,97	3,31	5,16	5,32	5,54	3,51	3,30	3,30	66,03

таганис¹⁶ изучили состав фосфорных кислот в интервале от 68,8 до 86,3% P₂O₅ и дали сведения о количественном содержании в смеси различных по степени полимеризации фосфорных кислот (табл. 1). К сожалению, даже этот наиболее точный метод анализа полифосфатных соединений, не дает до сих пор возможности разделить полифосфорные кислоты, содержащие более девяти атомов фосфора в цепи, и поэтому состав кислот с соотношением H₂O/P₂O₅ < 1,5 полностью не установлен. Интересен факт, что авторы работы подтвердили ранее отмеченное явление¹⁷, что в жидкой фосфорной кислоте, имеющей теоретический состав чистой ортофосфорной кислоты (72,4% P₂O₅), присутствует 12,7% пирофосфорной кислоты, первые ощущимые количества которой начинают появляться при 68,9% P₂O₅ и только при кристаллизации достигается состав 100%-ной ортофосфорной кислоты.

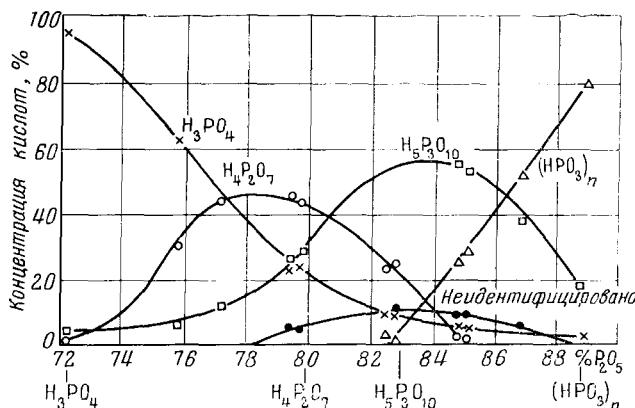
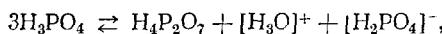


Рис. 1. Состав крепких фосфорных кислот.

Симон считает¹⁸, что процесс перестройки, приводящий к частичной конденсации и вызывающий образование свободной воды и пирофосфорной кислоты по уравнению



происходит в результате взаимодействия внутри пространственной структуры и связан с наличием большого числа ковалентных связей водорода с атомами кислорода.

Одновременно исследования жидких фосфорных кислот позволили сделать вывод, что определенному молярному соотношению H₂O/P₂O₅ постоянно соответствует один и тот же молекулярный состав раствора, представляющий собой смесь фосфорных кислот различной степени конденсации. Это натолкнуло исследователей на мысль, что тот или иной молекулярный состав жидкой полифосфорной кислоты выражает равновесное состояние между различными структурными единицами, молекулами и молекулярными ионами, которые за время достижения равновесия могут многократно распадаться и вновь образоваться. В органической химии есть много примеров, подтверждающих перестройку молекулярных структур. Это явление для некоторых процессов не только тщательно изучено с химической точки зрения, но и выполнена математическая обработка распределения молекулярных весов в образующихся промежуточных соединениях¹⁹, получившая широкое применение для описания неионизированных молекул как функция распределения Флори.

Ван Везер с сотр., следуя Флори, распространил теорию перестройки на случай полиэлектролитов, т. е. ионизированных молекул, какими являются молекулы полифосфорных кислот, и вывел уравнение, дающее возможность для любого данного молярного отношения H_2O/P_2O_5 вычислить распределение цепей различной длины²⁰. Следует отметить, что проведенные недавно работы показали возможность более точного количественного анализа полифосфатных соединений с помощью математических машин.

Среди большого количества известных фосфорных кислот лишь немногие были идентифицированы и выделены в кристаллическом виде. Это полугидрат ортофосфорной кислоты ($H_3PO_4 \cdot 0,5 H_2O$), ортофосфорная (H_3PO_4), пирофосфорная ($H_4P_2O_7$) и тетрафосфорная ($H_6P_4O_{13}$) кислоты. Остальные полифосфорные кислоты были получены в виде смесей кислот различной степени конденсации и представляли собой ряд соединений от сиро-пообразных жидкостей, медленно кристаллизующихся при хранении, до аморфных стекол. Американские исследователи Стриплин, Мак-Найт и Мегар²¹ (фирма TVA) установили область концентраций (75—76% P_2O_5), в которой полифосфорные кислоты всегда образуются в виде и не кристаллизуются при длительном хранении, что, по их мнению, вызвано наличием простой эвтектики с близлежащей областью растворов, имеющих сильную тенденцию к переохлаждению. Это предположение было подтверждено позднее сотрудниками той же фирмы Вейкефильдом и др.²² в работе по изучению фазовых превращений в системе $H_3PO_4 - H_4P_2O_7$. Определение точек плавления указанных кислот и диаграмма, построенная авторами на основе полученных данных, наглядно показывают образование эвтектики (16°) при концентрации 75,4% P_2O_5 в фосфорной кислоте (рис. 2). Кроме этого, авторы установили существование двух кристаллических форм пирофосфорной кислоты, обозначенных (I) и (II). Обычная, метастабильная форма (I) имеет точку плавления 54,3°; вторая (II), существование которой было подтверждено дифракцией рентгеновских лучей, плавится при более высокой температуре, 71,5°. Получить такую форму удается путем постепенного нагревания кислоты формы (I) выше 54°, без перемешивания. При этом вся кислота, за исключением нескольких кристаллов плавится, однако дальнейшее повышение температуры (от 60° до точки плавления) приводит к обратному явлению — вся жидккая фаза затвердевает. Полученная таким образом пирофосфорная кислота (II) стабильна при комнатной температуре. Превращения одной формы пирофосфорной кислоты в другую в твердой фазе не наблюдалось. Приведенные данные говорят о том, что установленная в 1902 г. Жираном и общепринятая до сего времени температура плавления пирофосфорной кислоты 61°²⁵ отражает температуру плавления смеси ее двух модификаций.

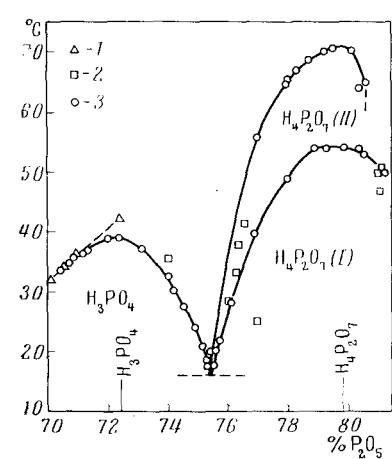


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $H_3PO_4 - H_4P_2O_7$
1 — по²³, 2 — по²⁴, 3 — по²²

сиро-пообразных жидкостей и мономолекулярных кислотах, что, по их мнению, вызвано наличием простой эвтектики с близлежащей областью растворов, имеющих сильную тенденцию к переохлаждению. Это предположение было подтверждено позднее сотрудниками той же фирмы Вейкефильдом и др.²² в работе по изучению фазовых превращений в системе $H_3PO_4 - H_4P_2O_7$. Определение точек плавления указанных кислот и диаграмма, построенная авторами на основе полученных данных, наглядно показывают образование эвтектики (16°) при концентрации 75,4% P_2O_5 в фосфорной кислоте (рис. 2). Кроме этого, авторы установили существование двух кристаллических форм пирофосфорной кислоты, обозначенных (I) и (II). Обычная, метастабильная форма (I) имеет точку плавления 54,3°; вторая (II), существование которой было подтверждено дифракцией рентгеновских лучей, плавится при более высокой температуре, 71,5°. Получить такую форму удается путем постепенного нагревания кислоты формы (I) выше 54°, без перемешивания. При этом вся кислота, за исключением нескольких кристаллов плавится, однако дальнейшее повышение температуры (от 60° до точки плавления) приводит к обратному явлению — вся жидккая фаза затвердевает. Полученная таким образом пирофосфорная кислота (II) стабильна при комнатной температуре. Превращения одной формы пирофосфорной кислоты в другую в твердой фазе не наблюдалось. Приведенные данные говорят о том, что установленная в 1902 г. Жираном и общепринятая до сего времени температура плавления пирофосфорной кислоты 61°²⁵ отражает температуру плавления смеси ее двух модификаций.

Параллельно с изучением химического состава полифосфорных кислот рядом авторов были определены физические свойства этих соединений. Особое внимание исследователей было уделено изучению таких

физико-химических характеристик, как плотность и вязкость^{9, 26}, знание которых очень важно для промышленного освоения производства полифосфорных кислот.

Экспериментальные данные относительно плотности термических фосфорных кислот в широком интервале концентраций были математически обработаны и представлены в виде нижеследующего уравнения, позволяющего выяснить температурную зависимость в изменении плотности для кислот различных концентраций:

$$d = (0,7102 + 0,1617c) - (11,7 \cdot 10^{-4} - 6,00 \cdot 10^{-6}c)t,$$

где d — плотность, г/мл; c — концентрация (P_2O_5 вес. %); t — температура, $^{\circ}\text{C}$.

Исследователи американской фирмы «Монсанто»²⁷ рекомендуют зависимость плотности конденсированных кислот от концентрации представлять в несколько упрощенной форме:

$$d = 0,0167 (\%P_2O_5) + 0,66$$

при содержании фосфорного ангидрида в кислоте от 50 до 95 %.

Значения вязкости полифосфорных кислот, содержащих от 71,8 до 77,1% P_2O_5 , были определены Дургином с сотр.⁹, а в интервале концентраций от 65,2 до 74,6% P_2O_5 — Кондратенко и Федорченко²⁸. Полученные данные позволили установить зависимость вязкости от температуры для широкого интервала полифосфорных кислот, вплоть до азеотропного состава, содержащего 92,4% P_2O_5 .

Подобного рода исследования физико-химических свойств полифосфорных кислот, полученных экстракционным методом, были проведены Мальцерой, Яхонтовой и Шокиным^{29, 30}. При этом авторам удалось определить ряд термохимических констант, характеризующих разбавление полифосфорных кислот, что очень важно для технологии полифосфорных кислот.

Промышленный выпуск фосфорных кислот высокой концентрации осуществляется в настоящее время как на базе электротермического процесса получения фосфора и его окисления, так и на основе производства экстракционной фосфорной кислоты.

Несмотря на то, что разработаны и освоены выпарные вакуумные, распылительные и другие аппараты, позволяющие повышать концентрацию экстракционных фосфорных кислот до 70% P_2O_5 ³¹⁻³³, производство полифосфорных кислот этим способом не получило до последнего времени широкого промышленного развития. Это объясняется тем, что полученные таким образом концентрированные фосфорные кислоты в большинстве случаев загрязнены примесями серной кислоты, полутонных окислов железа, алюминия и др.

В большинстве случаев используют прямой метод получения полифосфорных кислот при электротермическом производстве фосфора. Впервые получение полифосфорной кислоты в полузаводском масштабе было осуществлено на установках фирмы TVA и в Японии^{34, 35}. Схема производства заключалась в следующем: пары фосфорного ангидрида, выходящие из камеры сжигания фосфора, охлаждали до 460° и направляли в абсорбционную башню, орошаемую при 210—220° крепкой 85%ной фосфорной кислотой. Такая высокая концентрация кислоты, подаваемой на орошение, необходима для достижения максимальной степени абсорбции фосфорного ангидрида (99%). При этом концентрация вытекающей из башни кислоты составляла 87% P_2O_5 . Предложенная

схема требовала очень строгого соблюдения температурного режима абсорбции и концентрации абсорбента. Во избежание этих технологических трудностей позднее теми же авторами была предложена новая схема присаждения полифосфорной кислоты, содержащей 76 % P_2O_5 ^{20, 36, 37}, согласно которой окислы фосфора с примесью небольших количеств метафосфорной кислоты при 600° поступали в гидратор, орошающий водой и слабой ортофосфорной кислотой. Образующаяся при этом полифосфорная кислота через охладительный желоб поступала в сборник, а неабсорбировавшиеся окислы фосфора в виде тумана улавливались в электрофильтре или в башне с насадкой. Концентрированные фосфорные кислоты этой концентрации весьма агрессивны по отношению к большинству металлов, причем агрессивность значительно увеличивается при повышении температуры до нескольких сот градусов. Поэтому большая часть аппаратуры (камера горения, башни гидратации) должна была быть изготовлена из графита или требовала футеровки кислотоупорным кирпичом.

В последние годы фирма TVA построила ряд новых установок по производству полифосфорной кислоты повышенной концентрации (~80 % P_2O_5)³⁸, в которых старые графитовые аппараты заменены новыми, изготовленными из нержавеющей стали.

В НИУИФ Постников с сотр.³⁹ разработали новую схему получения термических концентрированных фосфорных кислот (103—110 % H_3PO_4). Авторы отказались от старых конструкций аппаратов, имеющих футеровку, и перешли к металлической, нефутерованной конструкции с водоохлаждаемыми стенками для отвода избыточного тепла и защиты металла от коррозии.

Ряд авторов предлагает для повышения концентрации фосфорных кислот использовать метод многократной ректификации смеси этих кислот с органическими растворителями^{40, 41}. Как показала последняя работа, наилучшие результаты дает использование таких растворителей как *n*-бутанол, циклопентанол, циклогексанол и изоамиловый спирт, позволяющих достигать концентрации фосфорного ангидрида в кислотах от 77,8 до 93,8 %. Пока этот метод не нашел широкого промышленного использования и применяется лишь в случае необходимости приготовления небольших количеств концентрированной полифосфорной кислоты.

Для препаративных целей полифосфорные кислоты могут быть получены из соответствующих полифосфатов натрия при помощи ионообменных смол в Н-форме^{42—47}, либо добавлением пятиокиси фосфора к чистой ортофосфорной кислоте¹⁶.

3. Химия и технология дегидратированных фосфатов аммония

Первые работы по химии солей вышеописанных полифосфорных кислот были проведены более ста лет назад. Грэм⁴⁸, Флейтман и Хеннеберг⁴⁹, Тамман⁵⁰ и ряд других исследователей разработали методику получения и описали ряд свойств полимерных фосфатов натрия и в меньшей степени калия. Однако, поскольку теоретические представления в неорганической химии в то время были слабо развиты и отсутствовали достаточно совершенные аналитические и физико-химические методы исследования, указанные авторы допустили ряд неточностей в номенклатуре конденсированных фосфатов, что явилось источником неясностей и неправильных представлений о структуре некоторых из них.

Систематическое и глубокое изучение методов получения, свойств и строения различных кислородных соединений фосфора было предприня-

то к середине XX столетия. Большую роль в области структурной химии дегидратированных фосфатов, их классификации и систематики сыграли работы Ван Везера, Тило, Брицке и Ходакова с сотр.

Многочисленные физико-химические данные, полученные при изучении дегидратированных фосфатов и ряд теоретических обобщений позволили указанным авторам сделать вывод о том, что имеются гомологические ряды фосфатов, начиная от мономеров до высших членов ряда, построенные путем обобщения атомов кислорода между структурными единицами, каждая из которых состоит из тетраэдрической группировки четырех атомов кислорода вокруг центрального атома фосфора. В зависимости от способа соединения отдельных PO_4 -тетраэдров атомами кислорода, общими для соседних тетраэдров, иначе говоря, в зависимости от числа кислородных атомов, приходящихся на PO_4 -тетраэдр, различают несколько структурных типов полимерных фосфатов.

Полифосфаты — гомологический ряд солей, анионы которых состоят из (PO_4) -тетраэдров, соединенных друг с другом атомами кислорода в непрерывные цепи различной длины.

Метафосфаты — $(\text{MePO}_3)_n$ представляют собой фосфаты, анионы которых имеют кольцеобразное строение.

Разветвленные или ячеистые фосфаты — являются соединениями, содержащими, более или менее значительное число «четвертичных» атомов фосфора, которые связаны с другими атомами фосфора посредством трех атомов кислорода.

Ван Везер считает, что имеется несколько видов структурных блоков (точка разветвления, срединная и концевая группы), из которых путем их различного взаиморасположения могут быть построены все указанные типы дегидратированных фосфатов. Комбинируя самыми различными способами все эти структурные блоки, можно получить большое разнообразие гипотетических формул конденсированных фосфатов. Однако общее число построенных таким образом структур не всегда согласуется с числом реально существующих, поскольку возможность существования той или иной структуры определяют пространственные факторы (напряжение в связях $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, величины валентных углов и др.).

Основываясь на подсчете суммарного числа имеющихся связей в данном фосфатном соединении, Ван Везер предлагает⁵¹ метод расчета формул для различных структурных типов фосфатов, согласно которому цепные фосфаты могут быть описаны формулами $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ и $\text{M}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, где n — степень конденсации. Кольцевым фосфатам соответствует формула $\text{M}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$. Когда $n \rightarrow \infty$, общая формула цепных полифосфатов $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, приближается к формуле, выражающей метафосфатный состав $(\text{MPO}_3)_n$, так что последняя формула является предельной и для цепных, и для кольцевых фосфатов. Поэтому до сих пор еще существует в литературе термин «метафосфат», который объединяет большую область полимерных фосфатов состава $(\text{MPO}_3)_n$ как цепного, так и циклического строения.

Несмотря на то, что в настоящее время известны и широко используются разнообразные физико-химические методы исследования полимерных соединений (хроматография на бумаге, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ), определение структуры и молекулярных весов некоторых конденсированных фосфатов представляет серьезную трудность.

Чрезвычайно эффективным для качественных определений состава смесей различных фосфатов и выяснения их структуры оказался метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Применение этого метода стало

возможным потому, что резонансные пики в спектрах ЯМР фосфатов были следствием наличия в фосфат-анионах так называемых срединных и концевых групп, понятие о которых ввел Ван Везер. При этом было установлено, что срединная группа в цепи эквивалентна срединной группе в кольце, а также, что концевые группы независимо от длины цепи имеют одинаковый характер связи⁵²⁻⁵⁴.

Приведенные на рис. 3 спектры ЯМР анионов цепных фосфатов наглядно показывают изменение характера спектра с изменением соотношения в анионе концевых и срединных групп. Так, спектр пирофосфата отражает наличие только концевых групп, в то время как в спектре триполифосфата дополнительно проявляется срединная группа. Как нетрудно заметить, в спектре триполифосфата пик концевой группы расщеплен на дублет, а пик срединной группы является триплетом. Это не случайно, а вызвано характером связей концевых и срединной групп в триполифосфате: каждая концевая группа связана с одной срединной, а каждая срединная PO_4 -группа — с двумя концевыми.

Спектр ЯМР тетраполифосфат-аниона в растворе кристаллического тетраполифосфата аммония отражает наличие концевых и срединных групп, причем пики, отражающие эти группы, расщеплены на дублеты, что является доказательством линейной структуры этого аниона.

Характерно то, что отношение концевых групп к срединным можно оценить сравнением размеров площадей под соответствующими пиками (у триполифосфата 2:1, у тетраполифосфата 2:2).

Все спектры ЯМР различных образцов метафосфатов показали наличие исключительно срединных групп и таким образом дали несомненное доказательство кольцеобразного строения метафосфат-анионов.

К сожалению, до настоящего времени метод ЯМР еще недостаточно разработан для количественных аналитических определений смесей фосфатов.

Существование «неорганических циклов» шестичленных (триметафосфаты) и восьмичленных (тетраметафосфаты) наводило исследователей на мысль о возможности образования различных пространственных конфигураций этих соединений, подобно тому как это имеет место в химии органических циклических соединений (циклогексан, декалин и др.).

Наиболее глубоко с точки зрения стереохимии были исследованы лишь две, сравнительно устойчивые в водных растворах и не подвергающиеся мгновенному гидролизу, аммонийные соли — триметафосфат $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ и тетраметафосфат $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. Оказалось, что молекулы этих соединений действительно могут существовать в двух различных геометрических конфигурациях: форма ванны (a) и форма кресла (b) (рис. 4).

Благодаря различию некоторых физических и химических свойств этих геометрических изомеров, удается сравнительно легко методом

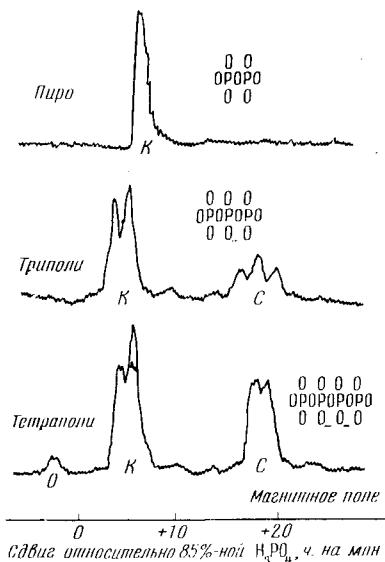


Рис. 3. Спектры ЯМР полифосфат-анионов: *K* — пики концевых групп; *C* — пики срединных групп; *O* — пики ортофосфата

исключительно срединных групп и таким образом дали несомненное доказательство кольцеобразного строения метафосфат-анионов.

К сожалению, до настоящего времени метод ЯМР еще недостаточно разработан для количественных аналитических определений смесей фосфатов.

Существование «неорганических циклов» шестичленных (триметафосфаты) и восьмичленных (тетраметафосфаты) наводило исследователей на мысль о возможности образования различных пространственных конфигураций этих соединений, подобно тому как это имеет место в химии органических циклических соединений (циклогексан, декалин и др.).

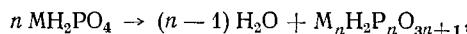
Наиболее глубоко с точки зрения стереохимии были исследованы лишь две, сравнительно устойчивые в водных растворах и не подвергающиеся мгновенному гидролизу, аммонийные соли — триметафосфат $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ и тетраметафосфат $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. Оказалось, что молекулы этих соединений действительно могут существовать в двух различных геометрических конфигурациях: форма ванны (a) и форма кресла (b) (рис. 4).

Благодаря различию некоторых физических и химических свойств этих геометрических изомеров, удается сравнительно легко методом

фракционной кристаллизации или хроматографии на бумаге разделить их смеси и идентифицировать каждую из форм с целью дальнейшего более глубокого изучения. Так, Ромерс, Кетелаар и Мак-Джиллаври⁵⁵ провели рентгеноструктурное исследование одного из выделенных изомеров тетраметафосфата аммония, имеющего конфигурацию кресла. Авторам удалось установить наличие правильных PO_4 -тетраэдров в метафосфат-анионах, в которых атомы фосфора расположены не в центре, а сдвинуты в сторону от атомов кислорода, общих для двух тетраэдров. Авторы объяснили это влиянием водородных связей между неподеленными атомами кислорода групп PO_4 и атомами азота ионов аммония. Ван Везер считает это объяснение спорным, поскольку сдвиг атомов фосфора может быть вызван присутствием на неподвижных атомах кислорода отрицательных зарядов вследствие ионизации фосфат-аниона.

Этот факт является лишь одним из многих примеров, свидетельствующих о том, что до настоящего времени многие вопросы стереохимии конденсированных фосфатов остаются до конца нерешенными (методы доказательства пространственных конфигураций и их разделения), а по некоторым весьма интересным вопросам, как-то о наличии конформации или конверсии колец и др., сведения в литературе отсутствуют совсем.

Возможность широкого и разностороннего применения полимерных фосфатов в народном хозяйстве вызвала интерес исследователей не только к химии, но и к технологии этих соединений. Начались поиски наиболее простых и рациональных методов их получения. Впервые фосфаты полимерного состава были получены не методом нейтрализации соответствующих полифосфорных кислот, а методом термической дегидратации кислых солей ортофосфорной кислоты:



почему и получили название дегидратированных фосфатов.

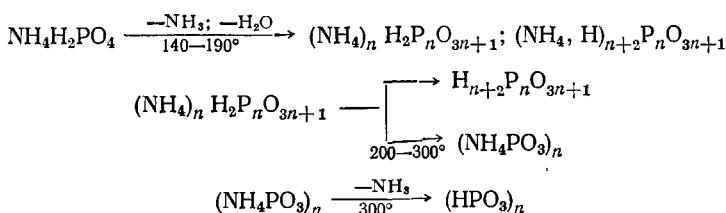
Этот сравнительно простой способ нашел широкое применение для получения полифосфатов натрия, калия, лития и других элементов, а именно таких катионов, кислые ортофосфаты которых в температурном интервале дегидратации не претерпевают никаких других изменений, кроме выделения конституционной воды. Эти соединения изучены наиболее тщательно. (Результаты исследований, опубликованные вплоть до 1956 года, обобщены Ван Везером в первом томе монографии «Фосфор и его соединения».)

Сведения об аммонийных солях полифосфорных кислот крайне ограничены. Это, по-видимому, связано с тем, что метод термической дегидратации, широко применявшийся на практике для получения полифосфатов, не удавалось использовать для аммонийных солей, поскольку при повышении температуры кислые ортофосфаты аммония разлагались с выделением амиака раньше, чем наступал процесс дегидратации.

В 1955 г. Тило и Грунце⁵⁶ исследовали процесс термической диссоциацииmonoаммонийфосфата с целью изучения максимально дегидратированных продуктов реакции. Авторы показали, что разложение monoаммонийфосфата при нагревании происходит ступенчато, согласно следующим реакциям:



Рис. 4. Конфигурации молекул три- и тетраметафосфата аммония: *а*—форма ванны, *б*—форма кресла



Из этого следует, что дегидратацияmonoаммонийфосфата, начинаящаяся при температуре $\sim 140^\circ$, сопровождается выделением аммиака. Используя для анализа продуктов дегидратации метод хроматографии на бумаге, Тило и Грунце установили в интервале от 140 до 190° образо-

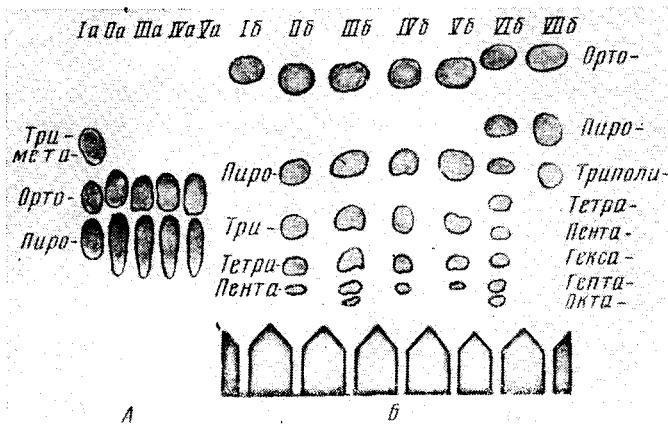


Рис. 5. Хроматограмма на бумаге продуктов дегидратации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (*A* — хроматография в аммиачном растворе; *B* — хроматография в кислом растворе); *Ia* — смесь эталонов (тримета-, орто- и пирофосфаты), *II* — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ после 24-часового нагрева при 140° , *III—VII a* и *b* — продукты дегидратации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 150 , 160 , 170 , 200 , 230 и 250° (в течение 24 часов)

вание смеси олигофосфатов состава $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, со степенью конденсации n от 1 до 5, которые при дальнейшем нагревании переходят: большая часть, с потерей аммиака, в более высокомолекулярные полифосфорные кислоты и очень небольшая часть в нерастворимый в воде высокомолекулярный кристаллический полифосфат аммония (рис. 5). При температуре, превышающей 300° , и эта соль неустойчива и разлагается с выделением аммиака до полифосфорной кислоты.

Аналогичные явления наблюдали японские исследователи при изучении возможности получения полифосфатов аммония путем термической дегидратации кислых аммонийных солей ортофосфорной кислоты. В отличие от опытов, описанных Тило, Кобаяши⁵⁷, удалось не только качественно охарактеризовать процесс дегидратацииmonoаммонийфосфата при различных температурах (от 175 до $300 \pm 5^\circ$) в зависимости от длительности нагрева. (Максимальная продолжительность дегидратации 25 часов.) Данные о количественных соотношениях образовавшихся при дегидратации пиро-, триполи- и более высокомолекулярных фосфатов, а также о количестве непродегидратированного ортофосфата были получены с помощью ионообменной хроматографии на смоле Дау-экс-1-X8 (элюент — раствор KCl различной концентрации). Установлено,

что даже при температуре 300° не достигается полной дегидратации, и конечный продукт содержит в зависимости от длительности нагрева от 15 до 5% P_2O_5 в орто-форме по отношению к его общему содержанию. Увеличение длительности нагрева при любой температуре способствует более полному протеканию дегидратации, но зависимость образования пиро-, триполи- и других дегидратированных форм фосфатов при этом различная. Если при температурах 175, 200 и 225° наблюдается общая тенденция увеличения дегидратированных форм фосфатов при увеличении времени дегидратации, то при более высоких температурах (260 и 300°) в определенные моменты дегидратации количество образовавшихся пиро- и триполифосфатов достигает максимума и далее постепенно уменьшается, по мере того как возрастает количество более высокомолекулярных полифосфатов.

Химический состав полученных продуктов показывает, что действительно дегидратацияmonoортофосфатов аммония сопровождается значительной потерей аммиака, содержание аммиака постепенно уменьшается от 16% при 175° до 11% при 300° (нагрев в течение 25 часов). Образование кислых полифосфатов аммония ($NH_4 < H$) подтверждается также тем, что растворы исследованных образцов имели кислую реакцию (pH 2,5—4,0).

Следует заметить, что сами полифосфаты аммония разлагаются с выделением аммиака значительно труднее, чем их исходные соли ортофосфорной кислоты⁵⁸. Это наглядно подтверждают данные, полученные при изучении термической диссоциации до 220° в течение двух часов диаммонийфосфата и полифосфата аммония со средней степенью конденсации $n=7-8$ (рис. 6). Кислый диаммонийфосфат выше 140° превращается в смесь, содержащую переменные количества диаммонийпирофосфата и триаммонийтриполифосфата⁵⁹.

С целью получения максимально дегидратированных фосфатов аммония, отвечающих химическому составу $(NH_4PO_3)_n$, Волькович и Кубасова⁶⁰ предложили способ термической дегидратации кислых ортофосфатов аммония под давлением газообразного аммиака.

Применение газообразного аммиака в процессе дегидратации позволило найти такие условия, когда давление паров аммиака в процессе разложения уравновешивается давлением аммиака, создаваемым над исходной солью, и дегидратация происходит без потери аммиака (при приблизительно постоянном мольном отношении NH_3/P_2O_5), с непрерывно увеличивающейся степенью дегидратации, т. е. с уменьшением мольных отношений H_2O/P_2O_5 в продуктах дегидратации. Большая часть конституционной воды из моноортофосфата аммония удаляется в интервале от 275 до 325°, после чего дегидратация замедляется; при этом состав получающихся продуктов приближается к составу высокомолекулярных полифосфатов типа $(NH_4PO_3)_n$.

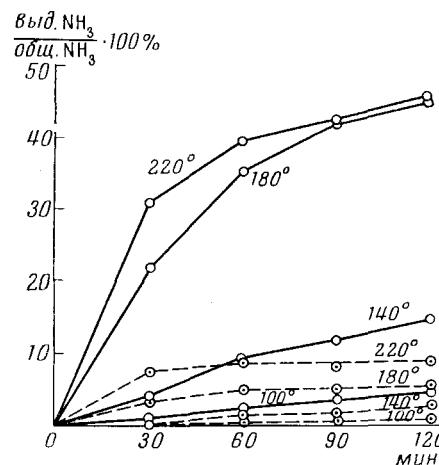


Рис. 6. Зависимость выделения аммиака от времени нагревания диаммонийфосфата и полифосфата аммония при различных температурах: сплошные кривые — диаммонийфосфат; пунктир — полифосфат

К сожалению, в настоящее время получение полифосфатов аммония путем термической дегидратации следует отнести к препаративным способам, так как все опыты были проведены в лабораторных установках периодического действия. Полузаводское или промышленное освоение этого производства требует разработки такого аппаратурного оформления, которое давало бы возможность осуществить непрерывный процесс.

Недавно Кобаяши⁶¹ сообщил об исследовании кинетики образования конденсированных фосфатов аммония в непрерывном процессе взаимодействия термической фосфорной кислоты с аммиаком. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 7. Исходные вещества (фосфор-

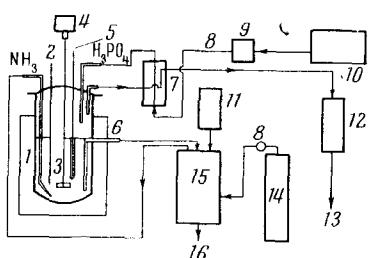


Рис. 7. Схема лабораторной установки получения конденсированных фосфатов аммония⁶¹: 1 — наружный подогреватель; 2 — термистор; 3 — первый реактор; 4 — мотор с мешалкой; 5 — нагревательный элемент; 6 — выход продукта; 7 — теплообменник; 8 — расходомер; 9 — насос; 10 — хранилище фосфорной кислоты; 11 — емкость для добавляемых солей; 12 — холодильник; 13 — вода; 14 — баллон с аммиаком; 15 — второй реактор для повторной аммонизации; 16 — готовый продукт

ную кислоту и аммиак) вводили в первый реактор, который обогревался наружным и внутренним подогревателями до 230 или 250°, после чего в реактор вводили фосфорную кислоту, предварительно подогретую до 100° за счет теплообмена с выходящим из реактора водяным паром. При контакте фосфорной кислоты с жидкостью, находящейся в реакторе, происходит интенсивное испарение, в результате чего удаляется большая часть влаги и в реакторе образуется расплав солей. При перемешивании (скорость мешалки 200 об./мин.) происходит взаимодействие фосфорной кислоты с аммиаком (одновременно аммонизация и дегидратация), в результате чего уровень жидкости в реакторе повышается и продукт непрерывно выводится из реактора через выходное отверстие.

При нагревании $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ в периодическом процессе скорости образования индивидуальных солей (r_2 для пирофосфата, r_3 для триполифосфата и r_m для среднего полифосфата) рассчитывали подстановкой кажущихся скоростей образования в уравнение скорости реакции, выведенное на основании известного механизма реакции комплексообразования. При этом для диапазона температур реакции 230—250° были получены следующие результаты: $r_2 = 2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$, $r_3 = 5 \cdot 10^{-3}$, $r_m = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/мин.

Скорости реакции между фосфорной кислотой и аммиаком определяли из кинетического уравнения, применимого к непрерывным процессам в емкостных аппаратах. В ходе этих опытов было установлено, что содержание конденсированных фосфатов в готовом продукте уменьшается с увеличением подачи исходных материалов. Однако скорость реакции при этом возрастает. Так, например, при температуре реакции 250° увеличение подачи фосфорной кислоты за счет роста концентрации от 30 до 50% (в пересчете на P_2O_5) повышает скорость реакции от 0,385 до 0,651 кг/час. л.

Продукты содержали 10—12% азота и 62—67% P_2O_5 и имели кислую реакцию. В связи с этим была проведена повторная аммонизация. Полученные таким образом конденсированные фосфаты аммония содержали 13—15% азота и 65% P_2O_5 . Степень превращения $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ в $(\text{NH}_4 + \text{H})_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (где $n = 2-10$) составила 60—80%.

Опыты показали, что полученный полифосфат аммония можно совместить с рядом солей, содержащих различные питательные элементы, например с хлоридом калия во время повторной аммонизации, что представляет интерес для получения комплексных удобрений.

Препартивное получение различных дегидратированных фосфатов аммония возможно также при помощи ионообмена из растворов полимерных фосфатов других катионов с последующей аммонизацией растворов полифосфорных кислот и осаждением кристаллических солей этанолом или ацетоном^{62, 63}.

Следует заметить, что опубликован ряд работ с описанием свойств конденсированных фосфатов аммония, полученных с помощью ионного обмена^{64, 65}. К сожалению, некоторые из них содержат неточные данные, поскольку описание относится не к чистым солям, а к их смеси. Наиболее полно характеристика пиро- и триполифосфатов аммония приведена в обзоре Фрейзиера⁶⁶, в котором описаны методы приготовления и кристаллографические свойства шести пирофосфатов: $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (моно-клинный и орторомбический), $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$; $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и шести триполифосфатов: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$; $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$; $(\text{NH}_4)_9\text{H}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_5 \cdot \text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все указанные соли были приготовлены из перекристаллизованных реагентов или получены в виде твердых фаз при определении растворимости по Фарру и Флемингу⁶⁷ в системах $\text{NH}_3 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 - \text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$. Для большей убедительности, исходные конденсированные фосфаты аммония авторы получали тремя способами.

Пропусканием растворов $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ через обработанную кислотой смолу Амберлит IR-120 получали растворы соответствующих кислот, которые немедленно подвергались аммонизации и выпариванию под вакуумом. Для предотвращения гидролиза все эти операции проводили при температуре ниже 10°.

Триполифосфаты аммония получали путем фракционной кристаллизации продуктов аммонизации термической суперфосфорной кислоты (79—82% P_2O_5). $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ очищали посредством восьми перекристаллизаций. Другие триполифосфаты получали при понижении рН растворов этой соли в смоле Амберлит IR-120 и последующей обработкой золята этанолом. Соль часто выделялась в виде маслообразной жидкости; для кристаллизации вводили затравку.

Пирофосфат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ получали путем обработки водных растворов или суспензий кальций-аммоний-пирофосфатов фтористым аммонием. Эту соль перекристаллизовывали и использовали для приготовления более кислых пирофосфатов аммония.

Представляет интерес недавно опубликованное сообщение французских исследователей⁶⁸ о выделении новой аммонийной соли со смешанным орто-, пирофосфат-анионом $(\text{NH}_4)_2\text{H}_5(\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_7)$ с т. пл. $93 \pm 1^\circ$. По утверждению авторов, вышеназванный кислый фосфат аммония является новым соединением и его не следует рассматривать как промежуточный продукт, получающийся при термической дегидратации ортофосфата с образованием пирофосфата.

Особое внимание Фрейзиер⁶⁶, а позднее и другие авторы⁶⁹ уделили вопросам стабильности пиро- и триполифосфатов аммония, что представляет непосредственный интерес для изучения возможности использования конденсированных фосфатов аммония в качестве высококонцентрированных жидких и твердых азотно-фосфорных удобрений. Так, было установлено, что четырехзамещенный пирофосфат аммония, в отличие от аналогичных солей калия и лития, в присутствии уксусного ангидрида не

конденсируется при комнатной температуре, но при более высоких температурах образует смесь линейных фосфатов ⁷⁰. Растворимость пиро- и триполифосфатов аммония и фазовые превращения в системах NH_3 — $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — H_2O , NH_3 — $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O изучили Фарр и соавторы ⁷¹.

С помощью ионного обмена были выделены не только полифосфаты аммония цепного строения, но и аммонийные соли метафосфатного состава с кольцеобразным строением фосфат-ионов: тримета- и тетраметафосфаты аммония ⁷², что объясняется достаточной стабильностью в водных

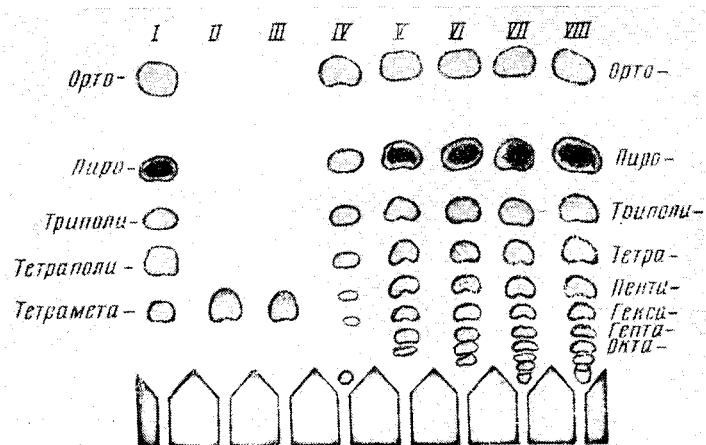


Рис. 8. Хроматограмма на бумаге продуктов нагревания тетраметафосфата аммония

Полосы: I — эталоны (ортополифосфаты); II — $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$; III—VIII — продукты нагревания $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ в течение 24 часов при 100, 150, 200, 250 и 280°

растворах тримета- и тетраметафосфорных кислот. Установлено ⁷³, что триметафосфат аммония устойчив до 100°, а при дальнейшем нагревании от 120 и 180° гидролизуется, поглощая влагу из атмосферы, и превращается в смесь кислых «олигофосфатов» состава $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Выше 180° и эти соединения разлагаются с выделением аммиака, в результате чего образуются полифосфорные кислоты, в которых присутствуют следы высокомолекулярного полифосфата аммония.

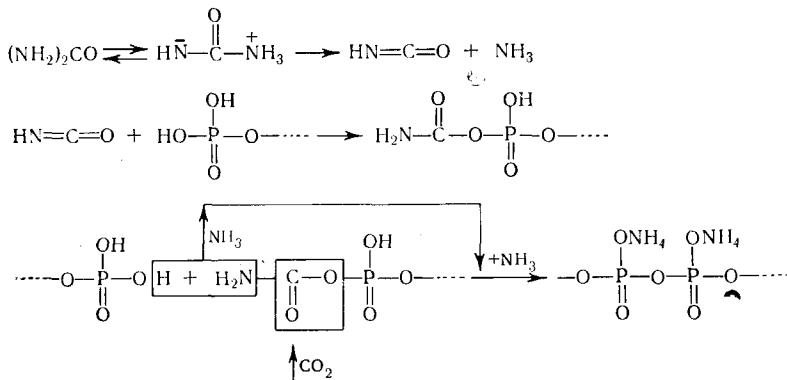
Как показал хроматографический анализ (рис. 8), термическая диссоциация тетраметафосфата аммония происходит аналогичным образом только в том случае, если нагревание соли происходит постепенно, в течение длительного промежутка времени. Если же нагрев проводится быстро, около 2—3 часов, при 200—250° происходит образование высокомолекулярного кристаллического полифосфата аммония с цепеобразным строением анионов.

Свойства кристаллического полифосфата аммония состава $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, где $n \sim 50$ и более, описаны в работе ⁶⁶. Эта соль была получена из продукта аммонизации суперфосфорной кислоты (83—84% P_2O_5) путем кристаллизации по мере растворения прозрачного геля полифосфата аммония. Кристаллы, промытые ацетоном и высушенные на воздухе, стабильны при комнатной температуре и остаются кристаллографически неизменными при нагревании при 105° в течение 48 час. Этот полифосфат не имеет большого сходства с солями Мадрелла или Курроля в отношении оптических свойств. Его ИК-спектр сходен со спектром соли Курроля

и совершенно не похож на спектр метафосфатов с циклическим строением фосфат-анионов.

За последние годы в литературе появился ряд статей, отражающих поиски новых методов препаративного получения полифосфатов аммония на основе различных фосфорных кислот, в том числе с применением в качестве азотсодержащего реагента — мочевины. Известно, что фосфорные кислоты, взаимодействуя с мочевиной в растворе и в расплаве, дают комплексные соединения — фосфаты мочевины — $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ⁷⁴⁻⁷⁶. Японские исследователи установили, что при температурах, близких к температуре разложения мочевины, реакция между фосфорной кислотой и мочевиной начинает протекать с образованием полифосфата аммония⁷⁷⁻⁷⁹. Особое внимание авторы уделили изучению влияния температуры, концентрации исходных фосфорных кислот и количественных соотношений компонентов на состав и свойства получающихся соединений. В качестве исходных фосфорных кислот были выбраны жидкие полифосфорные кислоты, содержащие от 71,2 до 87,8% P_2O_5 . Количество мочевины, вводимые в реакцию, рассчитывали исходя из заданных соотношений $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : \text{P}_2\text{O}_5$, равных от 1 до 4. Оказалось, что взаимодействие полифосфорных кислот с мочевиной в соотношении $\text{P}_2\text{O}_5 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 2$ уже при 80° дает достаточный выход полифосфатов аммония, хотя часть мочевины остается непрореагировавшей (до 14,6% при использовании кислоты, содержащей 71,2% P_2O_5 и около 4% — при использовании кислоты, содержащей 87,8% P_2O_5).

Наиболее полно реакция протекает при температурах 140—160°. Выделяющаяся при этом изоциануровая кислота, по мнению авторов, указывает на следующий, наиболее вероятный, механизм реакции:



Присутствующую в небольших количествах изоциануровую кислоту легко удаляют путем фильтрации, а образовавшийся полифосфат аммония выделяют из раствора добавлением этилового спирта. Как показывают данные табл. 2, количество непрореагировавшей мочевины и выделяющейся изоциануровой кислоты зависят, в первую очередь, от количественных соотношений исходных компонентов.

Конденсационный механизм образования полифосфатов аммония был доказан с помощью ИК-спектроскопии^{80, 81}. Все полученные таким образом полифосфаты имели цепеобразное строение анионов. Средняя длина цепи анионов определялась потенциометрически, титрованием слабокислых концевых OH-групп. Количественное соотношение между фосфат-анионами различной степени конденсации авторы устанавливали хроматографически. Из фосфорной кислоты (61—69% P_2O_5) получали полифосфаты аммония с относительно короткой цепью, а из полифосфорной кислоты (80—88% P_2O_5) — со значительно более длинной.

ТАБЛИЦА 2

Состав и количественные соотношения продуктов взаимодействия полифосфорных кислот и мочевины при 140°

Основные данные о процессе взаимодействия	Содержание Р ₂ О ₅ в исходной полифосфорной кислоте, вес. %						
	83,0			87,6			
<i>Исходные компоненты</i>							
Полифосфорная кислота, г	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Мочевина, г	23,4	35,1	46,8	18,5	37,0	55,5	74,6
Отношение (NH ₂) ₂ CO:Р ₂ O ₅	1,3	2,0	2,6	1,0	2,0	3,0	4,0
<i>Продукты реакции</i>							
Полифосфат аммония (NH ₄) ₂ O, %	26,2	26,7	27,2	20,3	26,4	27,2	27,1
Р ₂ O ₅ , %	72,5	72,4	72,3	60,9	73,0	73,1	72,2
(NH ₄) ₂ O:Р ₂ O ₅ , мол.	0,98	1,01	1,03	0,91	0,93	1,02	1,03
Средняя длина цепи	14,4	17,3	14,6	16,2	26,4	17,3	16,8
pH (1%-ного раствора)	6,4	6,4	6,2	2,3	5,9	6,2	6,2
Непрерагированная мочевина, %	3,3	10,2	16,6	1,1	3,1	12,7	17,9
Изоциануровая кислота, %	3,0	3,7	3,0	5,5	14,5	18,0	9,0

Образование конденсированных фосфатов при совместном нагреванииmonoаммонийфосфата и мочевины (110—120°) было установлено Вольфовичем, Норчаевой и Кубасовой при проведении физико-химического исследования процесса получения азотно-фосфорных удобрений на основе полифосфорных кислот и полупродукта синтеза мочевины⁸².

Промышленные способы получения полифосфатов аммония основаны на хорошо изученной для ортофосфорной кислоты реакции аммонизации. Для повышения степени аммонизации полифосфорных кислот многие авторы предлагают вести процесс, как и в советских работах, под давлением газообразного аммиака^{83—87}. Так, Гетзингер, Зигель и Манн изучили аммонизацию полифосфорной кислоты, содержащей 76% Р₂O₅, под давлением аммиака от 0,7 до 21 атм при температурах 170—230°.

Нейтрализацию осуществляли в реакторе из нержавеющей стали с турбинной мешалкой. Реакция очень экзотермична. Поэтому для предотвращения разложения конечных продуктов часть тепла реакции отводилась циркулирующей водой. Образующиеся полифосфаты аммония находились в расплавленном состоянии. Для улучшения физических свойств, и, в частности, для уменьшения гигроскопичности полифосфатов, плав направляли на грануляцию. Анализы конечных продуктов показали, что они представляют собой смесь различных по степени дегидратации полифосфатов аммония, причем основными компонентами являются — однозамещенные ортофосфат аммония, средний и кислые пирофосфаты аммония — (NH₄)₄P₂O₇ и (NH₄)₃НР₂O₇·H₂O. В зависимости от условий аммонизации (температура, давление, время взаимодействия реагентов) состав продуктов изменялся от 16—61—0* до 18—69—0.

С целью отработки технологического режима получения полифосфатов аммония были проведены опыты на полузаводской установке с использованием термической полифосфорной кислоты (77% Р₂O₅) и высококонцентрированной экстракционной фосфорной кислотой (72% Р₂O₅)⁸⁸. Реакцию аммонизации фосфорных кислот газообразным аммиаком проводили в автосклаве, подобном ранее описанному, с автоматическим регулируемым давлением от 1,75 до 2,5 атм. Плав полифосфата аммония, выходящий из реактора с температурой 190°, поступал в горизонтальный

* Условное обозначение состава удобрений: 16% N; 61% Р₂O₅ и 0% K₂O.

двуихвальный смеситель — гранулятор, где одновременно охлаждался до 60—100°, в зависимости от концентрации используемой фосфорной кислоты. Конечный твердый продукт содержал 14—15% N и 59—61% P₂O₅ (общ.), из которых 40—50% P₂O₅ в дегидратированной форме.

Согласно патенту Хигнетта и Гетзингера⁸⁹, полифосфаты аммония получают в виде застывшего расплава из газообразного аммиака и полифосфорной кислоты (74—85% P₂O₅) или концентрированной экстракционной кислоты (65—75% P₂O₅) при давлении 0,7—7 атм и температуре 173—196°. При этом получается смесь (NH₄+H)_{n+2}P_nO_{3n+1}, n=2—10 состава 16% N и 61% P₂O₅.

В последние годы в СССР, в Научном институте по удобрениям им. Самсилова были проведены лабораторные опыты по получению твердого полифосфата аммония путем аммонизации полифосфорных кислот без давления и доказана принципиальная возможность получения продукта с хорошими физическими свойствами⁹⁰.

Фирмой TVA в лабораторном масштабе разработан двухступенчатый процесс⁹¹ получения полифосфата аммония из экстракционной фосфорной кислоты (содерж. 55% P₂O₅) путем ее нейтрализации при повышенной температуре (121—155°). Для предупреждения затвердевания плава полифосфата аммония температуру во втором нейтрализаторе поддерживают еще более высокой (~ 246°). Плав, содержащий ~ 50% фосфата в полифосфатной форме вместе с ретуром направляют в шнековый гранулятор. Состав конечного продукта 11—12% N и 63—59% P₂O₅.

Для получения максимально дегидратированных фосфатов аммония могла бы представлять интерес реакция непосредственного взаимодействия фосфорного ангидрида с аммиаком. Эта реакция известна давно и изучалась многими авторами^{92—96}. При этом установлено, что независимо от условий проведения реакции равновероятно возникновение в конечных продуктах связей (P—O—P) и (P—NH—P), что приводит к образованию смеси азотно-фосфорных соединений различного состава, как то: диамидопирофосфорной кислоты — P₂O₃(NH₂)₂(OH)₂, двузамещенной аммонийной соли моноамидопирофосфорной кислоты — P₂O₃(ONH₄)₂(NH₂)(OH), либо аммонийной соли такой полифосфорной кислоты, в которой атомы фосфора соединены не только посредством кислородных атомов, но и посредством имидогрупп — (NH).

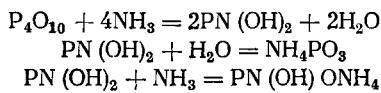
Таким образом, до сих пор в системе P₂O₅—NH₃ не было получено поли- или метафосфатов аммония. Образование такого рода дегидратированных фосфатов аммония следовало бы ожидать в системе NH₃—P₂O₅—H₂O.

Термодинамический расчет, выполненный Брицке и Дунаевым⁹², подтвердил возможность получения с приемлемым коэффициентом выхода поли- и метафосфатов аммония при взаимодействии в газовой фазе фосфорного ангидрида, аммиака и паров воды, не исключая при этом образования фосфатов, содержащих в своем составе имид- и амидогруппы. Характеристика и состав продуктов, получающихся в такой тройной системе, зависят не только от соотношения NH₃ : P₂O₅ : H₂O, температуры и времени взаимодействия компонентов, но и от ряда других факторов, в том числе от последовательности введения в реакцию компонентов.

Технологически интересным, по-видимому, является непрерывный процесс получения дегидратированных фосфатов аммония по стадиям, осуществленный на полузаводской установке Стинсоном с сотр.⁹⁷.

В камере из нержавеющей стали при 370—405° сжигали фосфор. Образующиеся при этом пары фосфорного ангидрида током сухого воздуха направляли в реактор, где при 400—540° осуществлялась первая стадия — взаимодействие фосфорного ангидрида с газообразным аммиаком.

Изменение температуры реакции в указанных пределах, а также количество воздуха существенно не влияло на свойства образующихся промежуточных продуктов. Они представляли собой смесь различных амидо-имидо производных фосфорных кислот различной степени дегидратации. Для получения конечного продукта метаfosфатного состава проводили вторую стадию, которая заключалась в обработке полученной смеси полупродуктов водяным паром во вращающемся барабане. Такой высокотемпературный гидролиз приводит в конечном итоге к образованию продукта, обладающего хорошими физическими свойствами, а именно, относительно не гигроскопичного и хорошо гранулирующегося. В этом продукте 70—75% составлял высокомолекулярный полифосфат аммония $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, содержащий 16—19% азота и 74—79% фосфорного ангидрида. Остальная часть продукта представляла собой сложные азотно-фосфорные соединения, расшифровкой которых авторы не занимались. Однако, исходя из уравнений реакций, протекание которых возможно при проведении процесса:



авторы считают, что 10—15% составлял $\text{PN}(\text{OH})\text{ONH}_4$ и 10—20% $\text{PN}(\text{OH})_2$. Вольфкович, Соколова и др. в НИУИФ и МГУ проводили лабораторные исследования получения фосфаминовых соединений из P_2O_5 и NH_3 с целью производства удобрений, не связываемых почвами^{98, 99}.

Изучению азотно-фосфорных соединений, образующихся в системах $\text{P}_4\text{O}_{10}-\text{NH}_3$ и $\text{P}_4\text{O}_{10}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$, посвящены также работы японских исследователей^{100—103}. Авторы установили, что равновесные смеси низкомолекулярных форм полифосфатов аммония $-(\text{NH}_4+\text{H})_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, получаются при взаимодействии фосфорного ангидрида с амиаком (или ортофосфатами аммония) в присутствии небольшого рассчитанного количества воды при сравнительно невысоких температурах, до 150—180°. Увеличение температуры и давления амиака в реакторе приводит к образованию конденсированных стекловидных фосфатов. Так, при 300—450° и давлении амиака ~30 atm продукты реакции имеют состав, близкий к метаfosфатному: 16—18% NH_3 и 62—67% P_2O_5 .

Авторы подтвердили, что полифосфаты аммония, содержащие имидогруппы, получаются при недостаточном содержании в системе паров воды. В этом случае увеличение температуры приводит к образованию стекловидных форм дегидратированных фосфатов, в которых только 70—75% общего азота содержится в аммиачной форме, а остальная часть азота — в форме амидо- или имидогрупп.

Полученные различными способами полифосфаты аммония используются в настоящее время не только в виде твердых, но и в виде жидким азотно-фосфорных удобрений³⁶. При растворении полифосфата аммония в воде получается жидкое удобрение состава 10—34—0, такое же, как при аммонизации суперфосфорной кислоты. На основе же термической ортофосфорной кислоты можно приготовить жидким азотно-фосфорные удобрения более низкого содержания питательных элементов (8—24—0)¹⁰⁴. По Янгу¹⁰⁵ жидким удобрения получают растворением полифосфатов аммония в воде или водном амиаке.

Поскольку суперфосфорная кислота, содержащая 76% P_2O_5 , являлась сравнительно дорогим продуктом и получалась в недостаточно больших количествах, было предложено для производства жидким азотно-фосфорных удобрений использовать смесь кислот: экстракционную фосфорную кислоту и аммонизированный раствор суперфосфорной кислоты¹⁰⁶. Кро-

ме того добавление полифосфорной кислоты к ортофосфорной предупреждает осаждение примесей, выпадающих обычно при аммонизации последней. Введение калийсодержащих компонентов в жидкие азотно-фосфорные удобрения дает возможность получать разнообразные по составу комплексные NPK-удобрения^{107, 108}.

Определение растворимости некоторых дегидратированных форм фосфатов аммония подтвердило возможность получения полифосфатов аммония в водонерастворимой форме, но растворимых в цитратноаммиачных и лимоннокислых растворах, что представляет интерес для получения концентрированных азотнофосфорных удобрений с различной растворимостью и подвижностью в почве^{109, 110}. При этом было замечено, что в изменении растворимости полифосфатов играют роль структурные факторы. В то время как высокомолекулярные кристаллические полифосфаты были практически нерастворимы в воде, аморфные — проявляли в воде хорошую и достаточно быструю растворимость. Было установлено, что при получении той или иной структуры полифосфата особо важную роль играют такие факторы, как стабилизация различных кристаллических решеток, процессы перестройки молекул и др.¹¹¹. Однако эта область пока недостаточно глубоко теоретически исследована и накопленные опытные данные о влиянии различных факторов на процесс получения азотно-фосфорных полимерных соединений с заданной растворимостью в технологии не используются.

Практическими недостатками большинства дегратированных фосфатов аммония как удобрений является то, что малое соотношение азота к фосфору не отвечает потребности значительной части почв и сельскохозяйственных культур, а также гигроскопичность многих из этих солей. Поэтому многие исследователи предлагают их использование в составе смешанных и жидких удобрений. Ряд предложений направлен на улучшение физических свойств путем их гранулирования и введения в их состав кондиционирующих добавок.

Быстрое развитие электроэнергетики, увеличение ресурсов природного газа и нефти, значительный прогресс в области высокотемпературных процессов, особенно электротермических, циклонных, плазменных и др. позволяет исследователям осваивать новые, более рациональные схемы производства высококонцентрированных фосфорных кислот и высокомолекулярных конденсированных фосфатов^{112, 113}. В свою очередь, промышленное освоение термических процессов переработки фосфатов и получения полимерных фосфатов требует проведения глубоких физико-химических исследований с применением новейших инструментальных методов анализа с целью выяснения химизма процесса и определения оптимальных условий его осуществления.

В заключение следует выразить надежду, что химия полифосфорных кислот и дегидратированных фосфатов аммония привлечет к себе внимание более широкого круга химиков-исследователей, а результаты их работ найдут разнообразное применение в различных отраслях народного хозяйства, особенно в области концентрированных и комплексных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962, т. 1, стр. 330—374, 462—610.
2. Ю. В. Ходаков, Ж. неорг. химии, 1, 368 (1956).
3. Э. Тило, ЖПХ, 29, 1620 (1956).
4. Э. В. Брицке, Тр. Научн. ин-та удобрений, вып. 59, (1929).
5. D. Valageff, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 67, 234 (1910); 69, 215 (1911).

6. L. T. Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 536 (1942).
7. R. N. Bell, Anal. Chem., **19**, 97 (1947); **24**, 1997 (1952).
8. O. T. Quimby, H. W. McCune, Там же, **29**, 248 (1957).
9. C. W. Durgin, J. H. Lum, J. E. Malowan, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **33**, 643 (1937).
10. R. N. Bell, Ind. Eng. Chem., **40**, 1464 (1948).
11. E. Thilo, H. Grunze, Die papierchromatographie der kondensierten phosphaten, Akad. Verlag, Berlin, DDR, 1955.
12. E. Thilo, W. Feldmann, Ztschr. anorg. algem. Chem., **298**, 316 (1959).
13. D. N. Bernhart, W. B. Chess, Anal. Chem., **31**, 1026 (1959).
14. M. J. Smith Там же, **31**, 1023 (1959).
15. R. N. Kolloff, Там же, **33**, 373 (1961).
16. A. L. Huhti, P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem., **34**, 785 (1956).
17. A. Simon, G. Schulze, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **242**, 322 (1939).
18. A. Simon, M. Weist, Там же, **268**, 301 (1952).
19. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2205 (1942).
20. J. R. Parks, J. R. Van Wazer, Там же, **79**, 4890—4897 (1957).
21. M. M. Striplin, Jr., D. McKnight, G. H. Megar, J. Agric. Food Chem., **6**, 298 (1958).
22. L. T. Wakefield, P. Egan Edward, Там же, **10**, 344 (1962).
23. W. H. Ross, R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2166 (1925).
24. H. Bassett, J. Chem. Soc., **1958**, 2949.
25. M. H. Giran, C. r., **135**, 961 (1902).
26. W. H. Ross, R. N. Jones, Ind. Eng. Chem., **17**, 1170 (1925).
27. J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 640 (1950).
28. З. В. Кондратенко, И. Г. Федорченко, Ж. неорг. химии, **4**, 985 (1959).
29. И. М. Мальцева, И. Н. Шокин, Е. Л. Яхонтова, Тр. хим.-технол. ин-та им. Менделеева, № 1966, вып. 51, стр. 225—229.
30. И. М. Мальцева, Получение и исследование свойств полифосфорной кислоты, Кандид. диссерт., МХТИ им. Менделеева, 1966 г.
31. W. C. Scott, G. G. Patterson, H. W. Elder, Ind. Eng. Chem., **53**, 713 (1961).
32. A. Boulle, C. Morin, C. r., **245**, 1928 (1957).
33. D. C. Young, C. B. Scott, Chem. Eng. Progr., **59**, № 12, 80 (1963).
34. J. H. Walthall, M. M. Striplin, Ind. Eng. Chem., **33**, 910 (1941).
35. M. M. Striplin, Там же, **33**, 995 (1941).
36. D. McKnight, M. M. Striplin, Agric. Chem., **13**, 833 (1958).
37. M. M. Striplin, Chem. Eng., **68**, 19, 160—162 (1961).
38. Chem. Eng., **69**, № 20, 58 (1962).
39. Н. Н. Постников, М. Г. Френкель, Б. И. Леви, П. Ф. Степанов, А. А. Бродский, Авт. свид. СССР 192183 (1965); Бюлл. изобр., **1967**, № 5, 33.
40. Tao-ho Huang, Ind. Eng. Chem., **53**, 31 (1961).
41. I. Moldovan, Man Marinela, Rev. Chim. (RPR), **14**, 437 (1963).
42. C. W. Dawies, C. B. Monk, J. Chem. Soc., **1949**, 413.
43. O. Samuelson, Svensk. kem. Tidskr., **61**, 76 (1949).
44. R. Klement, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **260**, 267 (1949).
45. J. R. Van Wazer, K. A. Holst, J. Am. Chem. Soc., **72**, 640 (1950).
46. E. Thilo, K. H. Rattay, J. prakt. Chem., [4], **1**, 14 (1954).
47. R. Klement, J. Schmid, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **290**, 112 (1957).
48. T. Graham, Ann. Physik, **32**, 33 (1834).
49. T. Fleitmann, W. Henneberg, Lieb. Ann., **65**, 30, 387 (1845).
50. G. Tamman, J. prakt. Chem., **45**, 417 (1892).
51. J. R. van Wazer, E. J. Griffith, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6140 (1955).
52. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, Там же, **77**, 4945 (1955).
53. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, Там же, **78**, 5715 (1956).
54. C. F. Callis, J. R. Van Wazer, J. N. Shoolery, W. A. Anderson, Там же, **79**, 2719—2726 (1957).
55. C. Romers, J. A. A. Ketelaar, C. H. Mac Gillavry, Acta Cryst., **4**, 114 (1951).
56. E. Thilo, H. Grunze, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **281**, 263—283 (1955).
57. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 583 (1963).
58. S. Ueda, Там же, **66**, 591 (1963).
59. F. Kašparek, Acta univ. polack. olomuc. **9**, 217 (1962).
60. С. И. Вольфович, Л. В. Кубасова, Авт. свид. СССР, 164617 (5.7.1964).
61. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **72**, 1474 (1969).
62. R. Klement, R. Popp, Naturwiss., **44**, 327 (1957).
63. E. Kobayashi, Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, **58**, 397 (1963).
64. R. V. Coates, G. D. Woodard, J. Chem. Soc., **1964**, 1780.

65. D. Corbridge, E. Lowe, J. Chem. Soc., 1954, 493.
66. A. W. Frazier, J. P. Smith, J. R. Lehr, J. Agric. Food Chem., 13, 316 (1965).
67. F. Farr, J. Fleming, J. Chem. Data, 10, 20 (1965).
68. A. Norbert, M. J. Joucla, C. r. 268, 243 (1969).
69. Y. Arai, S. Nagai, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 69, 2077 (1969).
70. F. Kašpárek, Montash. Chem., 92, 1023 (1961); 93, 822 (1962).
71. J. D. Farr, J. D. Fleming, J. D. Hatfield, J. Chem. Eng. Data, 12, 141 (1967).
72. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, 85, 481 (1964).
73. H. Grunze, E. Thilo, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 281, 284 (1955).
74. C. Matignon, M. Dode, Bull. soc. chim. France, 5, 1114 (1934).
75. С. И. Вольфович, А. И. Чеховских, ЖПХ, 39, 249 (1966).
76. А. И. Чеховских, Фосфаты мочевины Канд. диссерт., Химфак МГУ, 1966.
77. S. Ueda, K. Oyama, K. Koma, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 586 (1963).
78. E. Kobayashi, Там же, 69, 2065 (1966).
79. E. Kobayashi, Rept. Gout. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, 63, 263 (1968).
80. E. Steger, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 294, 146 (1958).
81. U. Shima, K. Hamamoto, S. Utsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1386 (1960).
82. О. Р. Норчева, С. И. Вольфович, Л. В. Кубасова, Е. М. Попова, ЖПХ, 43, 000 (1970).
83. J. G. Getsinger, J. Agric. Chem., 15, № 10, 39 (1960).
84. J. G. Getsinger, M. R. Siegel, H. C. Mann, J. Agric. Food Chem., 10, 341 (1962).
85. L. B. Nelson, Agric. Chem., 21, 20, 96 (1966).
86. Л. В. Кубасова, ЖПХ, 37, 955 (1964).
87. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 71, 807 (1968).
88. Chem. Process, 9, № 3, 8—9 (1963).
89. T. P. Hignett, J. G. Getsinger, Ам. пат. 3171733 (2.03. 1965).
90. А. А. Ионасс, Т. Я. Мысина, Л. А. Бобкова, М. Н. Кузнецова, Тр. НИУИФ, вып. 1 (209), 141 (1968).
91. Chem. and Eng. News, 43, № 39, 63 (1965).
92. Э. В. Брицке, А. П. Дунаев, ЖПХ, 2, 162 (1928).
93. L. Haggis, C. B. Wooster, J. Am. Chem. Soc., 51, 2121 (1929).
94. A. Sanfourche, A. Hergnette, M. Fau, Bull. Soc. Chim. France, 47, 273 (1930).
95. С. И. Вольфович, Изв. АН СССР, ОХН, 767 (1957).
96. M. Becke-Goehring, J. Sambeth, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 297, 287 (1958).
97. J. M. Stinson, M. M. Striplin, мл., N. A. Brown, L. F. Seatz, J. Agric. Food. Chem., 4, 248 (1956).
98. П. С. Бозаджiev, С. И. Вольфович, А. И. Чеховских, ЖПХ, 40, 895 (1967).
99. С. И. Вольфович, Т. И. Соколова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 661.
100. Японск. пат. 15603 (14.3.1960); РЖХим., 4 (1966).
101. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 64, 117, 955 (1961).
102. E. Kobayashi, Rept. Gov. Chem. Indust. Res. Inst. (Tokyo), 58, 315 (1963).
103. E. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, 83, 136 (1962).
104. A. V. Slack, J. M. Potts, A. B. Shaffer, J. Agric. Food Chem., 13, 165 (1965).
105. D. C. Young, Ам. пат. 3044851 (17.07.1962).
106. J. A. Wilbanks, M. C. Nason, W. C. Scott, J. Agric. Food Chem., 9, 174 (1961).
107. Commercial Fert. and Plant Food Industry, 97, № 2, 28 (1958).
108. Oil, Paint and Drug Report, 182, № 2, 4 (1963).
109. Л. В. Кубасова, Дегидратированные фосфаты аммония, Канд. диссерт., МГУ, Химфак, 1964 г.
110. Л. В. Кубасова, В сб. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей, «Наука», М., 1966, стр. 151.
111. J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 72, 644 (1950).
112. С. И. Вольфович, М. В. Лыков, А. С. Черепанова, ЖПХ, 39, 3 (1966).
113. Р. Г. Азизев, Физико-химическое исследование термической диссоциации фосфатов кальция, Кандид. диссерт. МГУ, Химфак, 1967 г.