

**КАБІНЕТ МІНІСТРІВ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

**ПРИРОДА, ОДЕРЖАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ СКЛАДНИХ
ФОСФАТІВ З РЕГУЛЬОВАНИМ ВМІСТОМ КАТІОНІВ
d-МЕТАЛІВ І МОНОФОСФАТНИХ ТА
ДИФОСФАТНИХ АНІОНІВ**

Науково-методичні рекомендації



Київ – 2011

УДК 541.486:546.185:542.464:546.1'47'56'73'74

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО І ВНЕСЕНО

Кафедрою біонеорганічної і аналітичної хімії та якості води Національного університету біоресурсів і природокористування України

2 СХВАЛЕНО І ВВЕДЕНО В ДІЮ вченою радою Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол № 5 від 21 грудня 2011 р.)

3 РОЗРОБНИКИ: В. Копілевич, д. хім. н., професор (керівник розробки); Л. Войтенко, к. хім. н., доцент; Д. Савченко, к. хім. н., в. о. доцента; Н. Прокопчук, к. хім. н., ст. викладач; І. Жилияк, к. хім. н., доцент; Л. Абарбарчук, к. хім. н., доцент; Т. Панчук, к. хім. н., доцент

4 РЕЦЕНЗЕНТИ:

Завідувач кафедри неорганічної хімії Національного університету імені Тараса Шевченка, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор Слободяник М. С.;

Завідувач кафедри загальної хімії Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор хімічних наук, професор Антрапцева Н. М.

Рекомендації розроблено на основі результатів досліджень за науково-дослідною роботою «Одержати нові гетерометальні та змішано-аніонні складні фосфати мікроелементів з регульованим складом та цінними технічними або агрономічними властивостями» (№ держреєстрації 0109U003218). Робота присвячена обґрунтуванню теоретичних і практичних питань формування технічних фосфатних матеріалів заданого складу і структури, які виявляють властивості люмінофорів, пігментів, каталізаторів, мікродобрив, преміксів, шляхом термолізу акваамінофосфатів перехідних металів.

Підписано до друку 20.12.2011 р. Формат 60x80 1/16

Ум. друк. арк. 8,5 Обл. друк. арк. 7,5

Наклад 50 пр. Зам. №

ТОВ «АКВАМАРИН ЕКСКЛЮЗИВ»

За додатковою інформацією звертатись на кафедру аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води НУБіП України, тел./факс (044) 5278050.

ЗМІСТ

1.1 Попит на фосфатні матеріали	5
1.2 Структура фосфатів та їх властивості	7
1.3 Основні типи фосфатів за складом та будовою	10
1.4 Основні типи фосфатів за властивостями	14
1.5 Приклади сучасних високотехнологічних матеріалів на основі фосфатних композицій	25
1.5.1 Зневоднені фосфати - тверді йонні провідники.....	25
1.5.2 Фосфатні зневоднені системи у якості термоіндикаторів та пігментів.....	28
1.5.3 Каталітичні властивості фосфатів	31
1.5.4 Структура та властивості фосфатів як люмінофорів.....	33
2 АМІНОФОСФАТИ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК НОВИЙ СТРУКТУРНИЙ ТИП СКЛАДНИХ ФОСФАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ	36
2.1 Загальні положення.....	36
2.1.1 Синтез аквааміноортофосфатів	38
2.1.2 Синтез гідратованих аміачних дифосфатів d-металів.....	43
2.1.3 Гетерометальні акваамінофосфати.....	51
2.2 Хімічна природа акваамінофосфатів.....	61
3 ТЕРМІЧНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ФОСФАТІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	65
3.1 Особливості термічних перетворень фосфатів	65
3.2 Одержання індивідуальних дифосфатів	66
3.3 Одержання індивідуальних оксифосфатів.....	69
3.4 Термічні перетворення гетерометальних акваамінофосфатів....	71
3.4.1 Подвійні аміачні монофосфати нікелю(II)-цинку	71
3.4.2 Подвійні аміачні монофосфати цинку-кадмію	76
3.4.3 Подвійні аміачні монофосфати цинку-міді(II).....	79
3.4.4 Подвійні дифосфати аквааміноцинку-кадмію	82
3.4.5 Потрійний дифосфат аквааміноміді(II)-цинку-кадмію	84
3.4.6 Змішаноаніонний моно-дифосфат акваамінокадмію	87
3.4.7 Змішаноаніонний моно-дифосфат аквааміноміді(II)	88
3.4.8 Аквааміномонодифосфат кадмію-нікелю(II).....	90
4 ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	94
4.1 Використання акваамінофосфатів міді(II)-цинку як нових мікроелементних композицій при вирощуванні кукурудзи	94
4.2 Люмінесцентні властивості подвійних фосфатів.....	96
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	98
СПИСОК ПОСИЛАНЬ	100
ДОДАТКИ.....	103

ВСТУП

Ефективність виробництва визначається рівнем технологічного розвитку країни. В основі економіки України – галузі так званого третього технологічного укладу - металургія, добування вугілля, промислова хімія, важке та електротехнічне машинобудування, що дає приріст ВВП до 3% в рік. В той час як четвертий технологічний уклад (виробництво двигунів, продуктів нафтохімії, радіоелектроніки, засобів автоматизації, атомних реакторів, синтетичних матеріалів з програмованими властивостями) може давати ВВП до 20% на рік, а п'ятий технологічний уклад (високі інноваційні технології) – до 50% та більше. Таким чином, для суттєвого збільшення продуктивності, а, отже, темпів росту ВВП потрібна масштабна модернізація тих галузей виробництва, які стимулюють поступальний рух промисловості, а також розвиток нових перспективних напрямів – зокрема, створення нових високоефективних технологічних матеріалів.

Цю тезу достатньо переконливо доводить вивчення питання динаміки та напрямків досліджень сучасної хімії фосфатів, яка відійшла у більшості від класичних досліджень агрохімічного напрямку і переорієнтовується на вимоги нових інноваційних областей створення нових технологічних матеріалів з використанням, зокрема, нанотехнологій, термічного синтезу, математичного моделювання та програмування властивостей складних матеріалів.

Аналіз літератури вказує, що найбільш цінні електрофізичні властивості технічних матеріалів виявляють складні гетерометальні моно- і поліфосфати [1]. Однак, існують труднощі щодо формування структури сполук, що містять одночасно два або більше катіонів, шляхом співосадження або сплавлення. У кращому випадку вдається одержувати подвійні фосфати – тверді розчини з обмеженим інтервалом заміщення одного металу на інший [2], тоді як їх цінні властивості можуть виявлятися якраз за межами цього інтервалу. Тому в хімії фосфатних матеріалів залишається актуальним питання синтезу фосфатів регульованого катіонного і аніонного складу.

Реакції дегідратації фосфатів – важливий ланцюг окремих стадій технології хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [3-5]. Тому знання закономірностей цих процесів є важливим для визначення температурних інтервалів застосування певних сполук та надання окремим формам індивідуальних фосфатів таких специфічних особливостей, як забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо, на що і спрямована ця розробка.

1 ФОСФАТНІ МАТЕРІАЛИ В СУЧАСНІЙ ТЕХНІЦІ ТА ТЕХНОЛОГІЇ

1.1 Попит на фосфатні матеріали

Історія вивчення фосфору та його сполук фосфатів налічує багато століть. У XII ст. про фосфор згадував арабський алхімік Ахад Бехіль, а в Європі його було одержано у 1669 р. алхіміком Х. Брандтом. Цікаво, що подекуди старовинні способи одержання сполук фосфору використовуються й донині, як, наприклад, одержання фосфорної кислоти при розчиненні у воді продуктів згорання фосфору, описане в кінці XVII ст. Р. Бойлем. Біля 1770 р. фосфор було визнано основним компонентом кісток та зубів. У 1840 р. Ю. Лібіх довів ефективність використання суперфосфату кальцію для живлення рослин.

Довгий час фосфати вважались дуже складними хімічними матеріалами, застосування яких обмежувалось лише неорганічними реагентами і мінеральними добривами, а тому їх поширення в якості технічних матеріалів значною мірою залежало від наукових досліджень у галузі матеріалознавства. Лише з кінця XIX та протягом XX ст. дослідження фосфору та його сполук набули масштабного фундаментального характеру [6-14] і перелік фосфорних сполук та способів їх використання виріс настільки, що виникла специфічна галузь фосфорної промисловості, де частка виробництва лише елементного фосфору складала біля 1 млн. т. на рік (США, Німеччина, Нідерланди, Канада) та біля 0,5 млн. т. у країнах СНД.

Порівняльні дані розподілу фосфору за галузями застосування у бувшому СРСР та США наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Структура розподілу фосфору за напрямками застосування

Ринки збуту	Частка від загальної кількості виробленого фосфору, %	
	США	СРСР
Кислотні ринки збуту		
Сільське господарство	4,5	48,8
Компоненти і обробка води	35,7	30
Харчові продукти, напої, зубні препарати	13,4	1
Пряма кислотна обробка металевих поверхонь	12,3	2,4
Вогнегасіння		
Експорт кислот	3,3	Дані відсутні
Некислотні ринки збуту	12,3	0,2
	22,2	12,8

У 1970 р. Каназава [3] запропонував заснувати науку про фосфати, конкретизувавши її форму у вигляді широкої області

фосфоровмісних неорганічних матеріалів, таких як фосфати металів, фосфіди, аморфні фосфатні матеріали тощо.

Світова потреба у сполуках фосфору, в основному, звичайно, фосфорних добривах постійно зростає. Щорічний ріст оцінюють в середньому у 2-3%. Світове виробництво фосфатних концентратів у 2007 р. зросло до 172.1 млн. т, при тому, що частка Китаю досягла 1/3 загального світового виробництва. Міжнародна торгівля фосфатними концентратами в 2007 р. збільшилася на 6% у порівнянні з попереднім роком і, в основному, поставки здійснювалися з держав Європи, Північної та Латинської Америки.

Експерти британського консалтингового агентства Merchant Research & Consulting Ltd. Вважають, що до 2015 р. країни, що розвиваються, будуть здійснювати основний вплив на ситуацію на ринку фосфатів. У Китаї, Індії, Бразилії, Мексиці, Індонезії, Аргентині споживання фосфатних добрив зараз зростає швидкими темпами, так як перед ними стоїть задача досягнення продовольчої безпеки в умовах швидко зростаючого населення. Є прогнози, що подібні тенденції стережуться як мінімум до 2015 р., тому попит на фосфати буде визначати ситуацію на ринку фосфатів, підвищуючи його на 3-5% щорічно.

В той же час у європейських країнах, країнах СНД, Японії та США спостерігається зменшення споживання фосфатних добрив. У деяких країнах це пов'язано з прагненням підвищити «екологічність» сільськогосподарського виробництва, а в інших – з економічними причинами.

В цілому, ринок кормових фосфатів у світі оцінюється в 4 млн. т. Виробництво кормових фосфатів відносно концентроване. В США у трьох виробників (а на сьогодні, скоріше за все, всього двох після завершення поглинання Cargill та ІМС) зосереджено 68% потужностей, в Японії тільки один виробник має більше ніж 70% потужностей.

Найбільшими у світі переробниками фосфатної сировини та виробниками кормових фосфатів являються США та Китай. Причому у Китаї темпи зростання найвищі, і він є конкурентом для всіх інших поставників. Експорт з Китаю відмічений низьким рівнем цін, що суттєво впливає і на рівень цін ц світі в цілому.

В цілому структура споживання сполук фосфору орієнтована все ж на сільськогосподарське споживання (рис. 1). Але вузькоспеціалізовані області технологічних фосфатних матеріалів і не можуть бути масовими, так як їх споживачі зацікавлені не в масовості, а в специфічних технологічних властивостях фосфатних композицій.

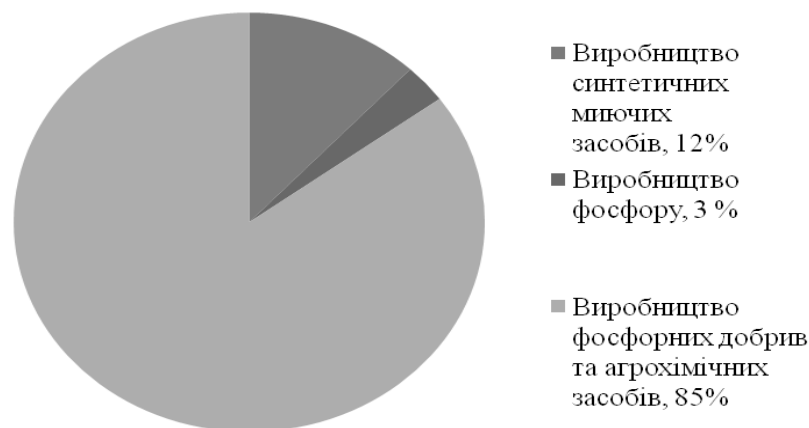


Рисунок 1 – Структура споживання фосфатів на світовому ринку (Джерело: на основі даних United Nations Statistics Division, IFA)

1.2 Структура фосфатів та їх властивості

Неорганічні фосфати можна визначити як солі кисневих кислот фосфору, який має степінь окиснення +5, тобто, як сполуки з аніонами, де кожен атом фосфору оточений чотирма атомами кисню, розміщеними в кутах тетраедру. Атоми кисню можуть належати одночасно двом чи трьом тетраедрам, внаслідок чого можуть утворюватися ланцюги, кільця або розгалужені фосфатні ланцюги (рис. 2, 3).

При цьому міняється склад та структура фосфатів, що в свою чергу впливає на їх фізичні та хімічні властивості. Так, наприклад, за даними наведеними в монографії [10], парамагнітна сприйнятливість фосфатів кобальту у два рази вища, ніж у фосфатів нікелю, хоч вони і є ізоструктурними сполуками:

	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
$\chi \cdot 10^6$	39,9	19,8	56,1	30,4	62,7	29,6.

Одночасно прослідковується не лише вплив катіону на величину питомої парамагнітної сприйнятливості χ однотипних сполук кобальту і нікелю, а й її зниження в ряду: монофосфати < дифосфати < тетрациклофосфати.

В літературі з хімії і технології сполук фосфору практично відсутня стратегія їх порівняльної оцінки за показниками: склад (будова) фосфатів – їх фізичні (технічні) властивості. Найбільш повно такі дані наведено в монографії Каназави [3].

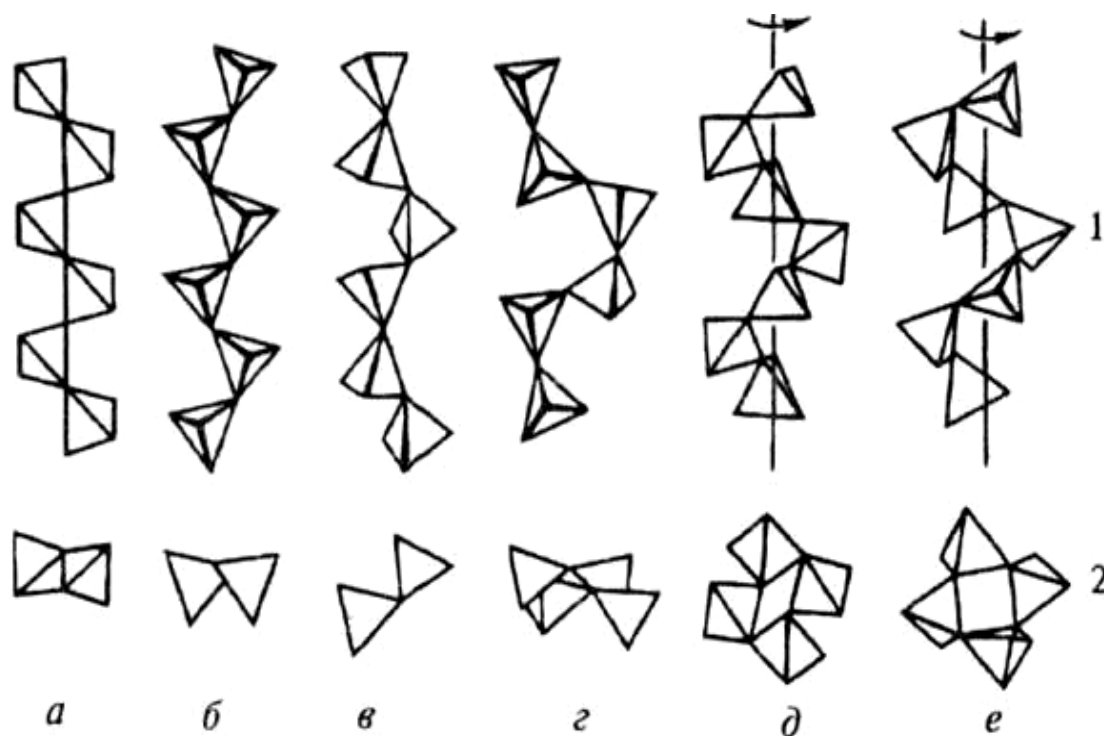


Рисунок 2 – Типи ланцюжків високомолекулярних кристалічних фосфатів у проекціях перпендикулярно (1) та паралельно осі ланцюжків: *a* – поліфосфат Rb; *б* – поліфосфати Li та K; *в* – Na та високотемпературна сіль Мадрела; *г* – поліфосфати Pb та Ca; *д* – срібна та натрієва солі Курроля-А; *е* – натрієва сіль Курроля-В [8].

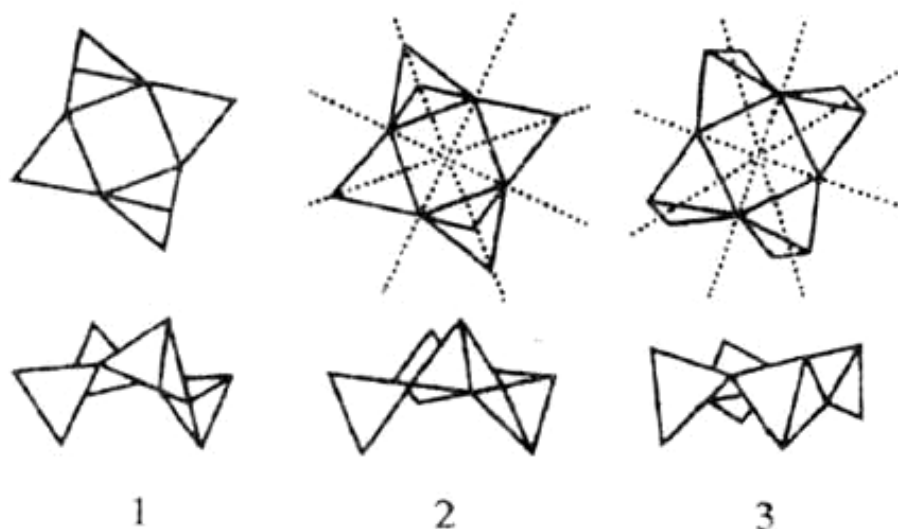


Рисунок 3 – Конфігурація тетрациклофосфатного кільця: 1 – $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$; 2 – $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; 3 – $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [8].

Зокрема, в цій роботі наведено дані, що Американське Керамічне Товариство класифікувало біля 1000 посилань на фосфатно-керамічні матеріали за 1918-1973 рр. наступним чином:

Скло	-	56%	Металокерамічні системи	-	6%
Фаянсові вироби	-	13%	Абразиви	-	1%
Вогнетривкі матеріали	-	12%	Інші види	-	5%
Цемент, вапно, гіпс	-	7%			

Продовжуючи такий аналіз літератури за 1974-1987 рр. (874 джерела), Каназава вказав на швидке збільшення публікацій з фосфатної кераміки, скла та інших технічних матеріалів (окрім досліджень мінералів, добрив):

	Кристалічні матеріали*	Скло	Загальна кількість
Фундаментальні принципи	11,8%	36,2%	48%
Матеріали:			
Сировина	2,2%	0,2%	2,4%
Синтез і приготування	11,3%	7,9%	19,2%
Будівельні матеріали	3,5%	0,5%	4,0%
Біоматеріали	2,8%	0,4%	3,2%
Функціональна кераміка	3,8%	16,7%	20,5%
Інші матеріали	1,5%	1,2%	2,7%

Однак і в цьому випадку говорити про хімічний склад та будову фосфатів як факторів, що зумовлюють корисні технічні властивості матеріалів, можна лише за ознаками їх кристалічності або склоподібності.

Найбільш повний аналіз впливу будови фосфатів на їх фізико-хімічні та технічні властивості виконано на прикладі триполіфосфатів [11], де цитується 3220 джерел літератури. Зокрема, вказано, що окрім поділу фосфатів за структурною ознакою, є і інші схеми класифікації, в основу яких покладено певні властивості фосфатів або їх практична значимість. Так, вважалось раціональним і зручним ділення фосфатів натрію на кристалічні і склоподібні. Крім здатності до кристалізації, враховується і структурний принцип: перші в свою чергу розділяються на лінійні і циклічні, а серед других розрізняють скло складу $2 > (M:P) \geq 1$ (містить фосфатні ланцюги і кільця) та скло ультрафосфатного складу $(M:P) < 1$, де фосфати мають точки розгалуження. Практично область склоподібного стану обмежена величиною $M:P=1,7$, а відрізок між $M:P=1,7$ і дифосфатом вже не дозволяє одержувати прозоре скло (рис. 2, 3).

Аналіз літератури [6-14] свідчить про характерну особливість фосфатів в залежності від будови та способів одержання утворювати кристалічні або склоподібні сполуки. При цьому часто з

поліфосфатами пов'язують такі важливі технічні властивості матеріалів як секвеструюча здатність, диспергуюча дія, каталітична активність тощо.

Фосфати різного типу, відрізняючись між собою за складом (наприклад, за співвідношенням $M^{II}:P$), повинні відрізнятися і за структурою, що часто є першопричиною змін їх властивостей. В Додатку 1 наведено кристалографічні дані фосфатів, узагальнені на основі літератури [2, 3, 9-14] та інших джерел.

1.3 Основні типи фосфатів за складом та будовою

В спеціальній літературі часто можна зустріти багато неясних або суперечливих даних і характеристик різних фосфатів, а деякі сполуки внаслідок недостатньої інформації та неточної термінології неможливо порівняти або співставити. Часто назва сполуки не відображає її хімічну формулу чи бруто-склад. Тому в цій роботі в основу систематизації фосфатів покладено Номенклатурні правила IUPAC з хімії та терміни узгоджені на міжнародних фосфатних конференціях.

Відповідно до цього гомологічний ряд фосфорних кислот наступний:

<i>Монофосфорна кислота</i> H_3PO_4 (раніше ортофосфорна)	- солі <i>монофосфати</i> (раніше ортофосфати)
<i>Дифосфорна кислота</i> $H_4P_2O_7$ (раніше пірофосфорна)	- солі <i>дифосфати</i>
<i>Трифосфорна кислота</i> $H_5P_3O_{10}$	- солі <i>триполіфосфати</i>
<i>Поліфосфорні кислоти</i> $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$	- солі <i>поліфосфати</i>
<i>Трициклофосфорна кислота</i> $H_3P_3O_9$ (раніше триметафосфорна кислота)	- солі <i>трициклофосфати</i>
<i>Тетрациклофосфорна кислота</i> $H_4P_4O_{12}$ (раніше тетраметафосфорна кислота)	- солі <i>тетрациклофосфати</i>
<i>Циклофосфорні кислоти</i> $(HPO_3)_n$ (раніше метафосфорні кислоти)	- солі <i>циклофосфати</i>

Враховуючи, що монофосфорна кислота є триосновною, а поліфосфорні кислоти можуть мати основність 4 і більше, то вони можуть утворювати декілька рядів солей по мірі заміщення йону водню в молекулі кислоти:

<i>кислі фосфати (однозаміщені, двозаміщені і т. д.)</i>	- $M^{II}(H_2PO_4)_2$; $M^{II}HPO_4$; $M^{II}(H_3P_2O_7)_2$; $M^{II}H_2P_2O_7$; $M^{II}_3(HP_2O_7)_2$; $M^{II}_2HP_3O_{10}$;
<i>середні фосфати</i>	- $M^{II}_3(PO_4)_2$; $M^{II}_2P_2O_7$; $M^{II}_5(P_3O_{10})_2$; $M^{II}_2P_4O_{12}$; $M^{II}_3(P_3O_9)_2$;

основні фосфати - $M_2^{II}PO_4(OH)$; $M_5^{II}(PO_4)_2(OH)_4$;
 $M_{10}^{II}(PO_4)_6(OH)_2$.

За складом катіонів солі фосфорних кислот можна розглядати як типові бінарні сполуки (один катіон і один аніон), а також різнокатіонні солі (подвійні, потрійні) та різноаніонні солі (змішані). Серед різнокатіонних фосфатів найбільш поширені:

подвійні фосфати одно- і - $M^I M^{II} PO_4$; $M_2^I M^{II} P_2 O_7$; $M_3^I M^{II} P_3 O_{10}$;

полівалентних катіонів $M^I M_2^{II} P_3 O_{10}$; $M^I M^{II} P_3 O_9$; $M_4^I M^{II} (P_3 O_9)_2$;
 $M_4^I M_4^{II} (P_4 O_{12})_3$

подвійні фосфати

полівалентних катіонів - $M_x^{II} M_{3-x}^{II} (PO_4)_2$; $M_x^{II} M_{2-x}^{II} P_2 O_7$;
 $M^{II} M^{II} P_4 O_{12}$;

потрійні фосфати - $M_x^{II} M_y^{II} M_{3-x-y}^{II} (PO_4)_2$; $M_x^{II} M_y^{II} M_{2-x-y}^{II} P_2 O_7$;

полівалентних катіонів $M^{II} M^{III} M^{IV} (PO_4)_3$

Із різноаніонних фосфатів відомі солі, що містять одночасно йони різних фосфорних кислот у різному співвідношенні або такі, які крім фосфатного аніону містять аніони інших кисневих чи безкисневих кислот:

змішані солі моно- і

дифосфорної кислот - $M_2^I M_4^{II} (PO_4)_2 (P_2 O_7)$;

змішані солі

поліфосфорних кислот - $M_{n+2/2}^{II} P_n O_{3n+1}$;

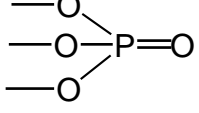
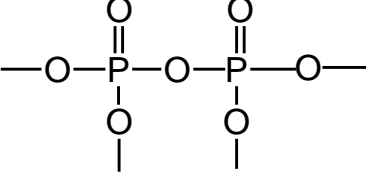
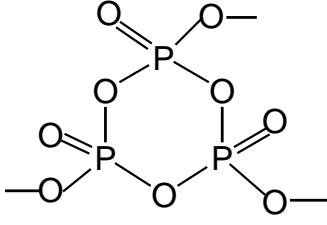
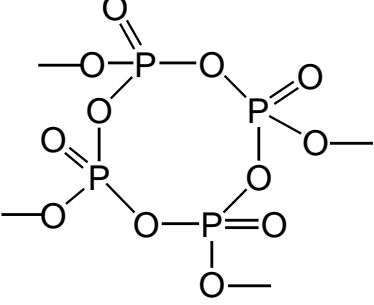
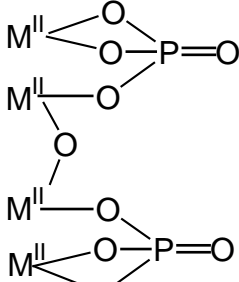
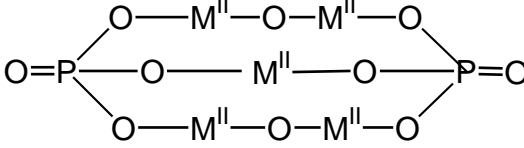
змішані солі кислот

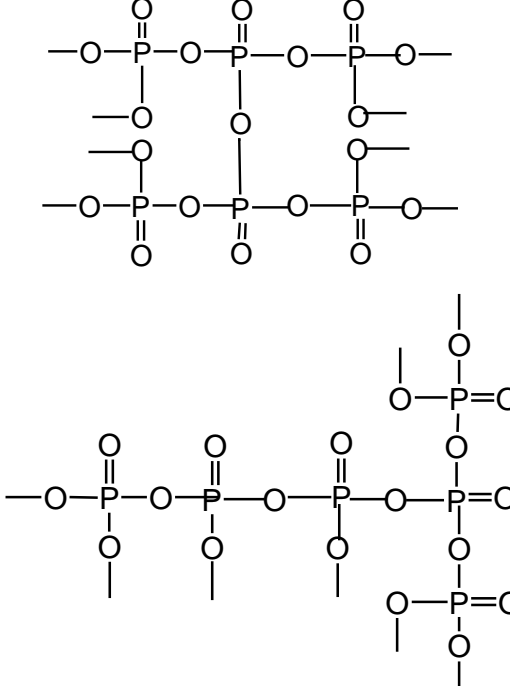
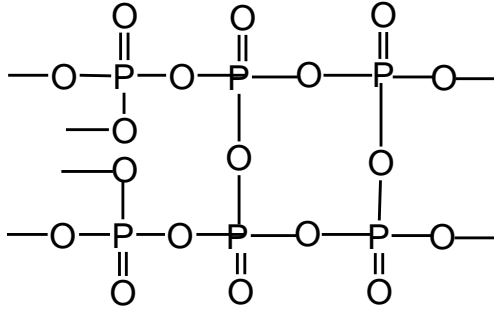
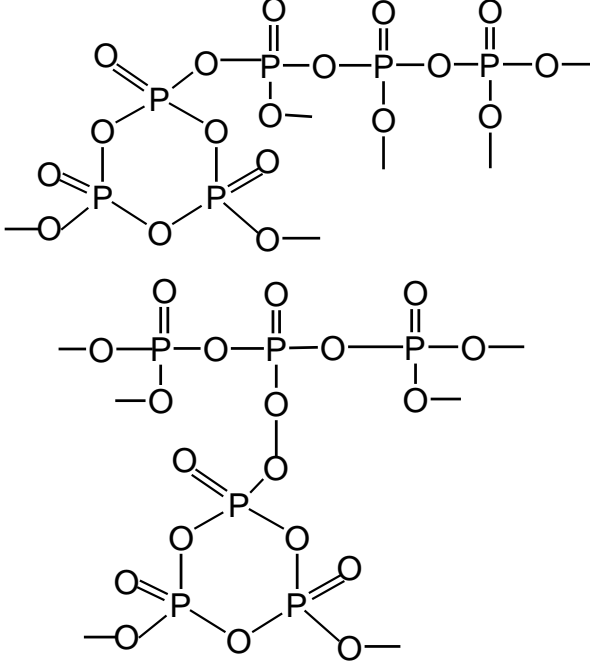
різного типу - $Ca_{10}(PO_4)_6 F_2$; $Ca_2 H(PO_4)(SO_4) \cdot 4H_2O$.

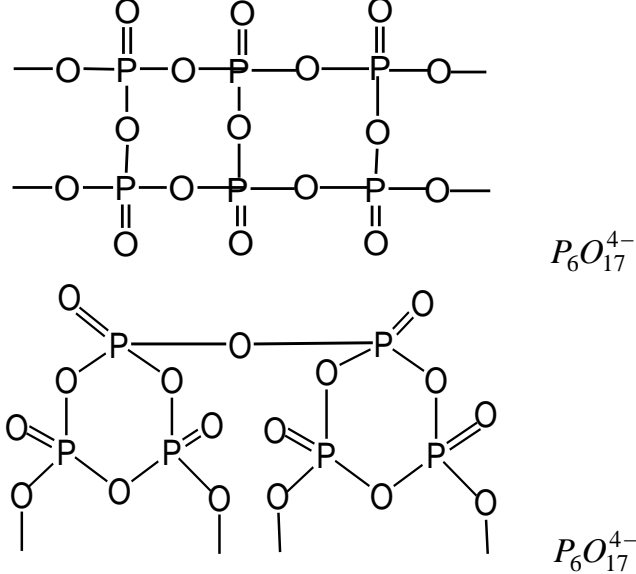
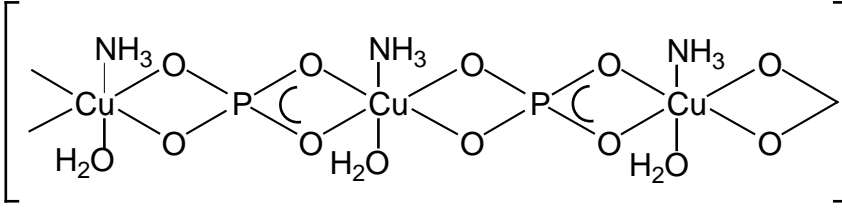
Крім того відомі *оксифосфати*, для яких $M^{II}O : P_2O_5 = 10:3, 4:1, 5:1, 8:1$. Їх склад відображають формулами: $M_{10}^{II}O(PO_4)_6$;
 $M_4^{II}P_2O_9$ або $M_4^{II}O(PO_4)_2$; $M_5^{II}O_2(PO_4)_2$; $M_8^{II}P_2O_{13}$ або $M_8^{II}O_5(PO_4)_2$.

Крім розглянутих вище сполук фосфатів лінійної і циклічної будови можлива комбінація цих двох видів структур і існування фосфатів з умовною назвою “*комірчасті фосфати*”, серед яких розрізняють *ізополіфосфати*, *ізоциклофосфати* та *ультрафосфати*. Уявлення про особливості будови таких сполук у порівнянні з моно-, полі- та циклофосфатами дають їх структурно-графічні формули, наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Структурно-графічні формули різних типів фосфатів

Типи фосфатів	Структурно-графічна формула фосфатного аніону
1	2
Монофосфати	 PO_4^{3-}
Поліфосфати	 $P_2O_7^{4-}$
Циклофосфати	 $P_3O_9^{3-}$  $P_4O_{12}^{4-}$
Оксифосфати	 $M_4^{II}O(PO_4)_2$  $M_5^{II}O_2(PO_4)_2$

1	2
<p>Комірчасті фосфати: <i>ізополіфосфати</i></p>	 <p>$P_6O_{19}^{8-}$</p> <p>$P_6O_{19}^{8-}$</p>
<p><i>Ізомета-фосфати</i></p>	 <p>$P_6O_{18}^{6-}$</p>
<p><i>Ізомета-фосфати</i></p>	 <p>$P_6O_{18}^{6-}$</p> <p>$P_6O_{18}^{6-}$</p>

1	2
Ультра-фосфати	
Фосфати комплексним катіоном	<p data-bbox="470 907 494 940">3</p>  <p data-bbox="758 1153 1133 1198">$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{PO}_4)_2$</p>

1.4 Основні типи фосфатів за властивостями

Щодо загальних властивостей різних груп фосфатів, то висновки різних вчених, зроблені у різні часи, практично повністю співпадають [3,6, 7, 11]:

1. Фосфати дво- і полівалентних металів в більшості випадків є малорозчинними речовинами;
2. Більшість фосфатів добре розчиняються в мінеральних кислотах та оцтовій кислоті;
3. Фосфати відносяться до легкоплавких речовин з відносно низькою температурою плавлення;
4. При високих температурах фосфати розкладаються з виділенням P_4O_{10} ;
5. Більшість фосфатів мають спорідненість до води;
6. Багато фосфатів гідролізуються водою;
7. Фосфати схильні до утворення ланцюгових чи циклічних полімерів;
8. Йонна структура P-O є анізотропною;

9. Фосфатні кислоти і солі можуть диспропорціонувати та піддаватися деструкції;

10. Багато фосфатів пов'язано з біологічними матеріалами або виявляють біологічну активність.

У фундаментальній роботі Д. Корбріджа [7] вказано, що енергія зв'язку між Si, P, S та O змінюється у такому порядку: (S-O) > (P-O) > (Si-O). Таким чином, зв'язок P-O виявляється проміжним між зв'язками Si-O та S-O, з чого Каназава [3] робить висновок про те, що сульфат подібний до хімічного реактиву, силікат – до мінералу, а фосфат – проміжний між ними і тому виявляє подвійні властивості. Це і може зумовлювати цінні властивості фосфатів як технічних матеріалів.

Діапазон галузей практичного застосування фосфатних матеріалів надзвичайно широкий [1-3,7,15] – від промислових і технічних продуктів до виробів повсякденного вжитку. Тому класифікація різних типів фосфатів лише за принципом їх відомого використання не може бути повною і об'єктивною. Для рішення цієї проблеми Каназава [3] запропонував розділяти фосфатні матеріали за ознаками їх фізичних і хімічних властивостей, які можуть бути згруповані наступним чином:

- I. Використання структурних характеристик фосфатів (табл. 3);
- II. Використання різних фізичних властивостей фосфатів (табл. 4);
- III. Використання поверхневих і порошкових властивостей (табл. 5);
- IV. Використання хімічної стабільності і довговічності фосфатів (табл. 6);
- V. Використання хімічної взаємодії та гібридизації фосфатів з іншими матеріалами чи продуктами (табл. 7).

Таблиця 3 – Використання структурних характеристик фосфатних матеріалів

Структура	Характеристики матеріалу	Застосування	Склад
1	2	3	4
Стабільна решітка кристалічної структури	Стабільна структура (зміна складу) Стабільна структура (стабільний емісійний спектр) Стабільна структура (термостабільність) Псевдооднорозмірна колонка	Каталізатор (на кислотній основі) Люмінофори Сенсор вологості Провідник протонів	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ (X – галоген) $\gamma\text{-Zn}_{2,91}\text{Mn}_{0,09}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$; CdHPO_4 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

1	2	3	4
	Канал у просторовій структурі Твердий розчин	Провідник іонів (Na^+) Неперервна зміна фізичних властивостей	Na-R-Zr-PO_4 Різний
Шарувата	Волокноподібний	Обмін йонами Провідник протонів Адсорбент Замінник азбесту	$\text{Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ca(PO}_3)_2]_n$ $[\text{CaNa(PO}_3)_3]_n$
Ланцюжкова	Орієнтоване	Високоміцний матеріал	$\text{Ca(PO}_3)_2$
Ізоморфна	Типу $\alpha\text{-SiO}_2$	П'єзоелектричний матеріал	$\alpha\text{-AlPO}_4$
Структура полігідрату	«Тверда вода» за звичайної температури		$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 4 – Використання фізичних властивостей фосфатних матеріалів

Властивості матеріалів	Вимоги до матеріалів	Застосування	Склад
1	2	3	4
Твердість, міцність	Необхідна твердість Міцність на згин Високотемпературна міцність Мікротвердість	Для зубної пасти, штучної кістки Склокераміка для зубних коронок Фосфатний зв'язок Оптичне скло	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ $\text{RO-P}_2\text{O}_5$ $\text{NaPO}_3\text{-ZnF}_2$
Теплова стабільність	Висока точка плавлення; Стабільний за високої температури Мале теплове розширення	Тугоплавкий матеріал Фосфатний зв'язок Люмінофор Сенсор вологості Тепловий антишок	RPO_4 (R – рідкоземельні елементи) Крім фосфатів лужних металів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$
Оптичні, електронні, електричні, магнітні	Прозорість	Спечене тіло з високою щільністю	Апатит
	Центр забарвлення (сірий)		$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Зручна довжина хвилі	Фотолюмінофори - синє світіння - синє світіння	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl,F})_2$: Sb, Mn $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

1	2	3	4
Оптичні, електронні, електричні, магнітні		<ul style="list-style-type: none"> - червоне світіння - червоне світіння - синє світіння - червоне світіння - зелене світіння - ультрафіолетове випромінювання - зелене світіння - червоне світіння - червоне світіння - червоне світіння - синє світіння 	$(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ $(\text{Zn}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ (Tl) $(\text{Sr}, \text{Ba})_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}$ $(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ (Tl) $(\text{La}, \text{Gd})(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$ (Tb) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$ $(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}$ $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}$ $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}$ $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ $2\text{BaO} \cdot 1,08\text{P}_2\text{O}_5:\text{Sn}$ $2\text{BaO} \cdot 1,25\text{P}_2\text{O}_5:\text{Sn}$
		Катодолюмінофори - червоне світіння	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2:\text{Mn};$ $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2:\text{Mn}$
		Рентгенолюмінофори - збудження рентгенівськими променями	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$
	Люмінесценція	Люмінофори	CaHPO_4 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaO-CaF}_2\text{-Mn}^{2+}$ $\beta\text{-ThP}_2\text{O}_7\text{-Th}_3(\text{PO}_4)_4\text{-ThO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ ZrP_2O_7 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{Mn})$ $\text{CaZnP}_2\text{O}_7(\text{Mn}, \text{Ag})$ $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2(\text{Mn}^{2+})$ $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Mn}, \text{Pb}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cd}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ $\alpha\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2:\text{Mn}; \beta\text{-}$

1	2	3	4
			$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2:\text{Mn};$ $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2;$
	Люмінесценція	Люмінофори	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2:\text{Mn}$ $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$
		Флуоресцентний матеріал	$\text{ScPO}_4:\text{Cu,Mn}$
		Фосфоресцентний матеріал	$\text{Ba}_2\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_4$
	Високі нелінійно-оптичні характеристики	Квантова електроніка	$\text{KTiOPO}_4;$ $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$
Оптичні, електронні, електричні, магнітні	Спеціальні електромагнітні характеристики	Діелектрики Фероелектрик для електронної техніки Сегнетоелектрик для сегнетопластиків Магнетоелектрик для електронної техніки Антиферромагнетик П'єзоелектричний матеріал у приладі для поверхневих акустичних хвиль Сенсор вологості з електричним опором залежним від вологості Твердий електроліт Електроліт для синтезу каучуку емульсійною полімеризацією	Апатит KH_2PO_4 $\text{Pb}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2,$ $x=0\text{б}-0,8$ $\text{NiLiPO}_4;$ $\text{Ni}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2;$ $\text{CoLiPO}_4;$ LiMnPO_4 NiKPO_4 $\alpha\text{-AlPO}_4$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ K_2HPO_4
Оптичні, електронні, електричні, магнітні	Спеціальні електромагнітні характеристики	Магнітна сприйнятливість Фероеластичні матеріали	CrPO_4 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
		Матеріал для модуляції і перетворення частот у лазерній техніці	$\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{KD}_2\text{PO}_4$

1	2	3	4
		Матеріали для лазерних кристалів Nd-лазер для	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$
Оптичні, електронні, електричні, магнітні	Склоподібний стан	оптичних комунікацій Матеріал для твердотілого лазеру Спеціальне скло Скло з радіаційними центрами	$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ $\gamma\text{-Zn}_{2,91}\text{Mn}_{0,09}(\text{PO}_4)_2$ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AgPO}_3\text{-MI (M-Na, K)}$ $\text{NaPO}_3\text{-NaF}$ $\text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{SrO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{PbF}_2 \cdot \text{AlF}_3 \cdot (\text{AlO}_{1,5})$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{MHal}$ $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Hg}_2\text{F}_2 \cdot \text{TlCl} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $2\text{BeO} \cdot 2\text{RO}(\text{R}_2\text{O}) \cdot 6\text{P}_2\text{O}_5$; $3\text{BeO} \cdot 2\text{RO}(\text{R}_2\text{O}) \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$, де R – Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba
		Скло з атермальними властивостями Скло з регульованим діапазоном пропускання Скло з зеленою або червоною люмінесценцією Скло з ефектом електропровідності Скло з ефектом пам'яті і перемикання Скло з парамагнітними властивостями Забарвлене скло	$\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{Mn}$ $(\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{CoO} - \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{CuO} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CuI}$ $55\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40-\gamma)\text{CaO} \cdot \gamma\text{CuO}$ $(\gamma=0-40 \text{ мол. \%})$ $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{Co, Ni})$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

			CaO(Fe)
--	--	--	---------

Таблиця 5 – Використання порошкових і поверхневих властивостей фосфатних матеріалів

Властивості матеріалів	Область застосування	Склад
1	2	3
Колоїдний стан	Вирощування біологічних матеріалів, біокераміка	Аморфний фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3-4,5\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ -кластери
Абразивні властивості	Зубна паста	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$; $(\text{NaPO}_3)_n$; $\text{Na}_4\text{PO}_4\text{F}$; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Na_2HPO_4 ; Na_3PO_4
Зростання площі поверхні при нагріванні	Порошкові матеріали	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Наявність ефекту пам'яті форми	Склокристалічні матеріали	Метафосфатне скло
Поглинання парів води	Сенсор вологості	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Кислотні властивості у твердому стані, основність	Каталізатор Каталізатор дегідратації, гідратації, ізомеризації	Ca-PO_4 ; BPO_4 ; $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ Кальційборофосфат Li_3PO_4 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
Адсорбція рідкої фази	Колонкова хроматографія для розділення	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -гель (сферичний)
Йонний обмін	Йонообмінник	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Скло із триполіфосфату Cr Фосфат Zr
Забарвлений	Пігмент	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

порошок		Конденсовані фосфати Со
1	2	3
Пористе тіло	Штучний біоматеріал Піноматеріал Розрихлювач охололої м'ятої глини та паст	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Фосфат багатовалентного металу $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{H}_{15}(\text{PO}_4)_8$
Поглинання F або йонів металів (Cd^{2+} , Cu^{2+})	Очистка стічних вод	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Реакція тверднення за звичайної температури	Зубний цемент В'язуча речовина Отверджувач цементів Фосфатна зв'язка для безобпальовальних керамічних матеріалів	Zn-PO_4 $\text{AlPO}_4 \cdot (\text{HCl})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ $x\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgO-Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}\text{-FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
Стабілізація суспензії	Виробництво спіненого полістиролу	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Підвищення масло-, бензо- і термостійкості гуми	Виробництво гуми для авіації	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Таблиця 6 – Використання хімічної стабільності або хімічної довговічності фосфатних матеріалів

Розчинність	Область застосування	Склад
1	2	3
Розчинність у воді	Маскуючий агент; Утворення комплексів з йонами дво- і тризарядних металів Створення лужного середовища миючого засобу (детергент)	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

	Рідкі миючі засоби	$(\text{KPO}_3)_3$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
1	2	3
	Детергент і відбілюючий засіб Відбілюючий, миючий, дезинфікуючий засіб Водорозчинні фосфорні добрива	$(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Розчинність у слабкій кислоті	Цитраторозчинні фосфатні добрива	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaNaPO_4 ; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нейтральний і кислотний розчин (розчинення)	Неконгруентна розчинність	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Слабка розчинність у воді	Очистка стічних вод Антикорозійний пігмент	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Слабка розчинність у водних розчинах солей	Адсорбент у хроматографії	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Слабка розчинність у «царській водці»		$\text{Mg}_2(\text{PO}_3)_4$; $\text{MgNa}_2(\text{PO}_3)_4$
Термостабільність	Електроізоляційний матеріал Електротехнічні компаунди Покриття для вогнетривів	$\text{BN-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}(\text{PO}_3)_n$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Mg}(\text{PO}_3)_n\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Таблиця 7 – Використання хімічної взаємодії між фосфатами і іншими матеріалами

Гібридизація	Область застосування	Склад
1	2	3
Реакція тверднення за кімнатної температури	Зубний цемент з фосфатним зв'язком	$\text{RO} + \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{MgO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Реакція утворення склоподібного стану	Оптичне скло Галофосфатні	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

при твердненні розплаву	люмінофори	
1	2	3
Біомедична спорідненість (сумісність)	Штучні кістки і зуби	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Біологічна активність	Інгібітор мікроорганізмів Вирощування - харчових дріжджів - пеніцилінових грибів	$\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4, \text{K}_2\text{HPO}_4$ K_2HPO_4
Хімічна взаємодія у розчині	Зм'якшення води Співосадження йонів	Поліфосфат Na KH_2PO_4 AlPO_4 , фосфати Cd, Mn, Pb, Mg
Обробка металевих поверхонь	Поверхнева фосфатна плівка Антикорозійний пігмент	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Обробка металевих поверхонь	Антикорозійне покриття Водостійке скловидне покриття Лакофарбове покриття Латунювання металокорду, гальванічні покриття Інгібітор корозії	$\text{Mn}(\text{Fe})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$ Поліфосфати Al K_2HPO_4 Органофосфонова кислота + ортофосфати Фосфатне скло $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$; SiPO_4 $(\text{KPO}_3)_3$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Обробка поверхні спеціальних матеріалів	Легування кремнієвих плат Оксидація алюмінієвої фольги Захист корпусів суден Протинакипна присадка	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$

Металізація електронних деталей	Електролітичне осадження Ag на поверхні	$K_4P_2O_7$; $Cu_2P_2O_7$
1	2	3
Високотемпературна реакція з іншим твердим матеріалом	Фосфатний зв'язок Збільшення каталітичної здатності	$Al-O-P-O-R$ $R-PO_4$
Силікофосфатна	Легко розчинний мінерал («фосфат Томаса») Стабільний мінерал (штучний біоматеріал) Твердий кислотний каталізатор Агент тверднення (кислотостійкий цемент) Твердий електроліт	$Ca_3(PO_4)_2-Ca_2SiO_4$ $CaO-MgO-P_2O_5-SiO_2$ $SiO_2-P_2O_5$ $Al_2O_3-P_2O_5-Na_2O-SiO_2$ Nasicon ($NaZr_2(PO_4)_3-Na_4Zr_4(SiO_4)_3$)
Складна	Складне добриво	$H_3PO_4 + NH_3 + N$ -сіль + K-сіль $(NH_4)_xK_yP_3O_{10} \cdot ZH_2O$
Добавки до кормів, премікси	Покращення харчових та смакових якостей	$CaO-Na_2O-P_2O_5$ Суміш ортофосфатів Na, Mg, Ca
Обробка продуктів харчування	Обробка м'яса для зв'язування води, сповільнення окиснення, емульгації жиру, стабілізації і наданні кольору, покращення смаку Антиоксиданти і бактерициди при консервуванні м'яса Обробка морепродуктів інжектуванням з додаванням жиру Згущення молока і	$Na_5P_3O_{10}$; $Na_4P_2O_7$ $K_4P_2O_7$ $Na_5P_3O_{10}$ Na_2HPO_4 $Na_5P_3O_{10} + Na_4P_2O_7$

	вершків	
1	2	3
Обробка продуктів харчування	Хлібопекарські продукти з закваскою хімічним способом; Розрихлювання борошна, тіста та виробів з нього Емульгація при виготовлення плавлених сирів Емульгація харчових продуктів Обробка овочів і фруктів для інгібування розвитку мікробів, стабілізації кольору, пом'якшення та зміцнення тканин; Коригування рН при виробництві пива	$\text{Na}_3\text{Al}_2\text{H}_{15}(\text{PO}_4)_8$ $\text{Na}_5\text{Al}_4\text{H}_{22}(\text{PO}_4)_{13}$ $\text{Na}_5\text{Al}_4\text{H}_{19}(\text{PO}_4)_{12} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ O $\text{Na}_2\text{Al}_3\text{H}_7(\text{PO}_4)_6$ KH_2PO_4 Na_2HPO_4 ; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ CaHPO_4

1.5 Приклади сучасних високотехнологічних матеріалів на основі фосфатних композицій

1.5.1 Зневоднені фосфати - тверді йонні провідники

Передовим напрямом сучасної хімії фосфатів є дослідження їх йонної провідності саме в неорганічних солях зокрема, в так званих композиційних мембранах [16, 17]. Прикладом таких перспективних досліджень можуть бути роботи лабораторії хімії фосфатів Інституту загальної і неорганічної хімії ім. Н.С.Курнакова РАН. Відомо, що обмеження при одержанні достатньо стабільної структури, що містить високо рухомі йони, які збільшують йонну провідність, пов'язана з тим, що за законом Кулона, рухатися у твердому тілі можуть лише частинки з низьким зарядом. Інакше вони міцно зв'язуються зі своїм найближчим оточенням і їх рухливість значно обмежується. З іншої сторони, структура буде тим більш міцною, чим більший заряд катіонів, що її формують. Саме з цієї точки зору фосфати є одними з

найбільш перспективних структур. Носієм електричного йонного струму у твердому тілі є так звані йонні дефекти, які виникають шляхом укорінення в ньому певної кількості «зайвих» катіонів або, навпаки, створення певного їх «дефіциту». Такі дефекти легко обмінюються з йонами, які знаходяться в регулярних позиціях структури, забезпечуючи транспорт заряджених йонів у структурі. Самий простий спосіб збільшення концентрації «дефектів» - заміщення одного з йонів, який формує структуру, на інші, що мають більший або менший радіус чи заряд. Таким чином, перспективним методом є одержання змішано- катіонних фосфатів та поліфосфатів, особливо аморфної структури, у яких кількість вказаних дефектів повинна значно збільшуватися у порівнянні з кристалічними монокатіонними сполуками.

В роботах [16, 17] описано реалізований варіант заміщення йонів Zr^{4+} у його протонованому фосфаті на йон ніобію з близьким радіусом та зарядом $5+$. Для того, щоб ця структура була електронейтральною, необхідно видалити з неї таку ж кількість однозарядних йонів. Якщо ж замість Nb^{5+} взяти In^{3+} , тоді навпаки, до структури слід ввести еквівалентну кількість додаткових однозарядних йонів. Таке заміщення призводить до збільшення концентрації йонних дефектів та підвищенню провідності вихідних матеріалів, на думку авторів роботи. Проблему оптимізації такого підходу до синтезу йонних твердих провідників автори вбачають саме у низькій термостабільності кислих фосфатів. Тому найбільш прийнятним з позицій термостабільності є варіант середніх фосфатів, при дегідратації яких утворюються конденсовані форми різної кристалічної форми. Тому, наприклад, дослідники у галузі створення йонних провідників особливо виділяють подвійні фосфати зі структурою NASICON. Ці сполуки мають відносно просту будову, кожен атом кисню в яких зв'язаний, наприклад, з одним атомом цирконію чи іншого полівалентного металу та одним атомом фосфору. Проте разом з тим така структура унікальна, так як в ній локалізовано безліч об'ємних пустот, які утворюють тривимірну мережу каналів, якими можуть переміщуватися йони. Крім того, незначні його зміни можуть призводити до творення нового структурного типу. Цього досягти можна, наприклад, за рахунок ізоморфного заміщення або вкорінення йону іншого полівалентного металу.

Це визначає можливість протікання багатьох фазових переходів, в фазові переходи для йонної провідності є однією із найбажаніших подій. Після фазових переходів типу «порядок – безпорядок», у ході

якого атому певного виду переходять у рухомий, неврівноважений стан, у багатьох речовин різко зростає концентрацій йонних дефектів і різко збільшується йонна провідність. Саме у цьому сенсі може бути цікавими термічні методи синтезу гетеро металевих моно- та поліфосфатів.

Зокрема, для змішаних сполук зі структурою NASICON спостерігалися нерівноважні гістерезисні термічні переходи з так званим «гістерезисним» ефектом. Так, в подвійному фосфаті літію-цирконію дві фази співіснували у певному інтервалі, і цей фазовий перехід був не повністю оборотним, при циклюванні (нагрівання - охолодження - нагрівання) частка високотемпературної фази завжди менша, чим при тій же температурі у режимі охолодження. Оскільки фазовий перехід відбувається лише за рахунок частини структури (тільки йонів літію) в розупорядкований стан, його тепловий ефект дуже низький, і навіть незначний вплив може його помітно змістити. Так, заміщення незначної кількості цирконію на три- або п'ятивалентні катіони призводить до помітного зниження температури переходу при цьому області температур співіснування двох фаз суттєво розширюються.

Автори робіт [16, 17] дослідили подвійні фосфати літію-титану або літію-ніобію-індію, був також виявлений перехід у рухомий стан за допомогою методу ЯМР. Завдяки гетеро валентному заміщенню авторам вдалося значно підвищити йонну провідність подвійного фосфату літію-цирконію у області низьких температур(рис. 4).

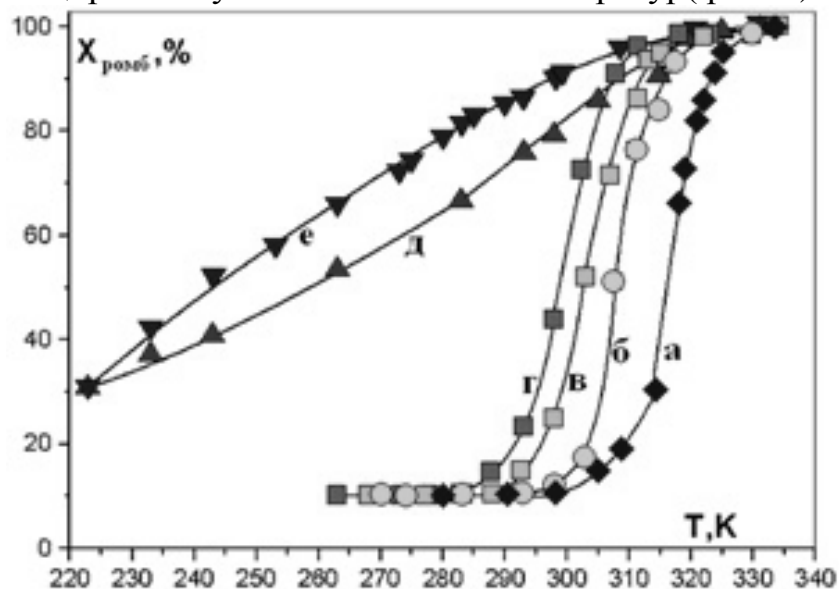


Рисунок 4 – Температурні залежності ступеня протікання фазового переходу на ^{31}P ЯМР спектроскопії високого розділення

$\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0$ (а, б), 0,02 (в, г), 0,1 (д, е), одержані при нагріванні (а, в, д) та охолодженні (б, г, е) [16]

Ще одна особливість цих структур – нетипова поведінка при нагріванні. В ряді таких фосфатів один параметр кристалічної решітки може збільшуватися, тоді як інший – зменшуватися. В результаті такі матеріали при нагріванні можуть стискуватися. Такі явища відмічалися й раніше, але тільки авторам вказаних вище робіт вдалося знайти прийнятне пояснення такому нетиповому явищу. При нагріванні довжини зв'язків Zr-O та P-O збільшуються. За рахунок цього координаційні поліедри ZrO_6 та PO_4 так повертаються один відносно іншого, що численні пустоти у структурі стискаються. Зменшення їхнього об'єму при нагріванні виявляється більшим, ніж збільшення об'єму координаційних поліедрів (рис. 5).

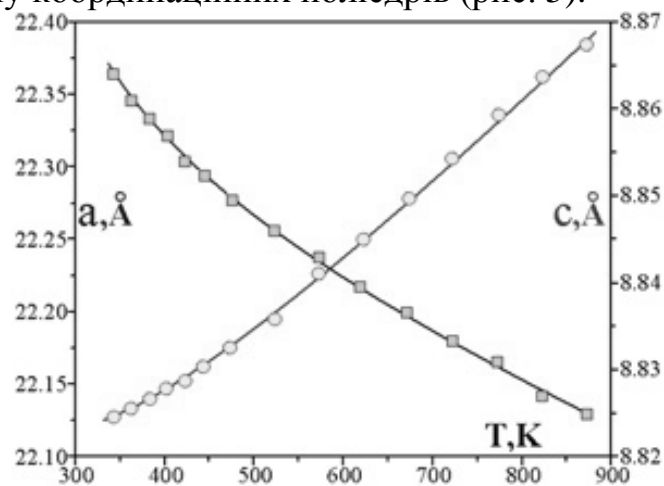


Рисунок 5 – Залежність параметрів кристалічної решітки «а» і «с» для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ від температури (гексагональна сингонія)

1.5.2 Фосфатні зневоднені системи у якості термоіндикаторів та пігментів

Однією з перспективних галузей використання фосфатів у якості високотехнологічних матеріалів є склокерамічна промисловість, яка потребує нових видів пігментів, термоіндикаторів та мінеральних барвників. Фосфати цікаві своєю високою термічною стійкістю, широкою гамою кольорів, не токсичністю [18]. На сьогодні синтез керамічних пігментів проводиться на основі кристалічних сполук, що являються стійкими до дії агресивних середовищ та високих температур, до дії глазурі, флюсів. Синтез керамічних пігментів здійснюють за оптимальних температур, вище якої оксиди перехідних металів, які застосовуються у вигляді хромофорів, стають леткими [19].

Забарвлення кристалу виникає в результаті його обробки кількома способами. Так, кристали можуть набувати забарвлення під впливом деяких домішок – перехідних металів. Забарвлення кристалів можна змінити також шляхом введення надлишкової, у порівнянні зі стехіометричним складом, кількості катіонів. Наприклад, при нагріванні кристали натрій хлориду у присутності парів натрію забарвлюються у жовтий колір. Викликати появу або посилити забарвлення можна опроміненням γ - або рентгенівськими променями, електронами. Отже, забарвлений кристал має так звані центри забарвлення, тобто дефекти кристалічної ґратки, які поглинають світло.

Так, при входженні у кристалічну ґратку основного кристалу сторонніх атомів відбувається відхилення від ідеальної форми. Це входження може відбуватися двома шляхами. Перший спосіб полягає в тому, що сторонні атоми вкорінюються у міжвузловини кристалічної ґратки та утворюють тверді розчини вкорінення. У другому випадку сторонні атоми займають вакантні місця основних атомів, тоді утворюються тверді розчини заміщення.

Тверді розчини заміщення утворюються тоді, коли кристалічні ґратки компонентів мають однаковий тип структур. Згідно з основними правилами кристалохімії [20], розміри йонів, які приймають участь в утворенні твердих розчинів заміщення, повинні відрізнятися не більше ніж на 15%. При порушенні цієї умови тверді розчини характеризуються обмеженою розчинністю.

Важливою умовою утворення твердих розчинів являються також ступені окислення основного та того йону, який його заміщує. Кристалічна ґратка, що утворюється при такому заміщенні, повинна зберігати електронейтральність. Таким чином, для синтезу пігментів головними факторами являються відносні розміри йонів, їх ступінь окислення та тип кристалічної структури [21].

Синтез пігментів може здійснюватися і на основі твердих розчинів вкорінення. При цьому атоми заміщення вкорінюються у міжвузлові ділянки кристалічної ґратки. Особливістю розчинів вкорінення є міцний зв'язок між атомами фази-розчинника та розчиненої речовини, що приводить до підвищення тупоплавкості та міцності матеріалу.

У ряді випадків на основі індивідуальних хімічних сполук спостерігається утворення твердих розчинів вилучення. В них, поряд із нормальним положенням іонів, в кристалічній ґратці зустрічаються вакантні вузли, призначені для інших іонів. Наприклад, у вюститі зустрічаються вакантні вузли, призначені для іонів заліза.

При вкоріненні іонів повинна виконуватися головна умова електронейтральності, порушення якої приводить до утворення нестехіометричних сполук.

При утворенні твердих розчинів заміщення чи вкорінення відбувається дифузія йонів у кристалічну ґратку речовин. Так як для синтезу керамічних пігментів, стійких до високих температур, потрібні кристалічні сполуки з високим ступенем енергії зв'язку між складовими йонами, то проникнення йонів перехідних металів в основну ґратку в процесі спікання утруднене. Тому основна проблема при створенні пігментів полягає у тому, щоб створити найбільш лабільну кристалічну ґратку-акцептор. Тому використання гетерометальних фосфатів, першою стадією синтезу яких є співосадження двох і більше йонів через аміачний розчин, де можна створити практично будь-яке їх співвідношення, може зразу ж вирішити цю проблему введення донорного атому у кристалічну ґратку акцептору.

Коли кристалічна ґратка-акцептор, наприклад, циркону, формувалася у присутності невеликих кількостей йонів перехідних металів, то може відбутися ряд реакцій з утворенням кількох дефектних структур. Як правило, один певний вид дефекту енергетично домінує і ця окрема структура буде переважати при утворенні пігменту.

Синтез пігментів відбувається за високих температур на основі твердофазних реакцій. Процеси, що протікають у твердих сумішах, достатньо різноманітні та характеризуються, як правило, лімітуючою дифузною, а не кінетичною стадією. Вони включають такі елементарні стадії, як розрихлювання кристалічної ґратки з виникненням дефектів, утворення власне твердих розчинів, перебудову кристалічної ґратки внаслідок поліморфних перетворень, дифузію (внутрішню, зовнішню, поверхневу), спікання, рекристалізацію, дисоціацію, власне хімічну взаємодію вихідних компонентів.

Швидкість протікання твердофазних реакцій залежить від температури, тривалості витримування при кінцевій температурі випалу, а також від поверхні взаємодії між складовими реагентами.

Аналіз загальних проблем одержання пігментів свідчить, що цілого ряду складних моментів при їх одержанні можна уникнути, використавши двохступінчатий синтез гетерометальних сполук, коли кристалічна ґратка твердого розчину формується на стадії співосадження фосфатів із аміачного розчину, коли не існує обмежень просторового характеру, а на другій стадії просто видаляються леткі

компоненти – вода та аміак – шляхом випалу. Предметом наукового дослідження в даному випадку буде вивчення методики регулювання кольорової гами при зміні співвідношення металів та визначення температурного інтервалу, коли відбувається евапорація лігандів NH_3 та H_2O , завдяки яким і може сформуватися лабільна кристалічна ґратка гетерометального фосфату.

1.5.3 Каталітичні властивості фосфатів

Відносно маловивченою сферою застосування фосфатних композицій є перспективна область каталізу розкладу води, що є основою майбутньої екологічно чистої водневої енергетики. Більша частина ефективних каталізаторів цього процесу базується на використанні сполук благородних металів платинової групи, що обмежує область їх використання. Зовсім недавно описано каталізатор цього процесу на основі фосфату кобальту [22]. Дослідники із США запевняють, що вони вирішили фундаментальну проблему, яка заважала одержанню поновлювальної енергії – розробили недорогий спосіб розщеплення води на кисень та водень у м'яких умовах (рис. 6).

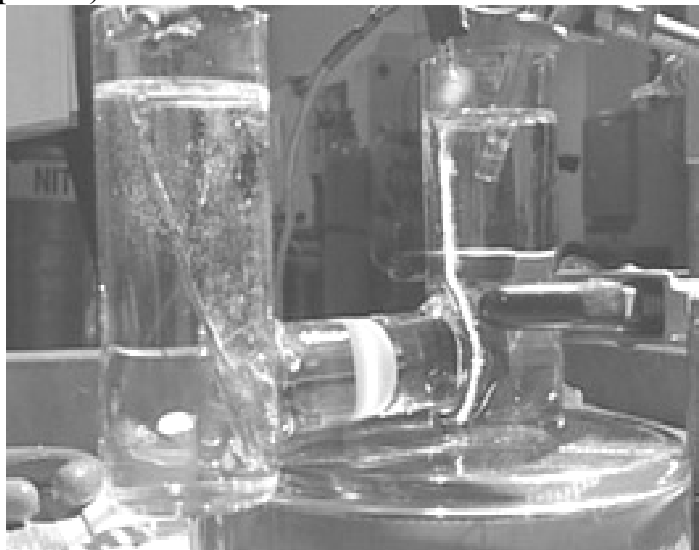


Рисунок 6 – Новий каталізатор у дії в лабораторії Д. Носера в Масачусетському технологічному інституті [22]

Комерційні каталізатори електролітичного розщеплення води вже існують. Електроенергія, яке використовується для електролізу води, може вважатися поновлювальною, якщо вона одержана за допомогою сонячних батарей. Проте вартість платини, основного компоненту, який використовується для одержання каталізаторів, достатньо висока. Хіміки розробляють альтернативні каталізатори, за

образом та подобою природних каталітичних систем фотосинтезу, однак ці каталізатори часто виявлялися малоефективними.

Дослідницька група Денієла Носера із Масачусетського технологічного інституту виявила новий каталізатор на основі фосфатів кобальту, що дозволяє розщеплювати воду на кисень та водень при нейтральних значеннях рН.

Точний механізм дії каталізатору поки що неясний. Дослідники пропускали електричний струм через анод, що складається із змішаного оксиду індію-олова, зануреного у розчин, що містить фосфат-іони та йони кобальту. В результаті цього на аноді осаджується тонка плівка, що формується завдяки тому, що йони Co^{2+} втрачають електрони, переходячи в йони Co^{3+} , які утворюють осад з фосфат-аніонами. Після потенційно можливого подальшого окислення до йонів Co^{4+} плівка каталізатору відриває електрони від води, в результаті чого утворюється кисень та йони гідроксонію (H_3O^+). На поверхні плівки атоми кисню з'єднуються у молекулярний кисень, який виділяється на аноді, в той час як кобальт з покриття аноду відновлюється до Co^{2+} та переходить у розчин, регенеруючи каталізатор. Тим часом йони H_3O^+ із розчину переносяться фосфат-іонами до звичайного платиного катоду, де вони одержали електрони і утворюється молекулярний кисень.

Судячи з описаного механізму, окислювально-відновний процес реалізується завдяки змінній валентності металу. При утворенні дефіциту катіону металу відбувається перерозподіл електронної густини в ланцюзі $\text{Mn}^{n\pm 2} - \text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, за рахунок чого і відбувається гетероелектронний розрив зв'язку Н-ОН. Аналогічні можливості можна передбачити у випадку використання гетерометальних фосфатів, що містять йони металів змінної валентності – Cu, Co, Ni.

Певні аналоги до описаних систем представлені в роботах [23-25], де показано, що ряд гетерометальних фосфатів характеризуються новими структурними типами з 3D каркасними структурами. Так, вказано, що фосфати перехідних металів $\gamma\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, KFePO_4 , $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{VO}_2)_3(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{1,265}\text{Mn}^{2+}_{2,690}\text{Mn}^{3+}_{0,785}(\text{PO}_4)_3$ були одержані в гідротермальних умовах, як і більшість таких речовин ($T = 543\text{-}270 - 673 \text{ K}$, $P = 10 \text{ МПа}$).

Кристалічні структури трьох поліморфних фаз описані в моноклінній сингонії в межах однієї просторової групи $P2_1/c$, а об'єми їх елементарних комірок співвідносяться як 1:6:2. Для всіх цих фосфатів характерні каркаси, утворені п'ятивершинниками та октаедрами Mn у співвідношенні 2:1. Наслідком кристалохімічної подібності трьох модифікацій $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ є їх однаковий формульний

об'єм $V/Z \approx 0,156 \text{ нм}^3$. Основна відмінність полягає у характері взаємодії поліедрів марганцю при формуванні каркасів, що призводить до їх різної топології. Встановлено місце нової фази в гомологічному ряду споріднених сполук – продуктів поліморфного перетворення, заміщення, окислення та гідролізу. Можливо, подвійні фосфати двовалентних металів, які планується одержати в цій роботі, також будуть мати закономірності в зміні структури катіонних каркасів.

Катіонний каркас із октаедрів марганцю є також основою кристалічної структури $\text{Na}_{1,265}\text{Mn}^{2+}_{2,690}\text{Mn}^{3+}_{0,785}(\text{PO}_4)_3$ – вперше синтезованого фосфату структурної групи уїліту. Аніонний каркас змішаного типу із п'ятивершинників та тетраедрів Fe^{2+} та тетраедрів PO_4 встановлений в кристалічній структурі KFePO_4 , що є продовженням морфотропного ряду гексагональних мікропористих фаз $\text{KM}^{2+}\text{PO}_4$: $\beta\text{-KZnPO}_4\text{-KNiPO}_4\text{-KMnPO}_4$. Детальний кристалохімічний аналіз показав, що заміна катіону Me^{2+} в цьому ряду фосфатів на калій супроводжується структурними перетвореннями, зумовленими особливостями електронної будови катіонів перехідних металів, які намагаються оточити себе чотирма (к.ч. 4) або п'ятьма (к.ч. 5) аніонами. Загальні принципи взаємодії основних структурних фрагментів призводять, однак, до формування топологічно близьких (але неізотропних) цеолітоподібних сполук.

1.5.4 Структура та властивості фосфатів як люмінофорів

Серед фосфатних люмінофорів, які використовуються у люмінесцентних лампах, найбільше значення мають ті, що базуються на структурі фосфату кальцію або галоген-фосфатів [21]. Важливого значення набувають й інші люмінофори, головним чином на основі подвійних фосфатів металів II групи (рис. 7). Фосфати цинку – основа важливого класу катодолюмінофорів з червоним світінням (активатор – марганець Mn) (табл. 4). Фосфати кальцію, а також фосфати кальцію та магнію при активації талієм Tl дають якісні лампові люмінофори з УФ-випромінюванням; фосфати стронцію, активовані Eu, - ефективні мало інерційні катодолюмінофори. Синтезовані і люмінофори на основі дифосфатів деяких металів, наприклад, стронцію та барію, активовані Ti або Sn.

Атоми фосфору у фосфатах утворюють sp^3 -зв'язки з координаційним числом чотири та тетраедричною симетрією. Основна структурна одиниця у фосфатах – тетраедрична група PO_4 з відстанню P-O, рівною 0,156 нм.

Діаграми стану деяких найважливіших фосфатних систем показують, що останні вельми туготопкі. Для фосфатів характерні поліморфні модифікації, деякі високотемпературні модифікації можна стабілізувати добавками інших фосфатів. Так, високотемпературні β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та β - $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ стають стабільними при кімнатній температурі, якщо введені добавки фосфатів цинку, магнію та алюмінію, що має суттєве значення при синтезі подвійних фосфатних люмінофорів, активованих Sn(II). Дані про фазовий склад основи фосфатних люмінофорів мають велике практичне значення, так як різноманітні фази часто різко відрізняються за люмінесцентними властивостями. У фосфатних системах, наприклад, $\text{ZnO-CaO-P}_2\text{O}_5$ або $\text{ZnO-SrO-P}_2\text{O}_5$, утворюються як тверді розчини, так й солі [21].

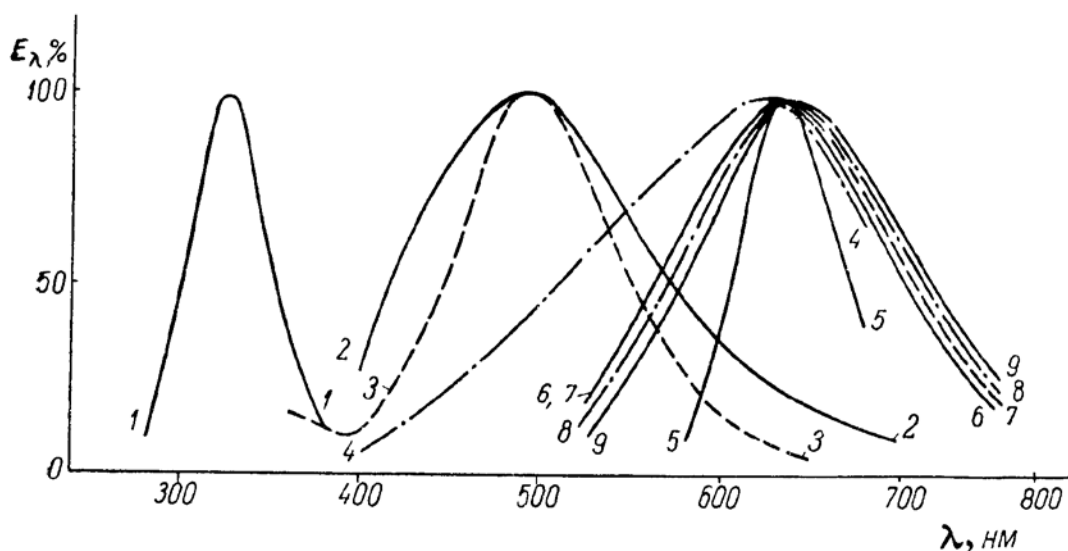


Рисунок 7 – Спектральний розподіл енергії випромінювання деяких фосфатних люмінофорів: 1 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ti}$; 2 – $\text{BaP}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ti}$; 3 – α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}$; 4 – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}$; 5 – β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mn}$; 6 – $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mn}$; 7 – $(\text{Sr}, \text{Al})_x(\text{PO}_4)_y \cdot \text{Sn}$; 8 – $(\text{Sr}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}$; 9 – $(\text{Sr}, \text{Cd})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}$

Різноманітність люмінесцентних властивостей фосфатних систем визначається як наявністю великого числа поліморфних модифікацій, так і пухкістю кристалічних ґраток, які їм відповідають. Останнє є необхідною умовою як для утворення твердих розчинів, які модифікують основу люмінофору, так і вкорінення самих різноманітних активаторів, які ізоморфно заміщують відповідні йони металів у ґратці люмінофору. У якості активаторів у фосфатних системах найчастіше використовують марганець Mn (у випадку фотозбудження необхідні сенсibilізатори, наприклад, Sb, Sn або Ce), Ce(III) або Tl, що випромінюють в УФ-області спектру, Sn(II) – що

дають широкі полоси випромінювання в червоно-оранжевій частині спектру, а також Ti.

У якості прикладу впливу складу основи на люмінесцентні властивості на рис. 8 в системі CaO–ZnO–P₂O₅, активованій Sn, представлено зміну спектральних характеристик одержаних люмінофорів.

Описаний ряд фосфатних люмінофорів з використанням у якості активаторів Cu²⁺, In, Ga, Ge, Pb [21]. Кількість активатора, що вводиться до фосфатних систем, коливається від десятих часток відсотка до 1-2%.

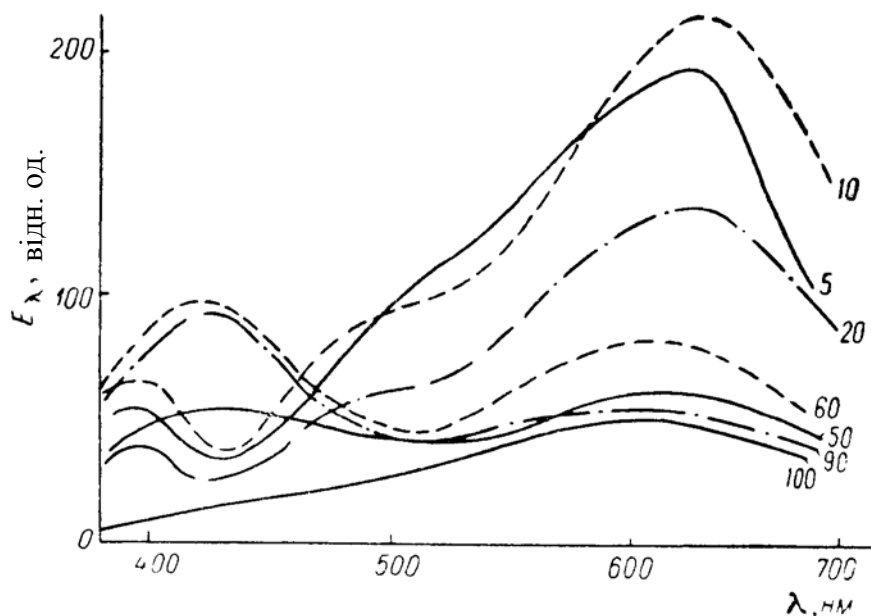


Рисунок 8 – Спектральний розподіл енергії випромінювання цинк-кальцій-фосфатних люмінофорів різного складу, активованих Sn. Вміст Zn₃(PO₄)₂ (в мол. %) вказано на кривих [21]

2 АМІНОФОСФАТИ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК НОВИЙ СТРУКТУРНИЙ ТИП СКЛАДНИХ ФОСФАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

2.1 Загальні положення

Введення до складу фосфатів металів додаткового компоненту у вигляді координованої молекули аміаку відкриває нові перспективи розширення областей застосування їх у якості інноваційних матеріалів. Зокрема, це збільшення їхньої біологічної активності за рахунок введення ще одного нутрієнту – амонійного азоту, а також можливе формування нових структурних типів за рахунок перебудови координаційного поліедру йонів металів та фосфатного тетраедру [26-28]. Найближчим аналогом до поставленої мети може вважатися робота [29], проте в ній досліджено складні фосфатні композиції з оксикаціонами уранілу, а вони відносяться до інших кристалічних та структурних типів, ніж найбільш цінні з технологічно точки зору фосфати металів-мікроелементів та потенційних люмінофорів.

Переважає більшість досліджень в області хімії аміакатів перехідних металів присвячена питанням синтезу і вивчення їх властивостей у розчині [30-33]. Виділення таких сполук у твердому вигляді не завжди проходить самодовільно і залежить від багатьох факторів, перш за все від розчинності речовин у водному аміаку.

На прикладі ряду класичних вернерівських сполук К.Б. Яцимірський [34] сформулював кілька загальних принципів, які стосуються мінімальної розчинності комплексних солей у воді:

1. Відношення радіусів йонів, які складають сіль, повинно наближатися до певного значення, характерного для даного типу солі. Це значення для вивчених типів солей коливається в межах від 0,7 до 1,2. Розчинність при зміні відношення радіусів йонів змінюється тим швидше, чим вищі заряди йонів, що входять до складу солі;

2. Чим вищі заряди комплексних катіонів, тим менша розчинність їх солей при інших рівних умовах;

3. Наявність в складі гідрофільних груп (OH^- , NH_3 , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін.) призводить до підвищення розчинності сполук у воді;

4. Наявність полярності всередині комплексного йону призводить при інших рівних умовах до зменшення розчинності солі.

Таким чином, можливо прогнозувати низьку розчинність у воді речовин, утворених багатозарядними комплексними катіонами і аніонами великого радіусу.

Наявність в координаційному оточенні центрального йону функціональних груп, що входять до складу розчинника, в середовищі якого проводиться синтез, як правило, сприяє підвищенню

розчинності сполук [33, 35]. Це характерно для аміакатів d-металів, які характеризуються високою розчинністю у водному аміаку.

Важливий параметр, що впливає на розчинність – енергія кристалічної решітки [35]. При інших рівних умовах із її збільшенням розчинність сполуки повинна зменшуватися.

З врахуванням ряду чинників (радіусу та заряду центрального йону і зовнішньосферних йонів, дипольного моменту молекули NH_3 і її радіусу, ступеня ковалентності зв'язку між складовими частинами комплексного йону і вихідної солі) встановлено [34], що стійкість аміакатів перехідних металів зменшується в наступному ряду Hg^{2+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Co^{2+} - Cd^{2+} - Fe^{2+} - Mn^{2+} .

Хімічний зв'язок аміачного ліганду з центральним йоном металу має, крім ковалентної, значну йонну складову. Енергія зв'язку збільшується з ростом йонного потенціалу центрального йону, тобто відношення заряду катіону до його радіусу.

Важливим моментом при вивченні питання виділення аміакатів перехідних металів із водно-аміачних розчинів є врахування близьких лігандних властивостей аміаку і води [35]. Крім цього, багато реакцій заміщення лігандів у водних розчинах здійснюються через проміжне утворення аквакомплексів [33, 36, 37].

Внутрішньосферні молекули води, як правило, заміщуються на інші ліганди. Тому аквакомплекси можна використовувати як лабільні проміжні сполуки в реакціях заміщення.

В літературі описана велика кількість методів одержання аміакатів перехідних металів в твердому стані. В роботі [38] зроблена спроба класифікації цих методів за кількома ознаками, зокрема, за фазовим станом вихідних реагентів і за способом виділення аміакатів перехідних металів у твердому стані (табл. 8).

Запропонована класифікація не охоплює всю різноманітність існуючих методик, але дає загальні уявлення про основні підходи до проблеми синтезу аміакатів перехідних металів в твердому стані.

Гомогенні способи виділення аміакатів перехідних металів базуються на взаємодії розчинної солі металу з водним аміаком на першому етапі синтезу. Завершальний етап може здійснюватись різними способами:

1. Уведенням розчинних сполук – осаджувачів (як правило, це солі лужних металів або амонію, які містять однойменним з осаджуваним аніон);
2. Додаванням органічних агентів – неводних розчинників;
3. Видаленням надлишку аміаку та води шляхом виморожування або випаровування.

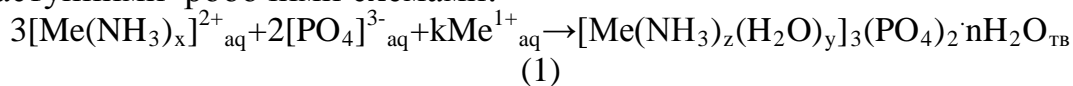
Таблиця 8 – Класифікація способів одержання твердих аміакатів перехідних металів [10]

Ознака класифікації	Типи реакцій синтезу						
Фазовий склад вихідних реагентів	Гомогенні (базуються на взаємодії розчину солі металу з водним аміаком)			Гетерогенні			
Спосіб виділення аміакатів в тверду фазу	Додавання розчину з однойменним аніоном	Додавання неводних розчинників	Випарювання або виморожування розчину	Обробка твердої солі металу газоподібним аміаком	Обробка аміачного розчину солі металу газоподібним аміаком	Розклад твердого аміака агу кислотою	Взаємодія вільного металу чи оксиду з неводними розчинами амонійних солей

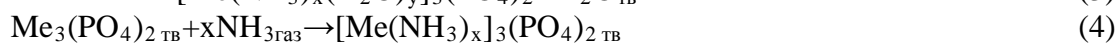
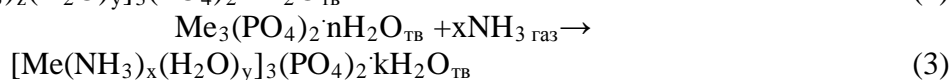
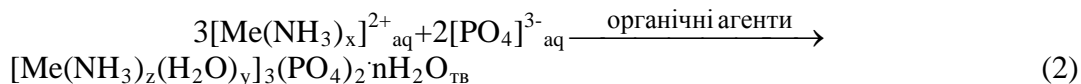
В [10] наведені методики одержання твердих гексаамікатів кобальту(III) з аніонами неорганічних кислот (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$ та ін.), в яких використовуються наведені вище прийоми виділення з розчинів. Відмічено, що самотовільно проходить тільки осадження нітрату.

2.1.1 Синтез аквааміноортофосфатів

Згідно наведеної класифікації методів синтезу аміачних фосфатів, були розглянуті такі можливі напрямки одержання твердих гідратованих аміачних фосфатів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} за наступними робочими схемами:



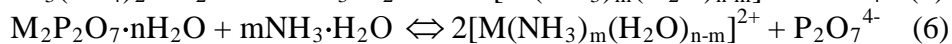
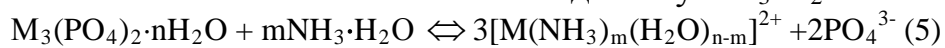
де Me^{1+} - катіони лужних металів (K^+ , Na^+) або NH_4^+ , які вводилися у вигляді фосфатних солей різного ступеня протонізації;



Таким чином, однозначного критерію для прогнозу імовірності кристалізації аміакатів перехідних металів із водно-аміачних розчинів

не існує. В цілому потрібно застосовувати загальновідомі способи зниження розчинності сполук, але в одних умовах вони ефективні, а в інших не призводять до досягнення мети. Можливою причиною неефективності типових прийомів є подібність лігандних властивостей аміаку і води та їх конкурентний вплив на формування внутрішньої сфери комплексного йону, а також висока стійкість у водно-аміачному розчині $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

Якщо ставити метою одержання аміакатів d-металів з аніонами PO_4^{3-} чи $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на основі гідратованих моно- чи дифосфатів металів, які мають низьку розчинність солей $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у воді; то для розчинення їх в аміаку необхідно додавати надлишок останнього. Однак при цьому в подальшому виникає зворотна задача – створення умов для кристалізації з розчинів аміачних дифосфатів перехідних металів за наявності значного надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Тому потрібно враховувати сильні лігандні властивості моно- чи дифосфатного аніону у водно-аміачних розчинах, а також порядок зливання реагентів.

Гетерогенні реакції одержання аміакатів перехідних металів базуються на взаємодії твердих солей або їхніх розчинів з газоподібним аміаком.

Спосіб насичення твердих солей газоподібним аміаком з метою одержання аміакатів має ряд переваг перед гомогенними способами: технологічна простота реалізації, мала ймовірність утворення небажаних домішок, досягнення максимально можливого насичення координаційної сфери катіону аміаком при використанні безводних солей в якості вихідних реагентів. До недоліків можна віднести тривалість процесу гетерогенної взаємодії, гідроліз складних аніонів, а також нестійкість одержаних таким чином сполук на повітрі.

Цікавою видається ідея разом з d-металом, що координує аміачний ліганд, ввести до складу композицій ще й фосфоровмісний компонент, наприклад, моно- чи поліфосфатний аніон. Проте відомості про одержання і властивості індивідуальних гідратованих аміномонофосфатів та амінодифосфатів двовалентних металів дуже малочислені. Принципову можливість синтезу таких сполук підтверджують дані робіт [39-41].

Для виділення твердих аміакатів з монофосфатним чи дифосфатним аніоном із аміачних розчинів хлоридів, сульфатів або фосфатів міді (II), цинку, нікелю, кобальту та кадмію згідно до реакції (1) в якості висолюючих агентів використовували водні та аміачні

розчини фосфатів калію, натрію або амонію різного ступеня протонізації (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ тощо) (табл. 9).

Таблиця 9 – Дослідження дії насичених розчинів осаджувачів на аміачні розчини ортофосфатів Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+}

Вихідні реагенти		Максимальне співвідношення об'ємів розчинів осаджуваної сполуки та осаджувача	Тривалість кристалізації, діб	Брутто-склад осадів
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	K_3PO_4	1:3	13	$6\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Na_3PO_4	1:3	14	$6\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	1:3	1	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ з домішкою 1% міді
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	K_3PO_4	1:5	25	Осаду немає
	Na_3PO_4	1:5	18	$8\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	1:5	0,5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	K_3PO_4	1:7	-	Бурий осад CoOOH
	Na_3PO_4	1:7	-	Бурий осад CoOOH
	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	1:7	-	Бурий осад CoOOH
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	K_3PO_4	1:4	-	$6,5\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Na_3PO_4	1:4	-	$5\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{NH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	1:4	-	Осаду немає

У ряді випадків спостерігали утворення осадів. Але, за даними хімічного аналізу, тверді фази були представлені або самими осаджувачами, або сумішшю аміачних солей з гідроксидами металів перемінного складу. Причиною неефективності цього шляху, напевне, є висока розчинність та стійкість у аміачних розчинах аква- та амінокатіонів d-металів.

Був вивчений також вплив сполук ряду органічних агентів на аміачні розчини моно- чи дифосфатів міді(II), цинку, нікелю, кобальту та кадмію. При введенні органічних сполук спостерігалось утворення рухливої донної фази, яка з часом втрачала пластичність кристалізувалася. Встановлено, що брутто-склад твердих фаз, одержаних при висолюванні органічними речовинами, достатньо близький між собою.

При синтезі аквааміномонофосфатів міді(II), цинку, нікелю та кадмію ефективність дії органічних агентів залежала від ряду факторів:

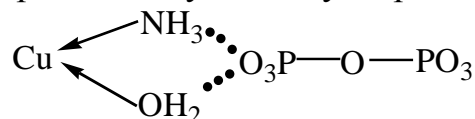
1. Природи органічних сполук;
2. Порядку зливання реагентів;
3. Кількості висолуючого агенту.

Так, при виділенні із аміачного розчину сполук міді та цинку найбільш ефективним виявилось використання метанолу, який сприяє виділенню твердої фази та її кристалізації на протязі не більше ніж 1 год. Відмічена кореляція між величиною діелектричної проникності та довжини вуглецевого ланцюжку сполук ряду спиртів і тривалістю затвердіння донної фази в такому ряду: метанол > етанол > пропанол-1 > бутанол-1. Виділені таким шляхом сполуки відповідають формулам $[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](1-2)\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$.

Для отримання твердого кристалічного аквааміноортофосфату кадмію складу $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$ найбільш ефективним виявилось застосування у якості висолуючого агенту ацетону. Як вихідні реагенти для синтезу використовували ортофосфат кадмію та концентрований (23-25%) водний розчин аміаку. Найшвидше донна фаза білого кольору кристалізувалася у тому випадку, коли аміачний розчин ортофосфату кадмію вливали у ацетон, а не навпаки.

Аналогічним чином був синтезований акваамінофосфат нікелю складу $[\text{NiNH}_3(\text{H}_2\text{O})_3]_3(\text{PO}_4)_2$ шляхом вливання аміачного розчину ортофосфату нікелю у ацетон.

Відносно процесів, які представлені вище схемами (3, 4), встановлено, що безводні середні фосфати $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ практично не взаємодіють з газоподібним сухим аміаком. Однією із можливих пояснень цього явища може бути те, що відсутність кристалізаційної води робить неможливим координування молекул аміаку, тобто вода виступає як би „каталізатором” процесу утворення аміакатів за рахунок початкової індукційної стадії утворення гідрату аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який в подальшому вступає в обмінну взаємодію з катіоном металу. Крім того, саме гідрат аміаку може приймати участь у процесі перерозподілу електронної густини у ланцюгу



Більш активно утворюються аміакати при пропусканні газоподібного NH_3 через шар гідратованих середніх фосфатів двовалентних перехідних металів. Але для одержання акваамінофосфатів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} стехіометричного складу

найбільш придатним виявився спосіб тривалої взаємодії ортофосфатів перехідних двовалентних металів з NH_3 в статичних умовах.

Так, при цьому для процесу амонізації $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ встановлені такі особливості: через 40-48 год. від початку амонізації твердий фосфат міді “розпливається” з утворенням в’язкої темно-синьої маси, із якої приблизно через 300 год. починає формуватися кристалічна фаза складу $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Цей продукт поступово вивітрюється при зберіганні до стабільного стану $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який ідентичний до акваамінофосфату міді, виділеного із розчину дією органічних розчинників. При амонізації $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ утворення рідкої фази не спостерігається, а стабільні кінцеві продукти синтезу мають такий бруто-склад: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Розроблений також спосіб одержання продуктів аналогічного складу шляхом упарювання та одночасної амонізації насиченого водно-аміачного розчину середніх фосфатів міді, цинку, нікелю та кадмію. Встановлено, що при підвищенні температури процесу з 323 до 383 К кінцевий стабільний продукт утворюється, минаючи довготривалу стадію вивітрювання надлишку NH_3 .

Із групи гетерогенних методів детально вивчена взаємодія твердого аміачного карбонату міді(II) з розчином фосфорної кислоти. Встановлено, що при цьому утворюється тверда фаза, яка згідно з результатами хімічного аналізу, являє собою або суміш аква- та аміачних фосфатів двовалентної міді, або гідратований фосфат міді(II)-амонію залежно від кількості фосфорної кислоти. Одержаний результат є негативним для мети одержання аміачного фосфату, але він являє собою новий шлях одержання подвійного фосфату міді-амонію.

Вивчена взаємодія твердих ортофосфатів міді(II), цинку, нікелю, кобальту та кадмію з газоподібним аміаком у динамічних та статичних умовах. Так, встановлено, що при витримуванні $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (0 \div 3)\text{H}_2\text{O}$ при 293 К у атмосфері газоподібного аміаку утворюється дрібнодисперсна речовина зеленого кольору, що відповідає бруто-формулі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Таким чином, двома різними способами (введенням органічних реагентів у аміачний розчин середнього фосфату міді та насиченням твердого $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ газоподібним аміаком) вдалося одержати речовину близького бруто-складу. Шляхом взаємодії $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ з газоподібним аміаком одержали аміачний фосфат бруто-формули $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (3,8-4,3)\text{NH}_3 \cdot (2,8-3,5)\text{H}_2\text{O}$, близький за складом до

речовин, що були одержані при введенні органічних агентів у аміачний розчин ортофосфату цинку.

Вивчення взаємодії у системі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -газоподібний аміак у статичних умовах показало можливість одержання аміачних фосфатів кобальту(II) з різним ступенем насичення координаційної сфери аміаком. Через 30 діб взаємодії при 393 К на 1 моль $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ припадало 11,5 моль NH_3 . Підвищення температури взаємодії до 323К супроводжувалося швидким зростанням вмісту аміаку в продуктах через 1-3 доби, але потім відбувалася його десорбція та прискорене окислення Co(II) до Co(III) , що спостерігалось візуально як зміна кольору продуктів від бузкового до жовто-коричневого.

Дослідження стабільності складу аміачних фосфатів кобальту (II) показали, що сполуки, які містять більше 5 моль NH_3 на 1 моль $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, нестійкі на повітрі і в процесі зберігання втрачають аміак. Сійка сполука має брутто-формулу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

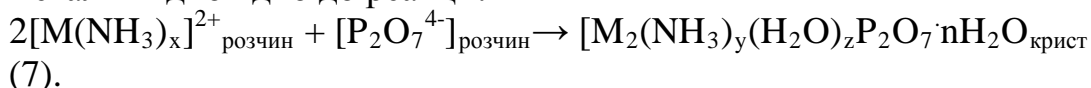
2.1.2 Синтез гідратованих аміачних дифосфатів d-металів

Виходячи з даних літератури, можливими шляхами синтезу аміачних дифосфатів є:

1. Гомогенні методи які використовують в якості осаджувачів органічні розчинники, за допомогою яких синтезовано аміачні ортофосфати міді та цинку;
2. Гетерогенні - взаємодією порошкоподібних дифосфатів кобальту, міді та цинку з газоподібним аміаком;
3. Одержання в твердому стані гідратованих аміачних дифосфатів металів шляхом нагрівання насичених аміачних розчинів відповідних дифосфатів з одночасною амонізацією газоподібним аміаком.

Використання останнього методу є не доцільним, оскільки при нагріванні розчинів, які містять дифосфатний аніон, відбувається швидкий гідроліз до ортофосфату і при цьому спостерігається утворення сумішей речовин.

З метою одержання вказаного типу сполук використовували метод висолювання органічними розчинниками (ацетон, етанол, метанол, тетрагідофуран) з водно-аміачних розчинів дифосфатів металів відповідно до реакції:



Синтез з використанням органічних агентів проводили наступним чином. Наважку гідратованого дифосфату d-металу (нікелю, міді, цинку та кадмію або еквівалентної суміші дифосфатів з

метою одержання гетерометальних продуктів) розчиняли в концентрованому розчині аміаку. Одержаний розчин вливали в органічний агент. Спостерігається утворення донної фази, що являла собою прозору або забарвлену в'язку рідину в залежності від вихідного дифосфату відповідного металу. Донну фазу відділяли і сушили до постійної маси на повітрі.

Обґрунтування умов одержання індивідуального гідратованого аміачного дифосфату міді наведено в табл. 10-11. Як вихідні речовини використовували гідратований та безводний дифосфат міді (II).

Найвища швидкість розчинення дифосфату міді у концентрованому розчині аміаку, від якої залежить ступінь гідролізу дифосфат-аніону, досягається при використанні у якості вихідної сполуки $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (протягом 12-15 хв. при кількості аміаку 100-110% від стехіометричної) в порівнянні з безводним $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл. 10). Останній у таких умовах повністю розчиняється лише протягом 70-72 год., внаслідок чого відбувається суттєва деградація дифосфат-аніону в розчині аміаку (табл. 10).

Таблиця 10 – Обґрунтування умов розчинення дифосфату міді в аміаку

№ з/п	Склад дифосфату міді	Кількість аміаку від стехіометричної, %	Ступінь розчинності дифосфату міді, %	Тривалість повного розчинення
1	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	90	40	72 год.
2	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	90	80	15 хв.
3	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	100	97	72 год.
4	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	100	15 хв.
5	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	110	100	72 год.
6	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110	100	12 хв.
7	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	120	100	70 год.
8	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120	100	10 хв.
9	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	150	100	67 год.
10	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150	100	8 хв.
11	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	200	100	50 год.
12	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	100	5 хв.

Таблиця 11 – Вплив тривалості процесу розчинення дифосфату міді різного ступеня гідратованості в аміаку (в кількості 120 % стехіометричної) на процес деструкції дифосфат-іонів

№ з/п	Склад дифосфату міді за вмістом кристало-гідратної води	Аніонний склад фосфатів у вихідних речовинах, %		Тривалість розчинення дифосфату міді в аміаку	Аніонний склад фосфатів, виділених з аміачного розчину, %	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻
1	Cu ₂ P ₂ O ₇	2,0	98,0	70 год.	45,0	55,0
2	Cu ₂ P ₂ O ₇ · 5H ₂ O	6,0	94,0	10 хв.	6,0	94,0
3	Cu ₂ P ₂ O ₇ · 5H ₂ O	6,0	94,0	1 год.	9,0	91,0

На основі даних, наведених в табл. 10 та 11, обґрунтовано вибір умов синтезу, які забезпечують стабільність дифосфат-аніонів в аміачному розчині :

- Використання Cu₂P₂O₇ · 5H₂O у якості вихідного реагенту;
- Використання 25%-го розчину аміаку у дозі 110% від стехіометричної для розчинення Cu₂P₂O₇ · 5H₂O протягом 10-15 хв.

Обґрунтування вибору осаджувача для виділення фази аміачного дифосфату міді із розчину наведено в табл. 12.

Таблиця 12 – Вплив природи осаджувача та порядку його змішування з аміачним розчином дифосфату міді (АРДМ) на виділення донної фази аміачного дифосфату міді (доза аміаку 120 % стехіометричної)

Органічний (висо-люючий) агент	Порядок зливання реагентів	Наявність донної фази	Тривалість процесу до початку утворення донної фази, год.
1	2	3	4

Ацетон	АРДМ до висолнюючого агента Висолнюючий агент до АРДМ	Є Є	0,05-0,1 Більше 1
Метанол	АРДМ до висолнюючого агента Висолнюючий агент до АРДМ	Є Є	0,20-0,50 3
1	2	3	4
Етанол	АРДМ до висолнюючого агента Висолнюючий агент до АРДМ	Є Є	0,1-0,2 4,5
Бутанол	АРДМ до висолнюючого агента	Є	Більше 50 год.
n-Пропанол	АРДМ до висолнюючого агента	Є	Більше 50 год.
Ізопропанол	АРДМ до висолнюючого агента	Є	Більше 50 год.
Хлороформ	АРДМ до висолнюючого агента		Більше 50 год.
Бензол	АРДМ до висолнюючого агента	Є	Більше 50 год.
Na ₂ HPO ₄ (розчин)	АРДМ до осаджувача Осаджувач до АРДМ	Немає Немає	Утворення фази не спостерігається через 48 год.
Na ₄ P ₂ O ₇ (розчин)	АРДМ до осаджувача Осаджувач до АРДМ	Немає Немає	Утворення фази не спостерігається через 48 год.

Отже, відповідно до даних, наведених у табл. 12, оптимальні умови для виділення фази аміачного дифосфату міді з розчину є:

- Використання як висолнюючого агенту ацетону;
- Виділення донної фази продукту при вливанні аміачного розчину дифосфату міді до висолнюючого агента.

Оптимальна доза висолуючого агента, встановлена для процесу додавання аміачного розчину дифосфату міді (кількості аміаку 120% стехіометрично необхідної) до ацетону, що забезпечує утворення індивідуального продукту, складає у об'ємному співвідношенні АРДМ : ацетон = 1 : (3÷5) (табл. 13).

Таблиця 13 – Встановлення оптимальної дози висолуючого агента ацетону

Об'єм аміачного розчину АРДМ, мл	Об'єм ацетону, мл	Аніонний склад, % (відн.)		Збільшення вмісту моноформи PO_4^{3-} у складі продукту під час синтезу*, % (відн.)	Склад продуктів висолювання (без урахування домішки моноформи PO_4^{3-} , що міститься у вихідному $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		
10	50	8,9	91,1	2,9	$1,00 \text{ Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,05 \text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
10	30	8,9	91,1	2,9	$1,00 \text{ Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
10	20	16,3	83,7	10,3	$0,94 \text{ Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0,08 \text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
10	10	18,8	81,2	12,8	$0,90 \text{ Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2, \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,10 \text{ Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

*/ вихідний дифосфат міді $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ містить 6,0% (відн.) домішки моноформи PO_4^{3-} .

Препаративна методика: В цілому, індивідуальна сполука брутто-складу $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ була виділена наступним способом: 2 г $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 12,6 мл 23%-го водного аміаку. Одержаний розчин вливали в 40 мл ацетону. При цьому утворювалась донна фаза насиченого синього кольору, яку декантацією відділяли від маточного розчину і сушили на повітрі до постійної маси при 283-293 К.

Знайдено, %: $\text{CuO} - 39,52$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 35,00$; $\text{NH}_3 - 13,26$; $\text{H}_2\text{O} - 11,06$.

Розраховано для $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$,

%: $\text{CuO} - 40,05$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 35,74$; $\text{NH}_3 - 12,86$; $\text{H}_2\text{O} - 11,35$.

При цьому склад аніонних компонентів був наступним (% P_2O_5 (відн.)): $P_2O_7^{4-}$ - 91,10; PO_4^{3-} - 8,90. Сам вихідний дифосфат міді містив 6,20 % P_2O_5 (відн.) у формі PO_4^{3-} .

Аналогічним чином синтезовано індивідуальний гідратований аміачний дифосфат цинку. В якості вихідних реагентів використовували $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ та $Zn_2P_2O_7$. Відмінність від попереднього синтезу аміачного дифосфату міді(II) полягає у тому, що найбільш ефективним висолюючим агентом виявився не ацетон, а тетрагідрофуран (табл. 14).

Таблиця 14 – Вплив природи висолюючого агента та порядку його змішування з аміачним розчином дифосфату цинку (АРДЦ) на утворення донної фази (кількість аміаку 200% стехіометричної)

Висолюючий агент	Порядок зливання реагентів	Тривалість процесу до початку утворення донної фази, год.
Ацетон	АРДЦ до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДЦ	0,05 - 0,1 Більше 1
Метанол	АРДЦ до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДЦ	0,25 - 0,45 2
Тетрагідрофуран	АРДЦ до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДЦ	0,04 - 0,08 1,5
Бутаном	АРДЦ до висолюючого агента	Більше 50
Хлороформ	АРДЦ до висолюючого агента	Більше 50
Бензол	АРДЦ до висолюючого агента	Більше 50

Отже, оптимальними умовами для виділення донної фази аміачного дифосфату цинку є:

- Використання у якості висолюючого агента тетрагідрофурану;
- Вливання аміачного розчину дифосфату цинку в розчин висолюючого агента.

Згідно даних, наведених в табл. 15, донна фаза наближається за складом до індивідуального гідратованого аміачного дифосфату цинку при об'ємному співвідношенні АРДЦ : тетрагідрофуран = 1 : (1÷2).

Препаративна методика: Гідратований аміачний дифосфат цинку одержували шляхом розчинення 6 г $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ в 62 мл 23%-го розчину аміаку. Одержаний розчин вливали в тетрагідрофуран (70 мл). При цьому осаджувалась донна фаза, яку потім відділяли від маточного розчину і витримували при 283-293 К до повного тверднення на повітрі (до постійної маси).

Для одержаного таким способом аміачного дифосфату цинку складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 1,5H_2O$

Знайдено, %: ZnO-42,40; P_2O_5 –37,11; NH_3 –13,20; H_2O –7,20;

Розраховано, %: ZnO-42,51; P_2O_5 –37,08; NH_3 –13,34; H_2O –7,06.

При цьому склад аніонних компонентів наступний (% P_2O_5 (відн.)): $P_2O_7^{4-}$ –92,40; PO_4^{3-} – 7,60.

Аналогічним чином синтезовано індивідуальний гідратований аміачний дифосфат нікелю, індивідуальний продукт при цьому утворювався при використанні у якості висолуючого агенту ацетону, як і у випадку аміачного дифосфату міді(II).

Таблиця 15 – Встановлення оптимальної дози висолуючого агенту

№ з/п	Співвідношення об'єм тетрагідрофуран	Аніонний склад, % (відн. P_2O_5)		Збільшення вмісту моноформи PO_4^{3-} у складі продукту під час синтезу, % (відн.)	Склад продуктів висолювання (без урахування домішки моноформи PO_4^{3-} , що міститься у вихідному $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$)
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$		
1	1:2	7,5	92,5	1,5	$1,00 Zn_2P_2O_7 \cdot 2,0 NH_3 \cdot 1,8H_2O + 0,03 Zn_3(PO_4)_2$
2	1:1	7,7	92,4	1,7	$1,00 Zn_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2,1H_2O + 0,03 Zn_3(PO_4)_2$

Препаративна методика одержання гідратованого аміачного дифосфату нікелю(II): В 10,3 мл 23%-го водного аміаку повністю розчиняють 1 г кристалічного $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (37,0% NiO). Одержаний розчин вливають в 25 мл ацетону. Донну фазу у вигляді маслянистої рідини синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують при температурі 283-293 К до повного її тверднення. Висушують осад на повітрі до постійної маси.

В результаті здійснення даного способу одержали полідисперсний порошок зеленого кольору, молекулярна формула сполуки $Ni_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 6H_2O$. Аніонний склад продукту становить, % P_2O_5 (відн.): $P_2O_7^{4-}$ – 95,5; PO_4^{3-} – 4,5.

Гідратований аміачний дифосфат кадмію синтезували аналогічно гідратованим дифосфатам міді, цинку та нікелю, використовуючи як вихідні реагенти дифосфат кадмію загальної формули $Cd_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ (CdO – 54,5% мас.), концентрований водний розчин аміаку (23%÷25% мас.) та етанол. Наважку дифосфату кадмію

розчиняли у концентрованому водному аміаку при інтенсивному перемішуванні. Одержаний розчин вливали у етанол. При цьому спостерігається утворення кристалічного осаду білого кольору, який відділяли від маточного розчину фільтруванням і сушили на повітрі до постійної маси. Одержували дрібнокристалічну полідисперсну речовину білого кольору, що відповідала брутто-формулі $2\text{CdO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot(2\div 3)\text{NH}_3\cdot(2\div 5)\text{H}_2\text{O}$.

Обґрунтування умов утворення індивідуального гідратованого аміачного дифосфату кобальту наведено в табл. 16 та 17.

Одержати аміачний дифосфат кобальту(II) з водно-аміачних розчинів не можливо із-за окислення Co^{2+} в Co^{3+} , тому використана методика яка аналогічна одержанню гідратованого аміачного монофосфату кобальту (II).

Таблиця 16 – Порівняння способів виділення аміачного дифосфату кобальту(II)

№ з/п	Вихідні реагенти	Осаджувач	Склад твердої фази	Основна причина непридатності способу досягнення мети
1	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (розчин), $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (розчин)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} при синтезі вихідного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$
2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	CoSO_4 (розчин), $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (розчин)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} в процесі синтезу кінцевого продукту
3	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний), NH_3 (газ)	-	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3,5\text{NH}_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	-

В табл. 17 наведено обґрунтування оптимального режиму проведення синтезу аміачного дифосфату кобальту(II) шляхом гетерогенної взаємодії твердої фази дифосфату кобальту з газопобудним аміаком у статичних умовах. Зокрема, наведені результати досліджень встановлення залежності складу продуктів реакції від тривалості синтезу.

З даних, представлених в табл. 17, слідує, що із збільшенням тривалості взаємодії $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з газоподібним аміаком збільшується вміст аміаку в складі продуктів синтезу.

Отже, оптимальними умовами для одержання аміачного дифосфату кобальту з огляду на неможливість застосування методики висолювання із розчину, слід визнати:

– Використання у якості вихідної сполуки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

Насичення газоподібним аміаком дифосфату кобальту протягом 24-96 год.

Таблиця 17 – Склад продуктів взаємодії $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з газоподібним аміаком в залежності від тривалості при 283-293 К

Тривалість взаємодії, год.	Склад продуктів синтезу	Вміст аміаку в продуктах синтезу, мас. %
0	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0
24	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,2\text{NH}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	11,96
48	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$	16,48
72	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4,7\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	17,50
96	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,4\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	20,23
120	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,5\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	20,50

Препаративна методика одержання гідратованого аміачного дифосфату кобальту(II): наважку $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,0 мас. ч.) поміщають на чашку Петрі (d = 95 мм) тонким шаром 1-3 мм. Далі чашку поміщають в ексікатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH_4Cl і KOH в масовому співвідношенні 1:1. Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 96 годин при 283-293 К. Чашку видаляють із ексікатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину фіолетового кольору. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P_2O_5): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 93,8; PO_4^{3-} - 6,2 (вихідний дифосфат містить PO_4^{3-} - 3,4%). Брутто-формула речовини $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $2\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

2.1.3 Гетерометальні акваамінофосфати

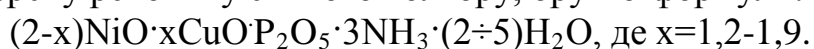
Розробка методів синтезу аміачних фосфатів та дифосфатів гетерометального типу, що містять одночасно два чи навіть три йони d-металів, мала метою регулювання співвідношення йонів металів і, таким чином, мати можливість програмування їх хімічних та фізико-хімічних властивостей, зокрема, важливих при використанні їх у якості пігментів, мікроелементних преміксів, люмінофорів (табл. 4-7).

Прикладом таких сполук може слугувати твердий подвійний гідратований акваамінодифосфат нікелю-міді, в якому можна

регулювати співвідношення вмісту Ni:Cu в широких межах їх мольних часток - $(0,10 \div 0,8) : (1,9 \div 1,2)$ моль:моль.

Препаративна методика. Подвійні гідратовані аміачні дифосфати нікелю(II)-міді(II) одержували наступним чином. В якості вихідних реагентів використовували гідратовані дифосфати нікелю і міді загальної формули $Me_2P_2O_7 \cdot 5 \div 6H_2O$ (де Me – Ni, Cu), концентрований водний розчин аміаку ($23 \div 25\%$ мас.) та ацетон. Синтез виконували у такому порядку. Наважки дифосфатів нікелю та міді, взятих, виходячи із заданого мольного співвідношення Ni : Cu в цільовому продукті, повністю розчиняли у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної для утворення іонів тетраамінікелю та тетраамініміді. Одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів міді та нікелю.

В табл. 18 наведені умови одержання вказаних сполук. При їх висолюванні ацетоном спостерігається формування донної фази у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливали і донну фазу витримували на повітрі при 283-293 К до повного тверднення та досягнення постійної маси. Одержували дисперсну речовину синього кольору, брутто-формули:



Таблиця 18 – Умови одержання твердих гідратованих подвійних аміачних дифосфатів нікелю-міді

№ з/п	Мольне співвідношення Ni : Cu у вихідній суміші	Аніонний состав, % P ₂ O ₅ (відн.)		Склад продуктів висолювання (без врахування домішки *моноформи PO ₄ ³⁻ , яку містять вихідні Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O и Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O)
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	
1	0,1 : 1,9	6,5	93,5	Ni _{0,10} Cu _{1,90} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·2,5H ₂ O
2	0,2 : 1,8	6,1	93,9	Ni _{0,20} Cu _{1,80} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·2,5H ₂ O
3	0,5 : 1,5	6,0	94,0	Ni _{0,45} Cu _{1,55} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·5H ₂ O
4	1,0 : 1,0	8,0	92,0	Ni _{1,0} Cu _{1,0} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O
5	1,5 : 0,5	9,5	90,5	Ni _{1,40} Cu _{0,60} P ₂ O ₇ ·2NH ₃ ·5H ₂ O

*/ вихідні дифосфати нікелю і міді містили 5,0 % P₂O₅ (відн.) домішки PO₄³⁻

Препаративна методика. Кристалічні гідратовані подвійні аміачні дифосфати міді(II)-кобальту(II) складу $CuCoP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot nH_2O$, де n=3-4 одержували шляхом насичення суміші гідратованих дифосфатів міді (II) та кобальту (II) газоподібним аміаком при 15-25°C. Як вихідні реагенти використовують гідратовані дифосфати міді (II) та кобальту (II) загальної формули $Me_2P_2O_7 \cdot (5-$

б)H₂O. Синтез виконували у такому порядку. Наважки дрібнодисперсних дифосфатів міді (II) та кобальту (II), взятих в мольному співвідношенні вмісту йонів металів 1,0 : 1,0 або 1,5 : 0,5, ретельно змішували та тонким шаром поміщали у чашку Петрі, яку протягом 24÷36 год. витримували в атмосфері газоподібного аміаку в герметичній камері до повного переходу твердої фази у рідкий стан. Далі чашку видаляли з аміачної атмосфери, одержаний продукт витримували при 283-293 К на повітрі до постійної маси. В табл. 19 наведена характеристика умов синтезу та склад одержаних речовин.

Таблиця 19 – Умови одержання твердого гідратованого подвійного аміачного дифосфату міді(II)-кобальту(II)

№ з/п	Мольне співвідношення Cd : Co у вихідній суміші	Аніонний склад, % P ₂ O ₅ (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними РФА	Склад продуктів (без урахування домішки моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідних Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O та Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O*)
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻		
1	0,5 : 1,5	9,5	90,5	2	0,5(CoO)·1,5(CuO)·P ₂ O ₅ ·3NH ₃ ·4H ₂ O (механічна суміш двох речовин)
2	1,0 : 1,0	8,0	92,0	1	Co _{1,0} Cu _{1,0} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O
3	1,5 : 0,5	9,0	91,0	2	1,5(CoO)·0,5(CuO)·P ₂ O ₅ ·3NH ₃ ·4H ₂ O

*/ вихідні дифосфати кобальту та міді містять 5,4 % P₂O₅ (відн.) домішки моноформи PO₄³⁻

В результаті реалізації описаного методу синтезу одержали дрібнокристалічну, полідисперсну речовину синьо-фіолетового кольору брутто-формули CuO·CoO·P₂O₅·3NH₃·(3÷4)H₂O, молекулярна формула CuCoP₂O₇·3NH₃·4H₂O. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P₂O₅): P₂O₇⁴⁻ - 92,0; PO₄³⁻ - 8,0 (вихідні дифосфати міді(II) та кобальту(II) містили 5,4% (відн.) P₂O₅ у вигляді PO₄³⁻).

Препаративна методика. Тверді гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-цинку, де можна регулювати співвідношення вмісту Cu : Zn в межах від 1,80 : 0,2 до 0,5 : 1,5 (моль:моль), синтезували, використовуючи у якості вихідних реагентів гідратовані дифосфати міді і цинку загальної формули Me₂P₂O₇·5H₂O (де Me – Cu, Zn), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон. Синтез виконували у такому порядку. Наважки дифосфатів міді та цинку взятих в мольних кількостях від 0,25 до 0,75 розраховані виходячи із заданого мольного співвідношення Cu : Zn в цільовому продукті, повністю розчиняють у концентрованому водному аміаку,

взятому у кількості, що відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної для утворення іонів тетраамінміді та тетраамінцинку. Одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів міді та цинку. При цьому формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливають і донну фазу витримують на повітрі при 283-293 К до повного тверднення та досягнення постійної маси.

Одержали полідисперсну речовину синього кольору, брутто-формули $(2-x)\text{CuO}\cdot x\text{ZnO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5\cdot 3\text{NH}_3\cdot (2\div 3)\text{H}_2\text{O}$, де $x=0,2-1,5$. В табл. 20 наведено умови та результати синтезів.

Таблиця 20 – Умови одержання твердих гідратованих подвійних аміачних дифосфатів міді-цинку

№ з/п	Мольне співвідношення Cu : Zn у вихідній суміші	Аніонний склад, % P_2O_5 (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними РФА	Склад продуктів висолювання (без урахування домішки *моноформи PO_4^{3-} , що міститься у вихідних $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		
1	1,90 : 0,10	7,5	92,5	2	Суміш двох речовин
2	1,80 : 0,20	7,0	93,0	1	$\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3\text{NH}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
3	1,5 : 0,5	7,0	93,0	1	$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3\text{NH}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	1,0 : 1,0	8,2	91,8	1	$\text{CuZnP}_2\text{O}_7\cdot 3\text{NH}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
5	0,5 : 1,5	8,5	91,5	1	$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*/ вихідні дифосфати міді та цинку містять 6,0 % P_2O_5 (відн.) домішки моноформи PO_4^{3-} .

Препаративна методика. Тверді гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-кадмію, де можна регулювати співвідношення вмісту Cu: Cd в широких межах їх мольних часток - $(0,50\div 1,5) : (1,5\div 0,5)$ моль: моль, одержували наступним способом. В якості вихідних реагентів використовували гідратовані дифосфати міді і кадмію загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 4\div 5\text{H}_2\text{O}$ (де Me - Cu, Cd), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон. Синтез виконують у такому порядку. Наважки дифосфатів міді та кадмію, взятих, виходячи із заданого мольного співвідношення Cu: Cd в цільовому продукті, повністю розчиняли у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної. Одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за

об'єм аміачного розчину дифосфатів міді та кадмію. При цьому формується донна фаза у вигляді рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливали, донну фазу витримували на повітрі при 283-293 К до повного тверднення та досягнення постійної маси. Одержували дисперсну речовину синього кольору, брутто-формули: $(2-x)\text{CuO} \cdot x\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (2-3)\text{NH}_3 \cdot (2 \div 4)\text{H}_2\text{O}$, де $x=0,5-1,5$. В табл. 21 наведено умови та результати продуктів синтезу.

Таблиця 21 – Умови одержання твердих гідратованих подвійних аміачних дифосфатів міді-кадмію

№ з/п	Мольне співвідношення Cu : Cd у вихідній суміші	Аніонний склад, % P ₂ O ₅ (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними РФА	Склад продуктів висолювання (без урахування домішки *моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідних та Cd ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O)
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻		
1	0,2 : 1,8	6,2	93,8	2	Cu _{0,2} Cd _{1,8} P ₂ O ₇ ·2NH ₃ ·4H ₂ O механічна суміш двох речовин
2	0,6 : 1,4	6,0	94,0	1	Cu _{0,6} Cd _{1,4} P ₂ O ₇ ·2NH ₃ ·4H ₂ O
3	1,1 : 0,9	7,0	93,0	2	Cu _{1,1} Cd _{0,9} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O механічна суміш двох речовин
4	1,5 : 0,5	7,2	92,8	1	Cu _{1,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O
5	1,8 : 0,2	8,0	92,0	2	Cu _{1,8} Cd _{0,2} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·2,5H ₂ O механічна суміш двох речовин

*/ вихідні дифосфати міді та кадмію містили 5,0 % P₂O₅ (відн.) домішки моноформи PO₄³⁻

Препаративна методика. Тверді подвійні гідратовані аміачні дифосфати нікелю(II)-кадмію, одержували, регулюючи співвідношення вмісту Ni : Cd в межах їх мольних часток - (0,5÷1,2) : (1,5÷0,8) моль:моль. В якості вихідних реагентів використовували гідратовані дифосфати нікелю і кадмію загальної формули Me₂P₂O₇·4÷6H₂O (де Me-Ni, Cd), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон. Синтез виконують у такому порядку. Наважки дифосфатів нікелю та кадмію взятих, виходячи із заданого мольного співвідношення Ni:Cd в цільовому продукті, повністю розчиняють у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної. Одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину. При цьому формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливають і донну фазу витримують на повітрі при 283-293 К до повного тверднення та досягнення постійної маси.

Одержували дисперсну речовину зеленого кольору, брутто-формули: $(2-x)\text{NiO} \cdot x\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1,0-2,5)\text{NH}_3 \cdot (2 \div 3)\text{H}_2\text{O}$, де $x=0,8-1,5$.

Аналогічно до подвійних амічних моно- та дифосфатів можна передбачити утворення потрійних моно- та дифосфатів, що показано на наведених нижче прикладах.

Препаративна методика. Потрійна сіль монофосфату аквааміноміді(II)-цинку-кадмію загального складу $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_z(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ де $x:y:z=0,75 \div 1,5$; $n=2,3 \div 3,0$; $m=2,5 \div 3,0$, одержали шляхом розчинення суміші гідратованих монофосфатів міді(II), цинку та кадмію у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятому із розрахунку 110-120% стехіометрично необхідної кількості.

Синтез виконували у такій послідовності операцій: наважки дрібнодисперсних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у відповідних мольних співвідношеннях $\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Cd}^{2+}$, змішували між собою та повністю розчиняють у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометрично розрахованої кількості. До одержаного аміачного розчину монофосфатів міді(II), цинку та кадмію додавали ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяли від маточного розчину і витримували на повітрі при 291-298 К до повного тверднення та постійної маси.

В табл. 22 наведено умови та результати продуктів синтезу.

Таблиця 22 – Хімічний склад монофосфатів аквааміноміді(II)-цинку-кадмію

Мольне співвідношення $\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Cd}^{2+}$ у вихідній суміші	Компонентний склад, мас. %						Склад продуктів висолювання
	CuO	ZnO	CdO	P_2O_5	NH_3	H_2O	
1,00:1,00:1,00	15,27	15,66	24,63	27,28	7,51	9,66	$\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$
1,50:0,75:0,75	22,92	18,46	11,76	27,28	9,89	9,65	$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$
0,75:1,50:0,75	11,67	23,88	18,79	27,75	9,51	8,66	$\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,9\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

0,75:0,75:1,50	10,87	11,08	35,08	25,84	7,61	9,82	$\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$
----------------	-------	-------	-------	-------	------	------	---

За даними РФА, синтезовані за таких умов потрійні солі монофосфатів аквааміноміді(II)-цинку-кадмію є кристалічними сполуками, за виключенням варіанту, де мольна частка кадмію становить більше 1,0.

Кристалографічні характеристики синтезованих кристалічних сполук наведено в табл. 23.

Таблиця 23 – Кристалографічні характеристики монофосфатів аквааміноміді(II)-цинку-кадмію (сингонія – ромбічна)

Сполука	Параметри елементарної комірки			V, нм ³
	a, нм	b, нм	c, нм	
$\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	0,9921(7)	1,2784(4)	2,0008(7)	2,5377
$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	0,9974(1)	1,2621(2)	2,0039(1)	2,5226
$\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,9\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1,0029(6)	1,5939(8)	2,0011(6)	3,1987

Потрійна сіль моно фосфату аквааміонікелю(II)-цинку-кадмію загальної формули $\text{Ni}_{3-x-y}\text{Zn}_x\text{Cd}_y(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ де $x=y=z=0,75 \div 1,5$; $n=2,0 \div 3,5$; $m=2,7 \div 3,5$ була синтезована за описаною нижче методикою.

Препаративна методика. Синтез виконували у такій послідовності операцій: наважки дрібнодисперсних $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у відповідних мольних співвідношеннях між $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Cd}^{2+}$, змішували між собою та повністю розчиняли у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку. Далі до одержаного аміачного розчину додавали ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при 291-298 К до повного тверднення та постійної маси. По мірі висихання колір змінювався з темно-синього до світло-зеленого. Склад синтезованих монофосфатів аквааміонікелю(II)-цинку-кадмію регульованого складу за вмістом катіонів металів наведено у табл. 24.

Таблиця 24 – Хімічний склад монофосфатів аквааміонікелю(II)-цинку-кадмію

Мольне співвідношення	Компонентний склад, мас. %	Склад продуктів розчинення
-----------------------	----------------------------	----------------------------

	NiO	ZnO	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	
1,0:1,0:1,0	14,17	15,57	23,79	26,81	9,34	11,13	Ni _{1,0} Zn _{1,0} Cd _{1,0} (PO ₄) _{2,0} ·2,9NH ₃ ·3,3H ₂ O
1,5:0,75:0,75	21,07	11,37	17,99	26,65	11,07	11,77	Ni _{1,5} Zn _{0,75} Cd _{0,75} (PO ₄) _{2,} 0 ·3,5NH ₃ ·3,5H ₂ O
0,75:1,5:0,75	10,88	23,70	18,51	27,55	10,20	9,45	Ni _{0,75} Zn _{1,5} Cd _{0,75} (PO ₄) _{2,} 0 ·3,1NH ₃ ·2,7H ₂ O
0,75:0,75:1,5	11,36	10,39	35,67	26,41	6,32	9,84	Ni _{0,75} Zn _{0,75} Cd _{1,5} (PO ₄) _{2,} 0 ·2,0NH ₃ ·2,9H ₂ O

За даними РФА синтезовані за таких умов потрійні солі монофосфату акваамінонікелю(II)-цинку-кадмію є аморфними сполуками, за виключенням складу, де мольна частка кадмію становить більше 1,0. Відповідна кристалічна сполука характеризується наступними параметрами кристалічної ґратки, ромбічної сингонії: $a = 0,5812(3)$, $b = 0,8881(1)$, $c = 0,5030(3)$ нм, $V = 0,2596(5)$ нм³.

В одержаних сполуках наявність координованого катіонами Zn²⁺, Ni²⁺ і Cd²⁺ аміаку підтверджено даними ІЧ спектроскопії. Встановлено, що на ІЧ спектрах потрійних солей монофосфатів акваамінонікелю(II)-цинку-кадмію виявляється слабка смуга поглинання в інтервалі 1465...1445 см⁻¹, характерна для координованої d-металом молекули аміаку, на яку одночасно має вплив водневий зв'язок з молекулами H₂O або аніоном PO₄³⁻. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO₄³⁻ у області 1090...535 см⁻¹ доводять присутність ортофосфатної групи і є наявними в ІЧ спектрах всіх досліджених сполук. В інтервалі 1205-1390 см⁻¹ виявлено 4 смуги поглинання, які відповідають коливанням молекул NH₃ координованих d-металами.

Одержано гідратований потрійний аміачний дифосфат нікелю(II)-міді(II)-цинку, в якому можна регулювати співвідношення вмісту Ni:Cu:Zn в широких межах їх мольних часток - (0,30÷0,67) : (0,80÷1,20) : (0,30÷0,55).

Препаративна методика. Потрійний твердий розчин гідратованого аміачного дифосфату нікелю-міді-цинку одержали наступним чином. В якості вихідних реагентів використовують гідратовані дифосфати нікелю, міді і цинку загальної формули

$\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5 \div 6\text{H}_2\text{O}$ (де Me – Ni, Cu, Zn), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон.

Синтез виконували у такому порядку. Наважки дифосфатів нікелю, міді та цинку взятих, виходячи із заданого мольного співвідношення Ni : Cu : Zn в цільовому продукті, повністю розчиняли у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає дозі 120% стехіометрично необхідної. Одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів нікелю, міді та цинку.

При цьому формується донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливали і донну фазу витримували на повітрі при 283-293 К до повного тверднення та досягнення постійної маси.

Одержали дисперсну речовину синього кольору, брутто-формули: $\text{Ni}_{2-(x+y)}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $x = 0,8-1,2$; $y = 0,30-0,55$; $n = 3$; $m = 2-6$.

Відповідно до експериментальних даних, наведених в табл. 25, кристалічний продукт утворюється в тому випадку, коли мольна частка Ni, Zn менша за мольну частку Cu, тобто при співвідношенні (Ni+ Zn) :Cu = (0,80):1,20.

Таблиця 25 – Умови одержання твердих гідратованих потрійних аміачних дифосфатів нікелю(II)-міді(II)-цинку

№ з/п	Мольне співвідношення Ni:Cu:Zn у вихідній суміші	Аніонний склад, % P_2O_5 (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними РФА	Склад продуктів висолування (без урахування домішки *моноформи PO_4^{3-} , що міститься у вихідних $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		
1	0,65:0,80:0,55	8,0	92,0	-	$\text{Ni}_{0,67}\text{Cu}_{0,80}\text{Zn}_{0,55}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рентгеноаморфний)
2	0,50:1,00:0,50	8,0	92,0	-	$\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{1,00}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рентгеноаморфний)
3	0,30:1,20:0,50	6,0	94,0	1	$\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
4	0,40:1,20:0,40	6,0	94,0	1	$\text{Ni}_{0,40}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,40}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
5	0,50:1,20:0,30	6,2	93,8	1	$\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

* / вихідні дифосфати нікелю, міді та цинку містять 5,0 % P_2O_5 (відн.) домішки моноформи PO_4^{3-}

При іншому поєднанні йонів d-металів виділено гідратовані акваамінодифосфати нікелю(II)-міді(II)-цинку. В якості вихідних реагентів використали гідратовані дифосфати нікелю, міді і кадмію загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4 \div 6\text{H}_2\text{O}$ (де Me – Ni, Cu, Cd), концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) та ацетон.

Препаративна методика. Наважки дифосфатів нікелю, міді та кадмію взятих, виходячи із заданого мольного співвідношення Ni:Cu:Cd в цільовому продукті, повністю розчиняли у концентрованому водному аміаку, взятому у кількості, що відповідає дозі 120% від стехіометрично необхідної. Одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3 рази більший за об'єм аміачного розчину дифосфатів нікелю, міді та цинку. При цьому формувалася донна фаза у вигляді маслянистої рідини інтенсивно синього кольору. Маточний розчин зливали і донну фазу витримували на повітрі при 15÷25°C до повного тверднення та досягнення постійної маси. Одержували дисперсну речовину синього кольору, молекулярної-формули: $Ni_{0,6}Cu_3Cd_{0,4}(P_2O_7)_2 \cdot 7NH_3 \cdot H_2O$.

Отже, гідратовані аміачні моно- чи дифосфати двовалентних d-металів та їх аналоги, що містять одночасно два і три йони металів, оптимально виділяти з водно-аміачних розчинів, при цьому використовуючи висолуючі органічні агенти. Важливим чинником є порядок додавання органічних розчинників. Для гідратованих аміачних моно- та дифосфатів, які містили у своєму складі кобальт(II), цей шлях не є прийнятним, так як у водно-аміачних розчинах відбувається окислення Co^{2+} в Co^{3+} , тому їх можна синтезувати тільки через насичення твердих фосфатів в статичних умовах газоподібним аміаком.

В табл. 27 наведені одержаних індивідуальних, подвійних та потрійних твердих гідратованих аміачних дифосфатів з характеристикою їх аніонного складу.

Таблиця 27 – Хімічні формули одержаних індивідуальних дифосфатів

№ п/п.	Молекулярна формула гідратованих аміачних дифосфатів	Аніонний склад, відн. %	
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$
1.	$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot (2,5-3)H_2O$	8,9	91,1
2.	$Zn_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot (1,5-2)H_2O$	7,6	92,4
3.	$Ni_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 6H_2O$.	4,5	95,5
4.	$2Co_2P_2O_7 \cdot 7NH_3 \cdot 11H_2O$	6,2	93,8
5.	$Cd_2P_2O_7 \cdot (2-3)NH_3 \cdot (4,5-5,0)H_2O$	5,4	94,6
6.	$Cu_{0,6}Cd_{1,4}P_2O_7 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$	6,0	94,0
7.	$Cu_3Cd(P_2O_7)_2 \cdot 6NH_3 \cdot 8H_2O$	7,2	93,8
8.	$Cu_xZn_{(2-x)}P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot (2,5-3,0)H_2O$ (де $x=1,5-1,0$)	7,3	92,7
9.	$Cu_{1,8}Zn_{0,2}P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2,5H_2O$	7,0	93,0
10.	$Ni_{0,10}Cu_{1,90}P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2,5H_2O$	6,0	94,0
11.	$Ni_{0,20}Cu_{1,80}P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 2,5H_2O$	6,0	94,0
12.	$Co_{1,00}Cu_{1,00}P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,0H_2O$	8,0	92,0
13.	$Ni_{0,5}Cd_{1,5}P_2O_7 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$	4,5	95,5

14.	$\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	6,0	94,0
15.	$\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	5,2	94,8

2.2 Хімічна природа акваамінофосфатів

Асортимент синтезованих подвійних та потрійних змішаноаніонних фосфатів досить широкий (Додатки 2 та 3) дозволяє здійснити вибір умов синтезу залежно від тих характеристик фосфатних матеріалів, які є необхідними для кожного конкретного споживача.

Таким чином, виходячи із компонентного складу одержаних акваамінофосфатів, їх можна розглядати як монометальні, подвійні, потрійні та змішаноаніонні солі, а за вмістом води і аміаку – як акваамінокомплекси.

Систематичні дослідження синтезованих акваамінофосфатів, виконані методом ІЧ спектроскопії (рис. 9) свідчать, що координування молекул NH_3 d-металами відбувається за двома механізмами:

- Лише донорно-акцепторна взаємодія $\text{Me}^{2+} \leftarrow \text{NH}_3$;
- Одночасно донорно-акцепторна взаємодія NH_3 з d-металом та водневий зв'язок з молекулами H_2O або з фосфатними аніонами.

Про це, зокрема, свідчить мультиплікативний характер смуги поглинання в області $1285 \dots 1230 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає симетричним деформаційним коливанням координованого аміаку. Вона включає щонайменше два максимуми, що відповідають молекулам аміаку з різною енергією зв'язку.

Узагальнені дані щодо стану синтезованих речовин (рис. 10) свідчать про те, що у більшості випадків гетерометальні акваамінофосфати виділяються із розчину у вигляді кристалічних твердих розчинів.

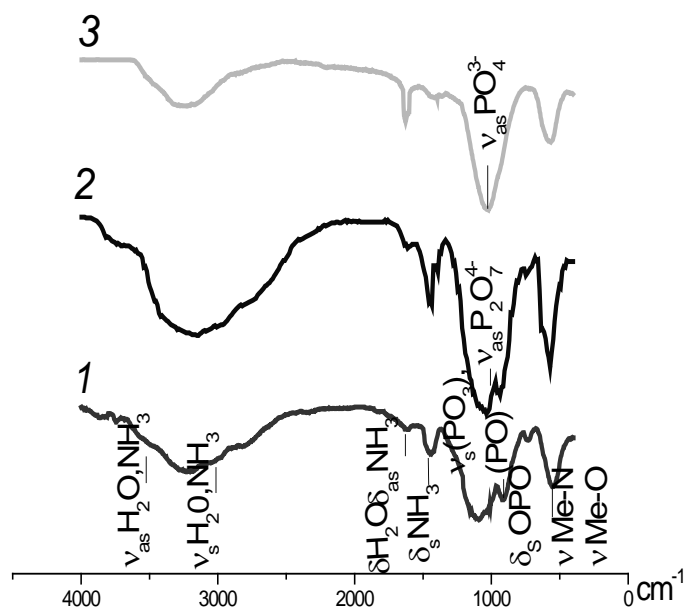
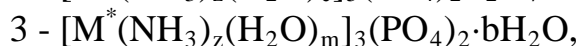
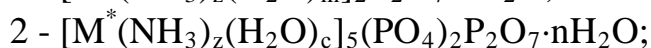
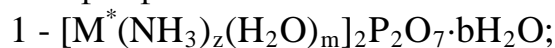


Рисунок 9 – Характерні ІЧ спектри акваамінофосфатів:



де M^* – один або декілька катіонів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+})

Акваамінодифосфати	
рентгеноаморфні - Zn, Co, Ni	Кристалічні - Cu, Cd
$Zn_xCd_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-1$	$Zn_{1,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,2H_2O$
$Co_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-1$	$CoCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$
$Ni_xCu_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 1-1,6$	$Ni_xCu_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,1-0,45$
$Ni_xZn_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,3-1,7$	$Ni_xCd_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-0,9$
$Cu_{0,5}Zn_{1,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$	$Cu_xZn_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 1-1,5$
	$Cu_xCd_{2-x}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,6-1,5$
$Co_{2-x-y}Ni_xZn_yP_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-1$; $y = 1-0,5$	$Ni_{0,3}Cu_{1,5}Cd_{0,2}P_2O_7 \cdot 3,5NH_3 \cdot 2,0H_2O$
$Co_{2-x-y}Ni_xCu_yP_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-1$; $y = 1-0,5$	$Cu_{1,0}Zn_{0,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,6H_2O$
$Cu_xZn_yCd_{2-x-y}P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,5-1,33$; $y = 1-0,34$	$Cu_{2-x-y}Ni_xZn_yP_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 0,3-0,5$; $y = 0,5-0,3$
$M_5(PO_4)_x(P_2O_7)_y \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, $x = 2$; $y = 1$	$Cd_{5,0}(PO_4)_{2,0}(P_2O_7)_{1,0} \cdot 2,0NH_3 \cdot 8,4H_2O$

$\text{Cd}_{5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-3; y = 1,33-2,67; z = 0,5-1,5$	$\text{Zn}_{5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-3; y = 1,33-2; z = 1-1,5$
$\text{Cu}_{5-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-2; y = 0,67-2; z = 2-1$	$\text{Cu}_{5-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2,5-4; y = 1,33-2,67; z = 0,5-1,5$
$\text{Ni}_{5-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-4; y = 0,67-2,67; z = 0,5-2$	$\text{Zn}_{5-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-4; y = 0,67-2; z = 1-2$
	$\text{Co}_{5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-4; y = 0,67-2,67; z = 0,5-2$
	$\text{Co}_{5-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-4; y = 0,67-2,67; z = 0,5-2$
	$\text{Co}_{5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2,5-4; y = 1,67-2,67; z = 0,5-1,25$
	$\text{Co}_{5-x-y}\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{PO}_4)_p(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-3; y = 1-3; p = 2,23-2,67; z = 0,5-0,85$
	$\text{Co}_{5-x-y}\text{Ni}_x\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_p(\text{P}_2\text{O}_7)_z \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-3; y = 1-3; p = 1,32-2,67; z = 0,5-1,5$
$\text{Cd}_{3-x-y}\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z(\text{PO}_4)_p \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x=0,75-1,5; y=0,75-1,5; z=0,75-1,12; p=0,5-1$	$\text{Cd}_{3-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_p \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x=0,6-1,8; y=0,6-1,8; z=0,8-1,6; p=0,3-0,9$
$\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5; y = 1,5-0,75$	$\text{Co}_{3-x-y}\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5; y = 1,5-0,75$
$\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$	$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5; y = 1,5-0,75$
$\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-2,4$	$\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1,5$
$\text{Zn}_x\text{Cu}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1; x = 2-2,5$	$\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$
$\text{Zn}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,6-2,4$	$\text{Ni}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-2$
	$\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,6-1,5$
	$\text{Zn}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
Акваміномонофосфати Cu, Zn, Co, Ni, Cd - кристалічні	

Рисунок 10 – Схема «дерева» аквамінофосфатів d-металів за ознаками зміни складу і стану речовини

Ознаками утворення твердих розчинів вказаних гетерометальних аквамінофосфатів можуть бути лінійні зміни параметрів елементарної ґратки a, b, c та її об'єму, які показано на діаграмі (рис. 11). Механізм утворення твердих розчинів заміщення можна пояснити навіть у тому випадку, коли спільну кристалічну ґратку утворюють великі за розміром катіони Cd^{2+} з меншими йонами

Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} або Co^{2+} . Дійсно, в цій системі тверді розчини (заміщувального типу) можуть розповсюджуватись по такому великому інтервалу співвідношень $\text{M}^*\text{O} : \text{M}^{**}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,8$), тільки коли обмінні йони мають відповідні розміри.

В особливих випадках, коли в гетерометальній сполуці наявні катіони Co^{2+} , їх йонні радіуси залежать від спінового стану, як наведено в табл. 28. Тому, щоб відповідати структурним вимогам повної розчинності в твердій речовині між двома крайніми інтервалами значень, наприклад $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, очікувана електронна конфігурація, будучи адаптованою за допомогою йонів Co^{2+} , є високоспіною. Фактично, таке розташування електронів сприяє збільшенню йонних радіусів, що скорочує різницю в розмірах між катіонами M^{2+} та заміщеним Cd^{2+} (або між M^{2+} та заміщеними катіонами Co^{2+}).

Крім того, ця високоспінова конфігурація також поєднується з добре відомими низькими внутрішньокристалічними полями, що розщеплені аніонами кисню, таким чином, як і кисневі ліганди, що розташовані попереду спектроскопічних рядів. Окрім того, ізотипічний характер структур, який часто спостерігається для твердих розчинів типу $\text{Co}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_{5-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z$, $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2$, де ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) може також пояснити, чому вони у вигляді акваамінофосфатів бувають розташовані в межах практично необмеженого ряду заміщень $0 \leq x \leq 1$.

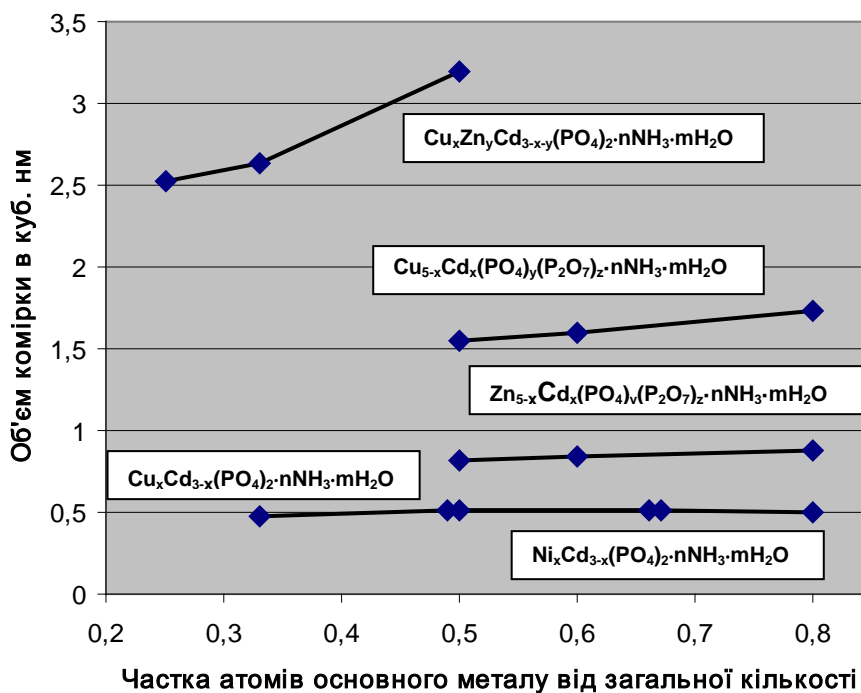


Рисунок 11 – Зміна об'єму елементарної комірки в залежності від частки атомів основного металу у твердому розчині.

Таблиця 28 – Йонні радіуси залежно від електронної конфігурації та спінового стану в октаедричних полях лігандів

Катіони	Електронна d-конфігурація	Стан спіну	Йонні радіуси, нм
Cd^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^4$	низькоспіновий	0,095
Cu^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^3$	високоспіновий	0,080
	$t_{2g}^6 e_g^3$	низькоспіновий	
Zn^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^4$	високоспіновий	0,083
	$t_{2g}^6 e_g^4$	низькоспіновий	
Co^{2+}	$t_{2g}^5 e_g^2$	високоспіновий	0,745
	$t_{2g}^6 e_g^1$	низькоспіновий	0,65
Ni^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	високоспіновий	0,69
	$t_{2g}^6 e_g^2$	низькоспіновий	

3 ТЕРМІЧНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ФОСФАТІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Особливості термічних перетворень фосфатів

Реакції дегідратації фосфатів – важливий ланцюг окремих стадій технології хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [1-5, 8, 12]. Тому важливим є знання закономірностей процесів зневоднення гідратованих фосфатів для визначення температурних інтервалів застосування певних сполук та надання окремим формам індивідуальних фосфатів таких специфічних особливостей, як забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо.

Основні принципи процесів дегідратації фосфатів двовалентних металів розроблялися протягом останніх 30 років [10-12, 42] з природною еволюційною зміною понять та уявлень по мірі розвитку рівня техніки термічного аналізу та аналізу речовинного складу фосфатних аніонів. Сьогодні залишаються актуальними такі питання дослідження термолізу гідратованих та протонованих фосфатів двовалентних металів:

- Кількісна оцінка реакцій внутрішньомолекулярного гідролізу сполук;
- Встановлення кількісних показників, що характеризують закономірності процесів поліконденсації та деструкції фосфат-аніонів;
- Визначення умов стадійної дегідратації кристалогідратів та аміакатів для одержання нових сполук та матеріалів.

Порівняльна оцінка можливостей традиційного термічного аналізу та термогравіметрії в квазіізотермічних квазіізобарних умовах для одержання фосфатних матеріалів високої чистоти шляхом зневодненням їх гідратів показала, що, оскільки традиційний термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації кристалогідратів розглядається як оборотна реакція [43] $[\text{MeO}_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{P}_2\text{O}_5)_z] \rightleftharpoons [\text{MeO}_x(\text{H}_2\text{O})_{y-1}(\text{P}_2\text{O}_5)_z] + \text{H}_2\text{O}$, одержані з його допомогою температури термічної дисоціації будуть залежати і від парційного тиску водяної пари в реакторі, і від швидкості нагрівання. Тобто, продукти дегідратації фосфатів з динамічним їх нагріванням часто не відповідають рівноважному стану реакції зневоднення на окремих стадіях процесу.

Суть термогравіметричного аналізу з нагріванням зразку в квазіізотермічних квазіізобарних умовах полягає в тому, що лінійне нагрівання речовини ($3-5^0/\text{хв}$) здійснюється лише до початку реакції дисоціації, а далі нагрівання печі регулюється таким чином, щоб до кінця стадії процесу дегідратації забезпечувалась постійна (задається попередньо) швидкість зміни маси, тобто розкладання відбувається в умовах, що близькі до ізотермічних [44]. В цьому випадку одночасно досягається максимальне наближення до умов промислової технології термічного синтезу речовин.

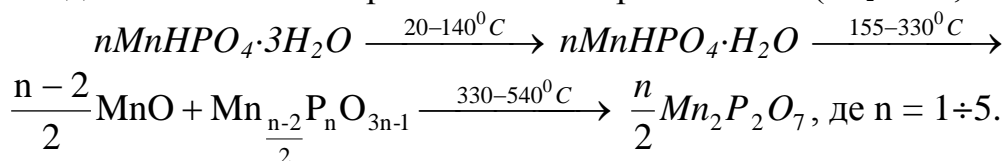
Методика визначення хімічної суті термолізу фосфатів включала одержання зразків проміжних продуктів зневоднення в характерних точках кривих термічного аналізу та їх дослідження методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, рентгенографії, кількісної паперової хроматографії [2].

За даними літератури та запитамі науки, техніки і виробництва [3, 10, 12, 45], найбільш поширені процеси за участю фосфатів, що супроводжуються внаслідок їх зневоднення або конденсацією аніону (одержання дифосфатів), або її повною відсутністю (одержання оксифосфатів).

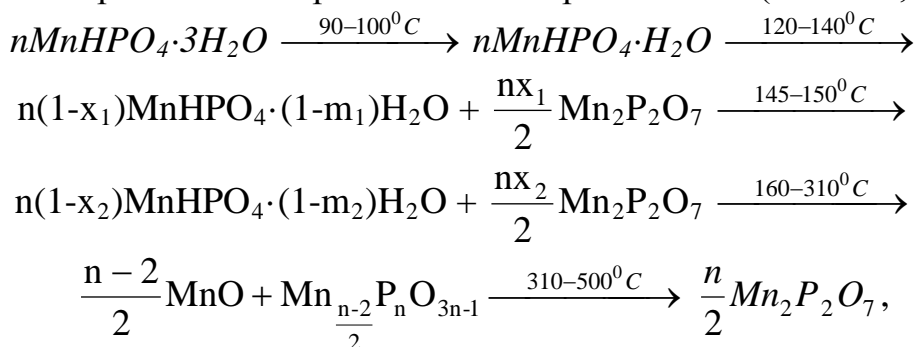
3.2 Одержання індивідуальних дифосфатів

Базовою реакцією утворення безводних індивідуальних дифосфатів двовалентних металів є термоліз гідрофосфатів ($\text{MeHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), подвійних фосфатів металу-амонію ($\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) та гідратованих дифосфатів металів ($\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Нижче в схемах процесів дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень [46-52], курсивом вказані вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад:

динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

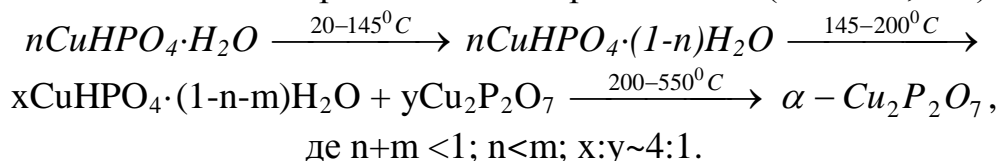


квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



де до 160°C $n = 1 \div 2$; $x_1 \sim 0,25$ (25%); $x_2 \sim 0,35$ (35%); $m_1 < m_2 < 1$;
при $160-310^\circ\text{C}$ $n = 1 \div 3$.

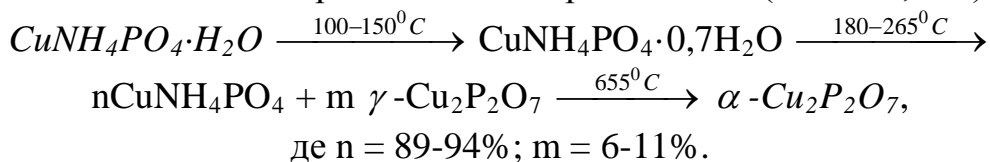
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



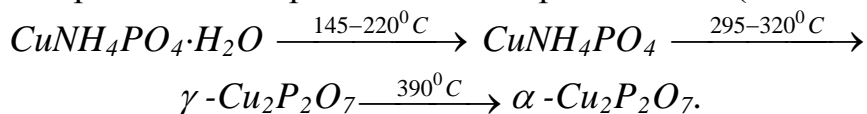
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



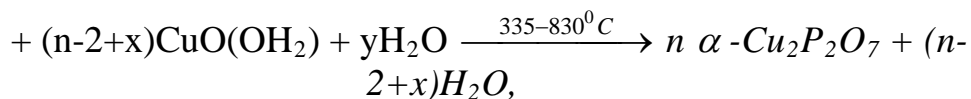
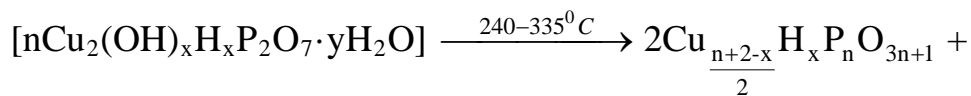
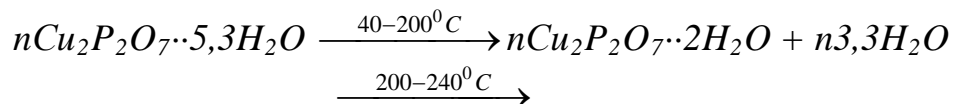
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)

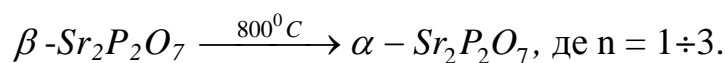
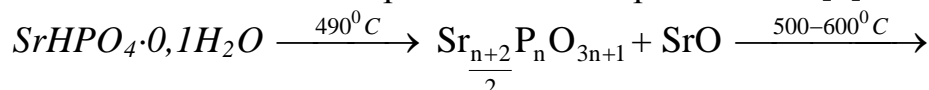


динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

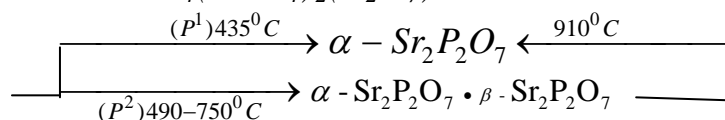
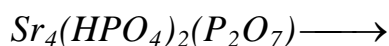
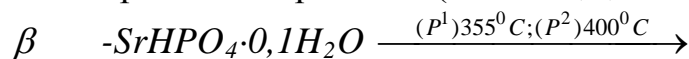


де $x \leq 0,5$; $1 < y < 2$; $2 < n < 3$.

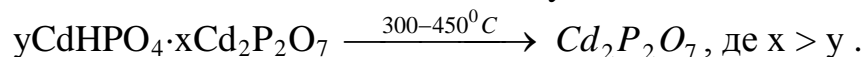
динамічний режим нагрівання [3]



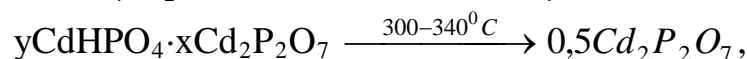
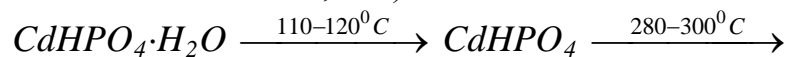
квазіізотермічний режим нагрівання ($P^1\text{H}_2\text{O} \sim 0,8$; $P^2 \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P\text{H}_2\text{O} \sim 0,2$ ат)



квазіізотермічний режим нагрівання ($P\text{H}_2\text{O} \sim 0,8$ ат)



де y зменшується з 94 до 7%, а x зростає з 6 до 93%.

Співставлення схем термічних перетворень фосфатів марганцю, міді, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що термічні перетворення з конденсацією фосфат-аніону залежать, щонайменше, від речовинного складу вихідних сполук та режиму їх термолізу і характеризуються наступними закономірностями:

- Рівень підвищення температур повного зневоднення однотипних сполук і утворення індивідуальних дифосфатів металів у динамічному режимі нагрівання по відношенню до квазіізотермічного процесу у герметизованому реакторі ($P\text{H}_2\text{O} \sim 0,8$ ат) змінюється у такій послідовності: $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40°C) < $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (110°C) < $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (155°C) < $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (170°C);

- в процесі одержання дифосфату міді дегідратацією різних вихідних речовин в динамічних умовах нагрівання кінцева температура зневоднення зростає в ряду:

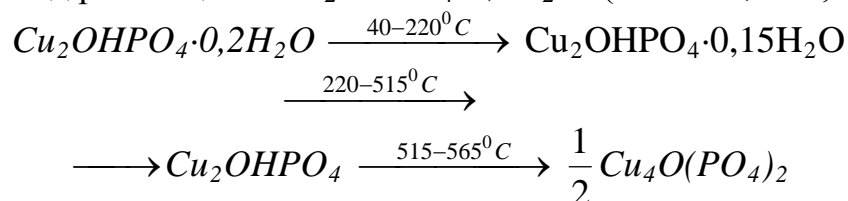
$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (555°C) < $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (655°C) < $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ (830°C), в той час як у квазіізотермічному режимі нагрівання ця різниця малопомітна: $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (400°C) \geq $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (390°C);

- квазіізотермічний квазіізобарний режим зневоднення протонуваних та гідратованих фосфатів забезпечує рівноважні умови здійснення окремих стадій дегідратації і можливість виділення проміжних сполук індивідуального складу, як CuHPO_4 , CuNH_4PO_4 , $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, CdHPO_4 , синтез яких іншими способами проблематичний.

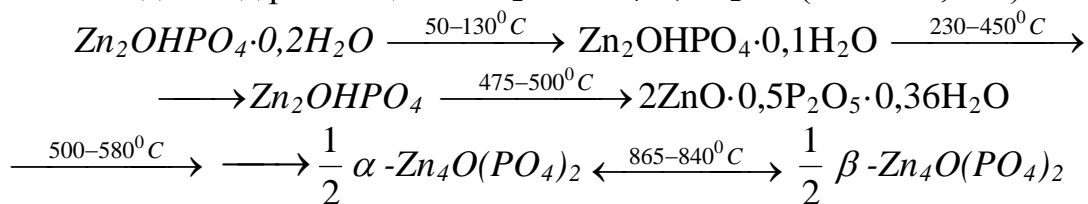
3.3 Одержання індивідуальних оксифосфатів

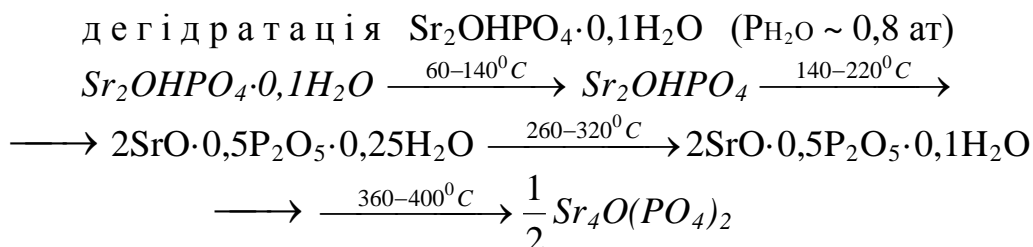
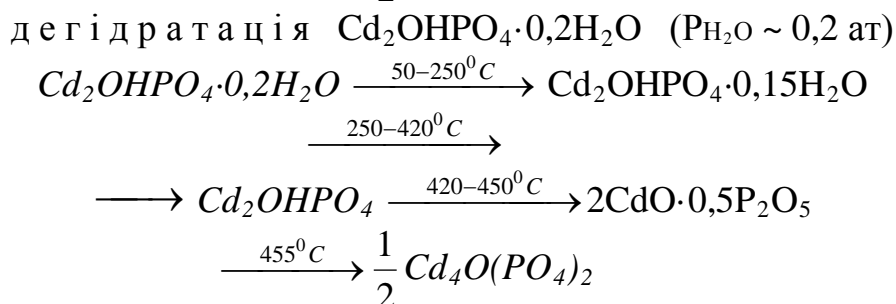
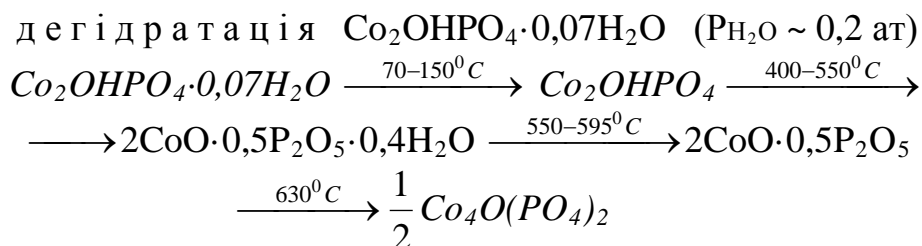
Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення індивідуальних оксифосфатів двовалентних металів є термоліз гідроксофосфатів ($\text{M}_2\text{OHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Ці процеси відносяться до маловивчених, оскільки до недавнього часу були відомі лише основні фосфати декількох елементів [2, 10], перелік яких нам вдалось розширити синтезом індивідуальних гідроксофосфатів двовалентних міді, кобальту, цинку, кадмію і стронцію [53-56]. Нижче в схемах процесів їх дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень, як і в попередньому випадку курсивом вказані вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад. Слід відзначити, що послідовність процесу дегідратації основних фосфатів мало залежить від режиму нагрівання, але при підвищенні парційного тиску пари води в реакторі спостерігається більш чітке розділення процесу на окремі стадії (звуження температурних інтервалів):

д е г і д р а т а ц і я $\text{Cu}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05-0,2$ ат)



д е г і д р а т а ц і я $\text{Zn}_2\text{OHPO}_4 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)





Співставлення схем термічних перетворень основних фосфатів кобальту, міді, цинку, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що їх термічні перетворення залежать лише від речовинного складу вихідних сполук та температури і характеризуються наступними закономірностями:

- Термоліз не супроводжується конденсацією фосфат-аніону, що свідчить про відсутність реакцій його протонування внаслідок внутрішньомолекулярного гідролізу;
- Температура початку процесу зневоднення сполук складу M_2OHPO_4 залежить від типу катіону (М) і зростає в ряду обернено пропорційно до розміру іонів M^{2+} : Sr_2OHPO_4 (390°C) < Cd_2OHPO_4 (425°C) < Zn_2OHPO_4 (500°C) < Cu_2OHPO_4 (515°C) < Co_2OHPO_4 (540°C);
- З використанням методу кореляційного аналізу кореляційним аналізом розраховано рівняння лінійної регресії між температурою початку процесу зневоднення ($t^\circ\text{C}$) [57] сполук складу M_2OHPO_4 та радіусами катіонів (R, нм):

$$t = (789 \pm 27) - (3,6102 \pm 0,3002) \cdot R.$$

Коефіцієнт кореляції $r = -0,6538$ свідчить про близьку до лінійної залежність між вказаними показниками, а його від'ємне значення пояснюється спадним характером залежності.

Таким чином, співставлення результатів процесів дегідратації сполук типу $M\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які відносяться до оборотних реакції, та $\text{Me}_2\text{OHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які відносяться до необоротних реакцій, дозволяє зробити висновок про те, що в першому випадку шляхом регулювання тиску та температури для створення квазіізотермічних квазіізобарних умов можна одержувати крім кінцевих індивідуальних продуктів зневоднення типу $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ще й проміжні сполуки як CuHPO_4 , CuNH_4PO_4 , CdHPO_4 , $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. В другому випадку подібна закономірність може спостерігатися лише на стадії утворення сполук типу M_2OHPO_4 із $\text{M}_2\text{OHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n < 0,2$ і де вода у формі іонів OH^- , H_3O^+ відповідальна за певну кристалічну структуру солі. Видалення цієї води характеризує початок деструкції $2\text{M}_2\text{OHPO}_4$ до $4\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ з наступним формуванням $\text{M}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, про що свідчить зміна забарвлення повністю зневоднених продуктів в процесі їх нагрівання.

3.4 Термічні перетворення гетерометальних акваамінофосфатів

Так як найбільш перспективними з точки зору гнучкості регулювання катіонного складу та перетворень аніонної компоненти є гетеро металні та змішаноаніонні фосфатні композиції, в даному розділі розглянуто термічні перетворення саме таких різновидів синтезованих акваамінофосфатів.

3.4.1 Подвійні аміачні монофосфати нікелю(II)-цинку

Даний різновид гетерометальних фосфатів може бути цікавим у якості як пігментів, так і мікроелементних складів та мікродобрив пролонгованої дії.

Подвійні аквааміномонофосфати нікелю(II)-цинку є твердим розчином заміщення, причому область ізоморфності коливається у межах співвідношення $\text{Ni}:\text{Zn}$ від 2,5:0,5 до 0,5:2,5.

Для вивчення термічних властивостей даного твердого розчину проведено диференційно-термічний аналіз цих речовин, криві ДТА зображено на рис. 12.

Порівняння форми кривих та інтенсивності ефектів свідчить скоріше за все про наявність двох типів сполук, у складі яких переважає мольна частка або нікелю(II), або цинку. У аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку, де мольне співвідношення $\text{Ni}:\text{Zn}$ складає від 2:1 до 2,5:0,5 екзотермічні ефекти суттєво зміщені у сторону високотемпературної області. Це свідчить, очевидно, про відмінності у енергії хімічних зв'язків, а саме, що у сполуках з переважанням мольної частки нікелю ліганди (вода та аміак) значно міцніше координовані центральними атомами, напевне, переважно

саме нікелем. Цікаво відмітити, що в аналогічному випадку подвійного фосфату кобальту(II)-цинку такого зміщення не спостерігалось, хоча загальновізнано, що кобальт та нікель близькі за своїми властивостями у якості комплексоутворювачів, і координаційні числа та радіус двозарядних іонів Co^{2+} та Ni^{2+} достатньо близькі.

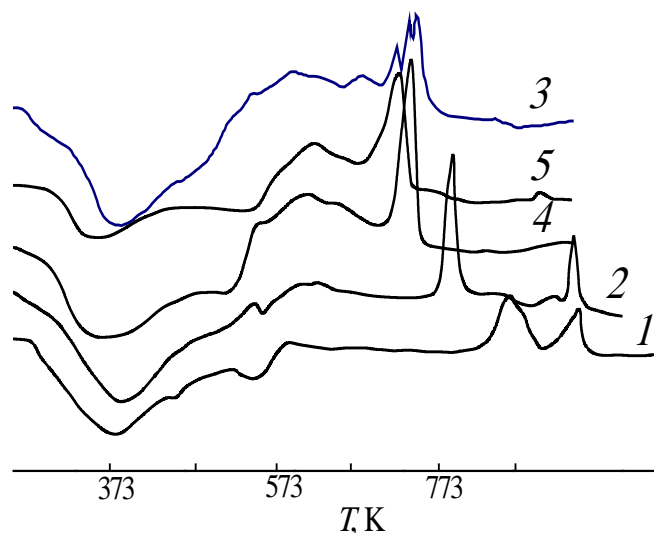


Рисунок 12 – Криві ДТА $\text{Ni}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ni}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,8\text{NH}_3 \cdot 7,0\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ (5)

За даними РФА, кінцеві продукти термолізу твердих розчинів акваміномонофосфату нікелю(II)-цинку є кристалічними (рис. 13). параметри елементарних комірок яких наведено у табл. 29.

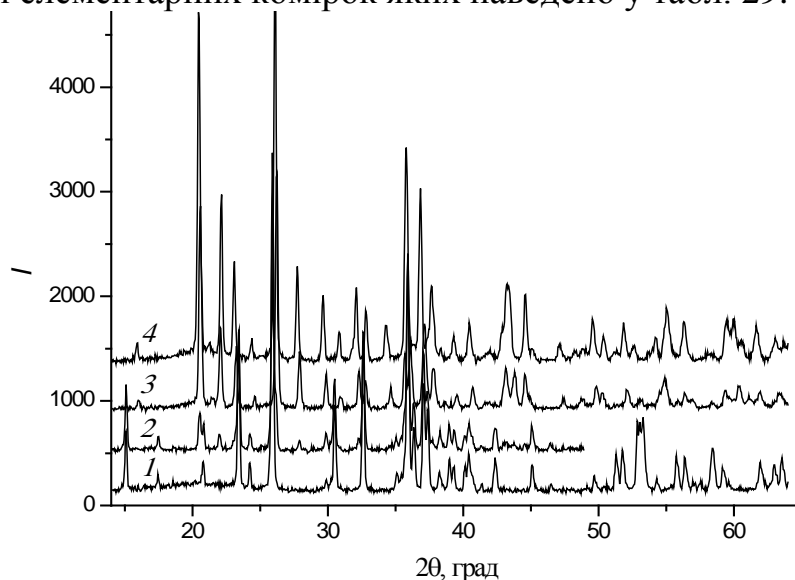


Рисунок 13 – Дифрактограми продуктів термолізу $\text{Ni}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ni}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,8\text{NH}_3 \cdot 7,0\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ (4)

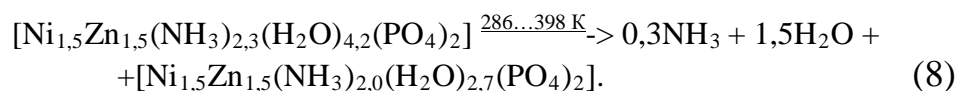
Таблиця 29 – Кристалохімічні характеристики кінцевих продуктів термолізу подвійних аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм ³	Сингонія
	a, нм	b, нм	c, нм	β , град		
Ni _{2,5} Zn _{0,5} (PO ₄) ₂	1,0127(8)	0,4701(2)	0,5851(2)	91,09	0,2785(8)	моноклинна
2,0NiO·1,0ZnO·P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	суміш 2 фаз
Ni _{1,5} Zn _{1,5} (PO ₄) ₂	0,7488(6)	0,8224(7)	0,5070(3)	93,76	0,3115(8)	моноклинна
Ni _{1,0} Zn _{2,0} (PO ₄) ₂	0,7494(6)	0,8303(5)	0,5054(3)	94,33	0,3136(9)	моноклинна
Ni _{0,5} Zn _{2,5} (PO ₄) ₂	0,7510(5)	0,8380(4)	0,5044(2)	94,81	0,3163(8)	моноклинна

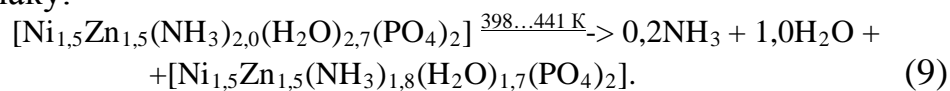
Встановлено, що кінцеві продукти термолізу аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку кристалізуються у моноклинній сингонії, утворюючи два типи подвійних фосфатів. Сполука Ni_{2,0}Zn_{1,0}(PO₄)₂·1,8NH₃·7,0H₂O після повної втрати H₂O і NH₃ утворює дві кристалічні фази, одна з яких ізоструктурна монофосфату цинку-нікелю(II) γ -(Zn_{0,7}Ni_{0,3})₃(PO₄)₂, а інша – (Ni_{0,75}Zn_{0,25})₃(PO₄)₂, що на кривій ДТА (рис. 12, крива 2) відмічається двома інтенсивними екзоефектами. Подвійний монофосфат Ni_{2,5}Zn_{0,5}(PO₄)₂ ізоструктурний γ -(Zn_{0,7}Ni_{0,3})₃(PO₄)₂ і його кристали значно видовжені по осі *a* та вкорочені по осі *b*. Подвійні ж фосфати складу Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂, Ni_{1,0}Zn_{2,0}(PO₄)₂ і Ni_{0,5}Zn_{2,5}(PO₄)₂ утворюють ряд забарвлених сполук твердого розчину з практично однаковими параметрами кристалічної ґратки.

Детально комплексні термічні дослідження сполуки Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂·2,3NH₃·4,2H₂O проведено в інтервалі нагрівання 286...1048 К. Співставленням кривих ДТА, ТГ і ДТГ на рис. 14 встановлено, що на першому етапі термолізу виявлено широкий температурний інтервал ендотермічного ефекту (338...543 К) з максимумом при 398 К. Другий етап від 410 до 775 К супроводжується монотонним зменшенням маси речовини та погано вираженими максимумами ендотермічних ефектів при 578, 645, 712 і 768 К. Інтенсивний розщеплений максимум екзотермічного ефекту виявляється при 793, 818 і 829 К; він співпадає з останнім ендотермічним ефектом при 818 К, про що свідчить стрибкоподібна втрата маси на кривій ТГ.

За даними термічного аналізу та результатами хімічного аналізу продуктів термолізу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку (табл. 30), на першій стадії розкладання сполука втрачає незначну кількість аміаку і 1,5...2,0 моль H₂O, що можна відобразити такими схемами:



Друга стадія супроводжується втратою ще одного моля води та 0,2 моля аміаку:



Таблиця 30 – Зміна елементного і хімічного складу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку в процесі нагріву

T, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P ₂ O ₅ , відн. %		Видалено H ₂ O і NH ₃ з 1 моль вихідної сполуки, моль	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	NH ₃	H ₂ O
Вихідний	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅ ·2,3NH ₃ ·4,2H ₂ O	100	–	0	0
398	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅ ·2,0NH ₃ ·2,7H ₂ O	100	–	0,3	1,5
441	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅ ·1,8NH ₃ ·1,7H ₂ O	100	–	0,5	2,5
658	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅ ·1,1NH ₃ ·0,3H ₂ O	100	сліди	1,2	3,9
768	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅ ·0,7NH ₃ ·0,2H ₂ O	94,24	5,76	1,6	4,0
1048	1,5NiO·1,5ZnO·P ₂ O ₅	100	–	2,3	4,2

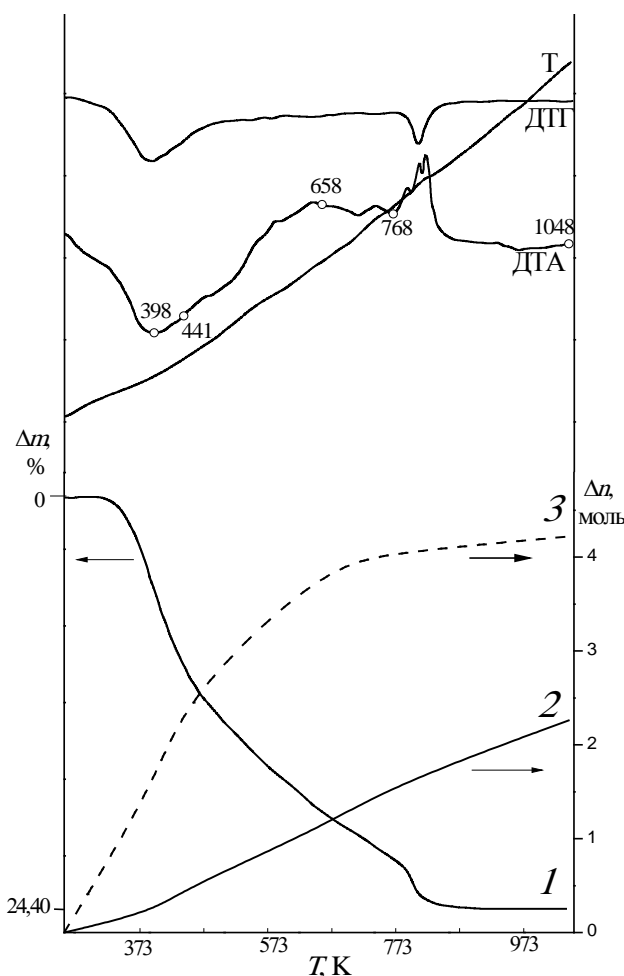
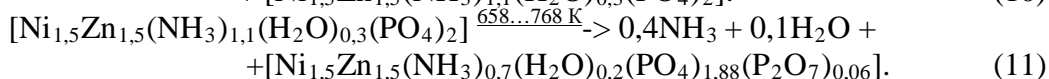
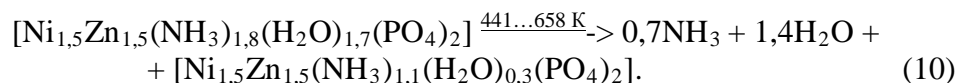


Рисунок 14 – Криві ДТА і ТГ $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$: Δm – зміна маси (%), Δn – втрата летких компонентів (моль), T – температура; \circ – точки відбору зразків для досліджень, I – загальна втрата маси зразку при динамічному нагріві зі швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$; 2 – втрата NH_3 і 3 – втрата H_2O з речовини при нагріванні

На наступному етапі термолізу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку при 658 і 768 К зразок втрачає ще 0,7...1,1 моль NH_3 та 90...95 % загальної кількості H_2O . При цьому, за даними кількісної паперової хроматографії, із монофосфатного аніону утворюється невелика кількість дифосфатного аніону, що може бути наслідком внутрішньомолекулярного гідролізу. Цей етап описується наступними схемами:



Інтенсивне видалення води із сполуки в інтервалі 398...768 К співпадає з аморфізацією аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку (рис. 13).

Якщо втрата води речовиною чітко співпадає з втратами її маси на 1 та 2 стадіях термолізу (рис. 14, криві 1 і 3), то втрата аміаку відбувається досить рівномірно, що свідчить про більш інтенсивну координацію аміаку *d*-металами. У інтервалі 793...829 К речовина втрачає рештки H₂O і NH₃ і при цьому розпочинається формування кристалічної фази Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂, про що свідчать екзотермічні ефекти на кривій ДТА (рис. 14) і результати РФА (рис. 15, крива 3).

Встановлено, що одержаний Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂ представлений однією фазою (просторова група *P* 2/*n* з параметрами елементарної комірки *a*=0,748(8), *b*=0,822(4), *c*=0,507(0) нм, γ =93,76 град, *V*=0,3115(4) нм³.

Здійснюється ця остання стадія термолізу за наступною схемою:

$$[\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{NH}_3)_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_{0,2}(\text{PO}_4)_{1,88}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,06}] \xrightarrow{775\text{...}1048\text{K}} 0,7\text{NH}_3 + 0,2\text{H}_2\text{O} + [\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2]. \quad (12)$$

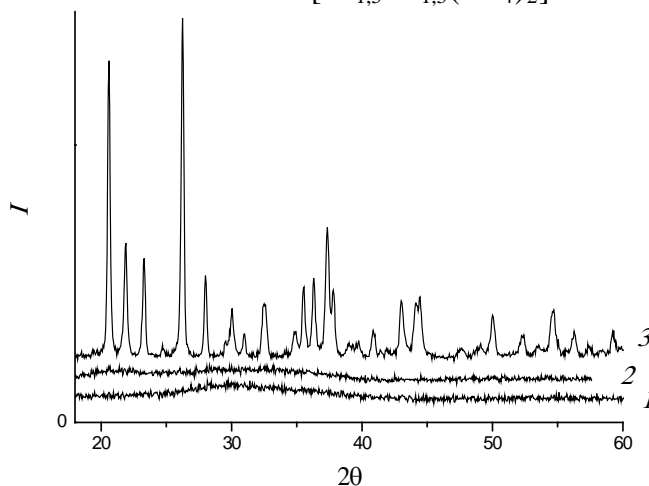


Рисунок 15 – Дифрактограми Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂·2,0NH₃·2,7H₂O (1), Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂·0,7NH₃·0,2H₂O (2), Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂ (3)

Таким чином, внаслідок повного термолізу твердих розчинів акваамінофосфату нікелю(II)-цинку одержано подвійний монофосфат Ni_{2,5}Zn_{0,5}(PO₄)₂ та Ni_{1,5}Zn_{1,5}(PO₄)₂, Ni_{1,0}Zn_{2,0}(PO₄)₂ і Ni_{0,5}Zn_{2,5}(PO₄)₂, які представляють собою твердий розчин заміщення.

3.4.2 Подвійні аміачні монофосфати цинку-кадмію

Продукти термолізу монофосфатів аквааміноцинку-кадмію потенційно цікаві як люмінофори та пігменти.

Детально термічні перетворення були вивчені на прикладі подвійного аквааміномонофосфату цинку-кадмію брутто-складу Zn_{1,5}Cd_{1,5}(PO₄)₂·1,4NH₃·3,2H₂O. За даними термічного аналізу (рис. 16), процес термолізу сполуки здійснюється в широкому діапазоні (приблизно від 343 до 943 К) і супроводжується, судячи з кривої ДТА, трьома ендотермічними ефектами з вираженими мінімумами при 388,

511 і 640 К. При 660 К спостерігається максимум екзотермічного ефекту. При подальшому нагріванні речовини до 721 К виділяється ще частина NH_3 і H_2O . Дані кількісної паперової хроматографії (табл. 31) показують, що термоліз до цієї температури відбувається шляхом часткового перетворення монофосфатного аніону на дифосфатний. Цей етап можна описати сукупністю реакцій гідролізу монофосфат-аніону, конденсації кислого монофосфату до дифосфату відповідно до узагальнених схем:

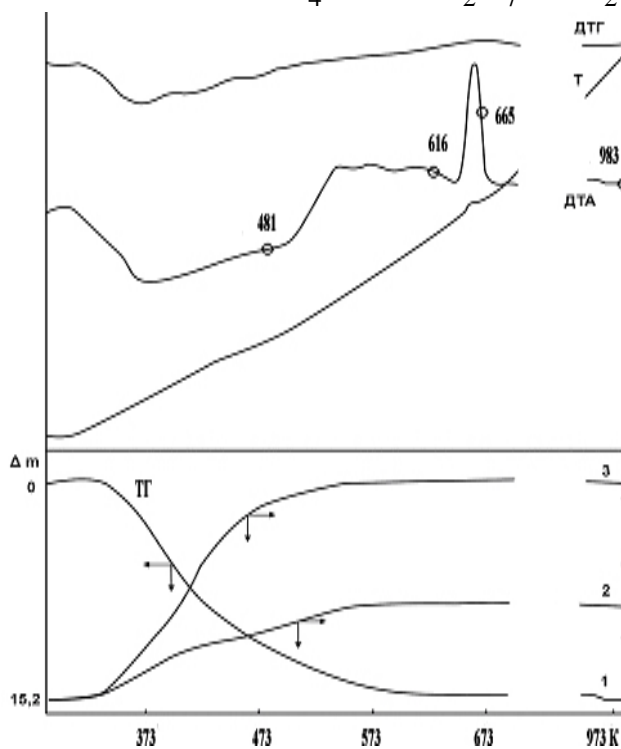
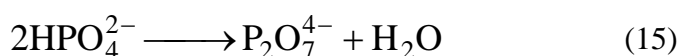
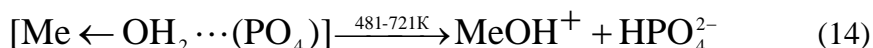
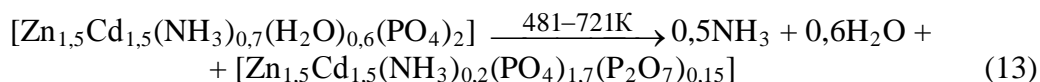
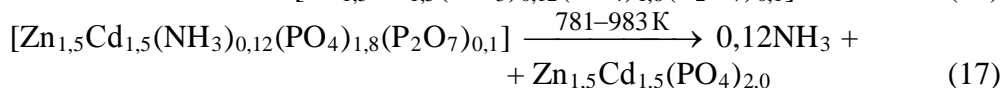
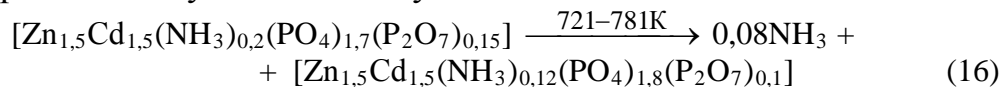


Рисунок 16 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,4\text{NH}_3 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – видалення молів NH_3 ; 3 – видалення молів H_2O

При подальшому підвищенні температури до 781 К і вище з продукту випалу видаляються залишкові кількості аміаку і води. Екзотермічний ефект, максимум якого спостерігається на кривій ДТА (рис. 16) при 777 К, співпадає з процесом деструкції дифосфатів (табл. 31) і початком кристалізації монофосфату цинку-кадмію (рис. 17,

крива 5). В цьому випадку зміни розподілу P_2O_5 за олігоформами можна представити у вигляді наступної схеми:



Таблиця 31 – Зміна складу аквааміномонофосфату цинку-кадмію в процесі термолізу

Т, К	Компонентний склад продуктів за даними хімічного аналізу	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вихідної сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	NH_3	H_2O
288	$1,5ZnO \cdot 1,5CdO \cdot P_2O_5 \cdot 1,4NH_3 \cdot 3,2H_2O$	100	-	0	0
481	$1,5ZnO \cdot 1,5CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,7NH_3 \cdot 0,6H_2O$	100	-	0,7	2,6
721	$1,5ZnO \cdot 1,5CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,2NH_3 \cdot 0,03H_2O$	84,57	15,43	1,2	3,2
781	$1,5ZnO \cdot 1,5CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,1NH_3 \cdot 0,02H_2O$	89,28	10,72	1,32	3,2
983	$1,5ZnO \cdot 1,5CdO \cdot P_2O_5$	100	-	1,4	3,2

За даними РФА, завершальна стадія термолізу монофосфату аквааміноцинку-кадмію тривала і перехід від аморфного стану сполуки (293-624 К) до кристалічного $Zn_{1,5}Cd_{1,5}(PO_4)_{2,0}$ потребує великих енергетичних затрат, тобто підвищення температури обпалювання до 963-983 К (рис. 17).

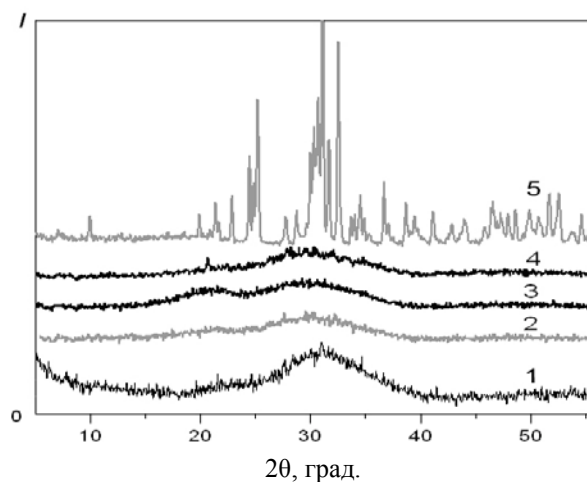


Рисунок 17 – Дифрактограми вихідного $Zn_{1,5}Cd_{1,5}(PO_4)_{2,0} \cdot 1,4NH_3 \cdot 3,2H_2O$ та продуктів його нагріву до 281 (2); 721 (3); 781 (4) и 983 К (5)

Кристалографічні характеристики кінцевих продуктів термолізу синтезованих аквааміномонофосфатів цинку-кадмію наведено в табл. 32.

Таблиця 32 – Кристалографічні характеристики кінцевих продуктів термолізу (всі – моноклінної сингонії)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм ³
	a, нм	b, нм	c, нм	β, °	
Zn _{0,6} Cd _{2,4} (PO ₄) _{2,0}	0,9044(3)	1,1760(2)	0,6114(4)	99,22	0,6418(5)
Zn _{1,2} Cd _{1,8} (PO ₄) _{2,0}	0,9039(2)	1,1661(2)	0,5934(1)	98,88	0,6179(2)
Zn _{1,5} Cd _{1,5} (PO ₄) _{2,0}	0,9037(5)	1,1517(4)	0,5930(4)	98,85	0,6098(5)
Zn _{1,8} Cd _{1,2} (PO ₄) _{2,0}	0,9029(1)	1,1500(3)	0,5922(3)	98,71	0,6078(4)
Zn _{2,4} Cd _{0,6} (PO ₄) _{2,0}	0,8992(6)	1,1353(6)	0,5913(4)	98,69	0,5967(7)

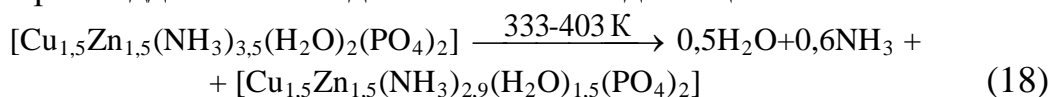
Наведені в табл. 32 дані свідчать про те, що дана серія кінцевих продуктів термолізу аквааміномонофосфатів цинку-кадмію є твердим розчином заміщення, в якому зменшення мольної частки кадмію і, відповідно, збільшення мольної частки цинку, веде до зменшення об'єму кристалічної ґратки, що не суперечить положенням теорії твердих розчинів заміщення.

3.4.3 Подвійні аміачні монофосфати цинку-міді(II)

Подвійна сіль аквааміномонофосфату цинку-міді(II) може бути цікавою з точки зору мікроелементного преміксу з регульованим співвідношенням йонів металів та як пігмент. Для термічного аналізу був обраний кристалічний $\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$.

За даними термічного аналізу (рис. 18), процес термолізу синтезованої сполуки в динамічному режимі нагрівання протікає в широкому діапазоні (333-943 К) і супроводжується, судячи з кривої ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 360, 503 і 578 К. При 665 і 768 К спостерігаються максимуми екзотермічних ефектів, про що, зокрема, свідчить стрибок втрати маси зразка на кривих ДТГ і ТГ.

На кривій ТГ спостерігається втрата маси зразка в інтервалі 333-673 К. За даними аналізу продуктів нагрівання сполуки (рис. 18, криві 2, 3) встановлено, що в інтервалі 333-403 К речовина втрачає 0,5 моль H_2O і 0,6 моль NH_3 . При цьому, за даними хроматографії (табл. 33), в зразку, відібраному при 403 К, міститься 100 відн. % P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-} . Такі результати свідчать про те, що на першій стадії із сполуки рівномірно віддаляється вода і аміак без конденсації аніона:



Дані кількісної хроматографії (табл. 3.12) свідчать про те, що при нагріванні сполуки аж до 943 К процес термолізу відбувається без помітної конденсації монофосфат-аніону.

Підвищення температури до 511 К призводить до подальшої втрати сполукою 1,3 моль аміаку і 0,3 моль води, що описується наступною схемою:

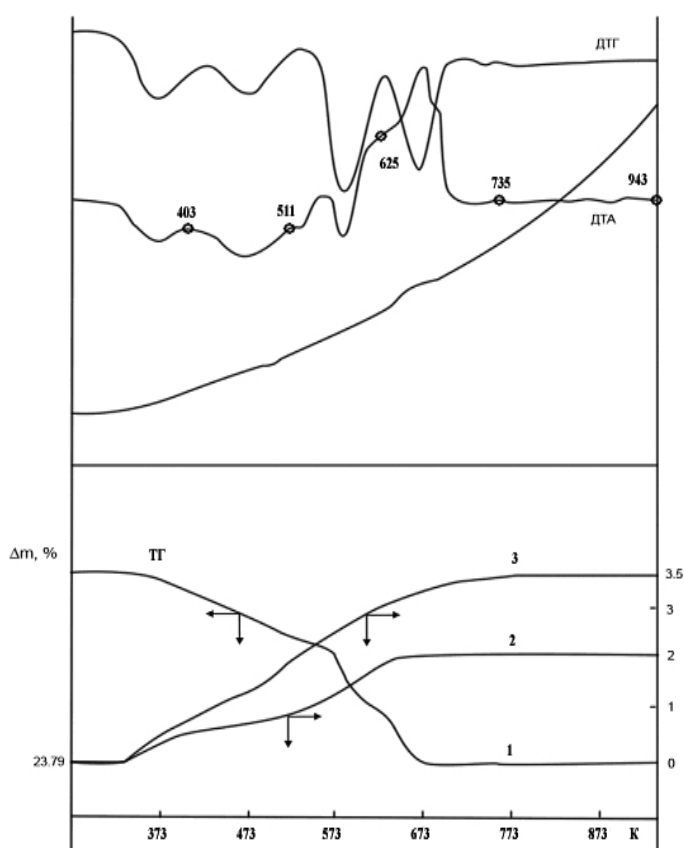
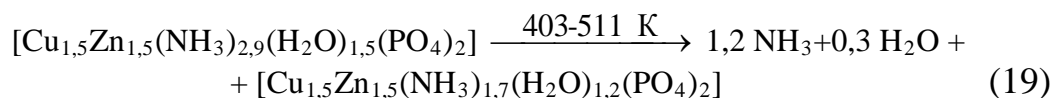
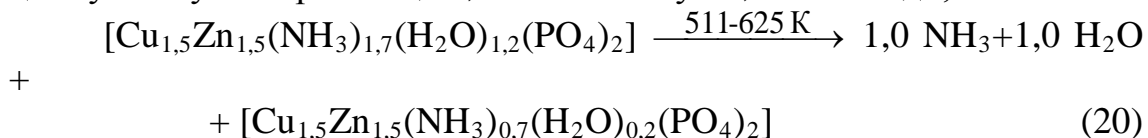


Рисунок 18 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – видалення молів NH_3 ; 3 - видалення молів H_2O , $\Delta m, \%$ - втрата маси

За даними РФА (рис. 19), процес аморфізації речовини відбувається тільки при температурі 625 К, що свідчить про активну роль води і монофосфат-аніону в кристалічній структурі сполуки. При цьому сполука втрачає ще 1,0 моль аміаку і 1,0 моль води, за схемою:



Таблиця 33 – Зміна елементного і хімічного складу аквааміномонофосфату міді(II)-цинку в процесі термолізу

Т, К	Склад за даними хімічного аналізу	Розподілення P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вихідної сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	NH_3	H_2O
293	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 3,5NH_3 \cdot 2,0H_2O$				
403	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 2,9NH_3 \cdot 1,5H_2O$	~100	—	0	0
511	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 1,7NH_3 \cdot 1,2H_2O$	~100	сліди	0,6	0,5
625	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 0,7NH_3 \cdot 0,2H_2O$	~100	сліди	1,8	0,8
735	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 0,1NH_3$	~100	—	2,8	1,8
943	$1,5CuO \cdot 1,5ZnO \cdot P_2O_5$	~100	—	3,4	2,0

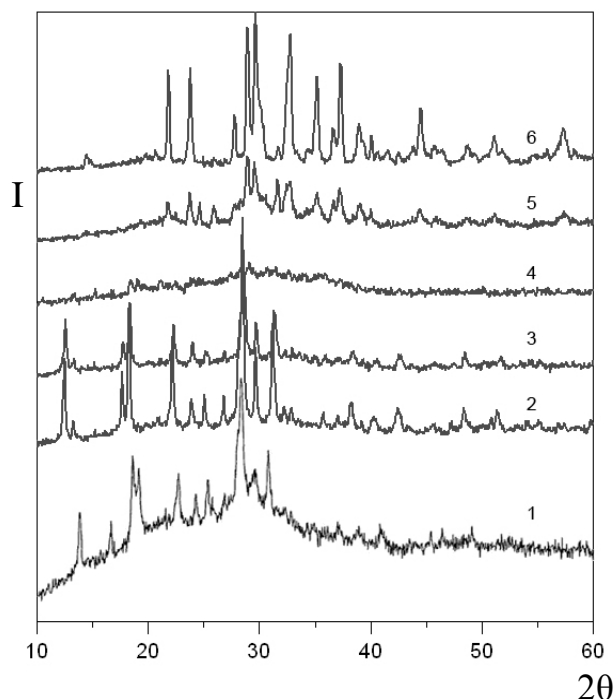
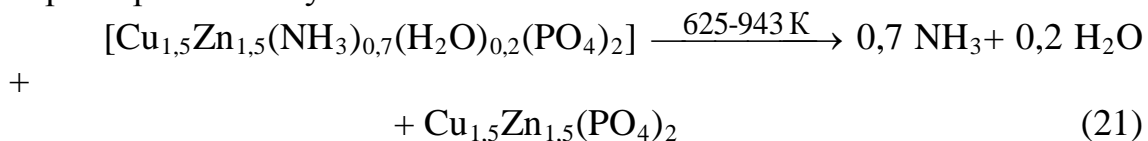


Рисунок 19 – Дифрактограми вихідного $Cu_{1,5}Zn_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 2,0H_2O$ (1) і продуктів нагрівання до 403 (2); 511 (3); 625 (4); 735 (5); 943 К (6)

Подальше підвищення температури до 625-735 К призводить до видалення ще 0,6 моль аміаку і 0,2 моль води. При 735 К з рентгеноаморфних продуктів термолізу (рис. 19, крива 5) починає кристалізуватися нова фаза, структура якої повністю формувалася при

остаточному видаленні 0,1 моль аміаку при 810 К. Схема даної стадії перетворення наступна:



Згідно з даними РФА (рис. 19), кінцевим продуктом термолізу є безводний монофосфат міді(II)-цинку, який утворюється при 943 К і має триклинний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки: $a=0,4863(1)$, $b=0,5240(3)$, $c=0,6283(1)$ нм, $\alpha=72,5^\circ$, $\beta=87,4^\circ$, $\gamma=68,3^\circ$, $V=0,1414(2)$ нм³.

3.4.4 Подвійні дифосфати аквааміноцинку-кадмію

Проведено термічні дослідження подвійних дифосфатів аквааміноцинку-кадмію, криві ДТА зображено на рис. 20. Термоліз $\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,8\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ протікає аналогічно, лише змінюється інтенсивність термічних ефектів та не значно зміщуються їхні мінімуми та максимуми відносно температурної шкали. Проаналізувавши характер кривих на рис. 20, на ДТА можна виділити три ендоефекти з мінімумами при 440...450, 600 і 715 К. Причому, останній ендоефект, практично, накладається на єдиний екзоефект з максимумом при 750 К.

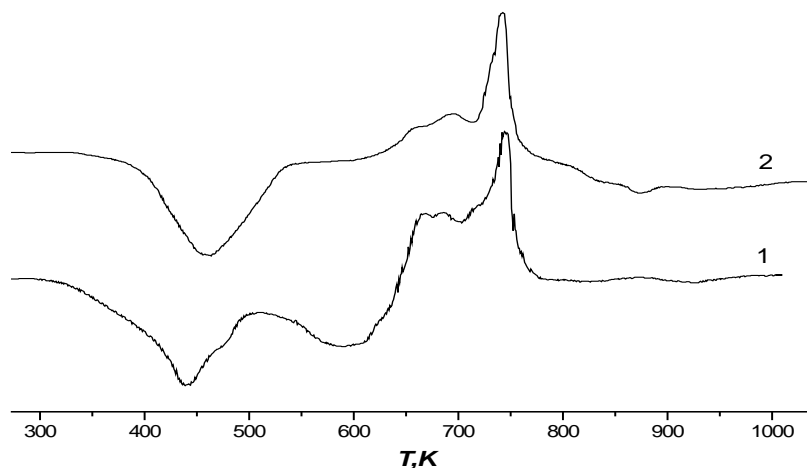


Рисунок 20 – Криві ДТА $\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,8\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Для більш детального термічного аналізу був відібраний зразок загальної формули $\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,1\text{NH}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$. За даними термічного аналізу (рис. 21), його термоліз відбувається в широкому температурному інтервалі (приблизно від 343 до 1043 К) і супроводжується судячи по кривим ДТА і ДТГ трьома ендотермічними ефектами з мінімумами при 378, 553 і 640 К. При 683 К спостерігається максимум єдиного екзотермічного ефекту.

Диференційна крива термогравіметричного аналізу (ДТГ) аналогічно до кривої ДТА вказує на те, що процес термолізу відбувається в 4 етапи. Однак на ТГ кривій чітко розрізняються лише три стадії втрати маси зразку: 343...453 К, 473...573 К, 610...690 К.

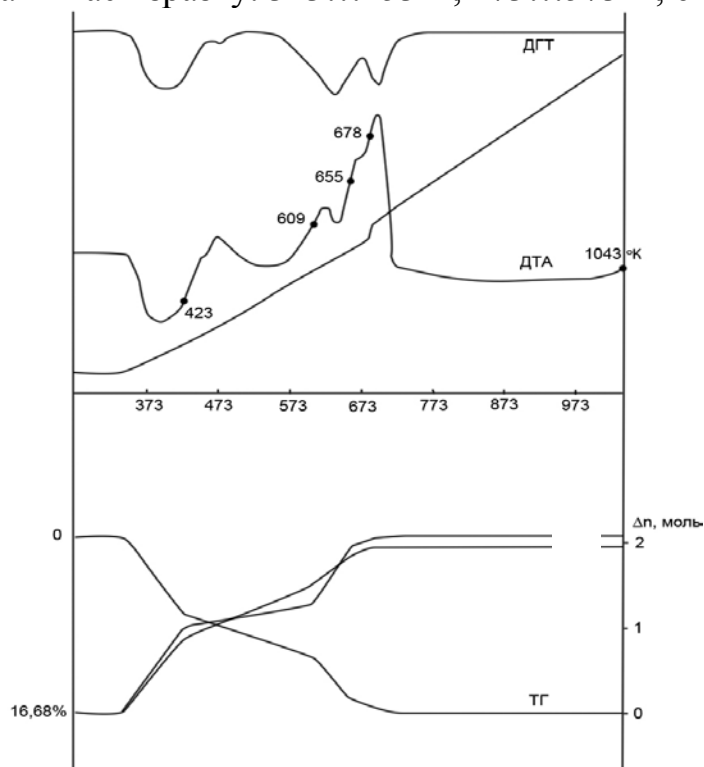
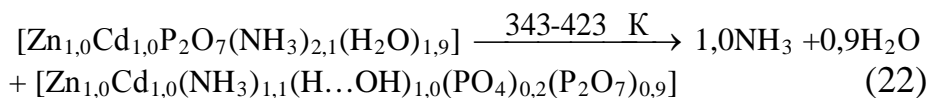
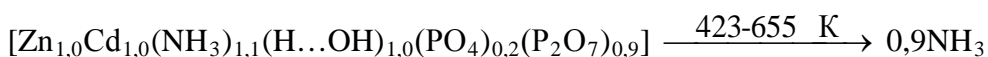


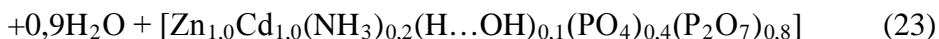
Рисунок 21 – Термогравіметричні криві нагрівання $Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – зменшення NH_3 ; 3 - зменшення H_2O .

Дані хроматографічного аналізу (табл. 34), зразку відібраного при 423 К свідчать про те, що із втратою 1,0 моль аміаку та 0,9 моль води супроводжується початком деструкції дифосфатного аніону і зразок, аналогічно вихідній речовині, перебуває в рентгеноаморфному стані. Схема цього процесу така:



Подальше нагрівання до 655 К веде до більшої втрати води та аміаку і поглиблення деструкції дифосфатного аніону. У зразку відібраному при температурі 655 К міститься 35,22% PO_4^{3-} і 64,78% $P_2O_7^{4-}$. Результати РФА показали, що при цій температурі починає утворюватись кристалічна фаза і цей процес накладається на закінчення останнього ендоефекту і початок першого екзоефекту. Цей етап термолізу можна зобразити схемою:

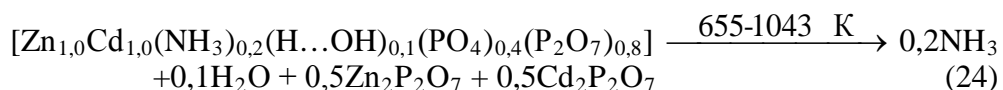




Таблиця 34 – Зміна елементного і хімічного складу акваамінодифосфату цинку-кадмію в процесі нагріву

Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вих. сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,1\text{NH}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$	сліди	100	0	0
423	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,1\text{NH}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	13,54	86,46	1,0	0,9
609	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,7\text{NH}_3 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	20,13	79,87	1,4	1,5
655	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,2\text{NH}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	35,22	64,78	1,9	1,8
678	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{NH}_3$	16,61	83,39	2,0	1,9
1043	$1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	5,47	94,53	2,1	1,9

Подальше підвищення температури призводить до поліконденсації монофосфатного йону в дифосфатний, це супроводжується повним видаленням аміаку і води, і утворенням нової кристалічного двофазного зразку:



РФА аналіз кінцевого продукту показав, що його кристалічна структура є механічною сумішшю кристалічних безводних дифосфатів цинку і кадмію]. Слід відмітити, що всі сполуки цієї серії в кінці процесу термолізу є механічними кристалічними сумішами безводних дифосфатів.

Згідно даних ІЧ спектроскопічного аналізу продуктів нагрівання, в області 1450 cm^{-1} спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку; смуга зникає лише з повним видаленням аміаку.

3.4.5 Потрійний дифосфат аквааміноміді(II)-цинку-кадмію

Комбінація трьох іонів металів ще більш розширює можливості регулювання складу гетерометальних фосфатів. Для термічного аналізу був відібраний кристалічний $\text{Cu}_{1,00}\text{Zn}_{0,50}\text{Cd}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. Його термічні перетворення (рис. 22) відбуваються в широкому діапазоні (приблизно від 348 до 933 К) і супроводжуються, судячи по кривій ДТА, трьома чітко

вираженими ендотермічними ефектами з мінімумами при 350, 512 і 565 К. При 650 К спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний, про що, зокрема, свідчить втрата маси зразку на кривих ДТГ і ТГ, при 800 К спостерігається ще один незначний екзоэффект.

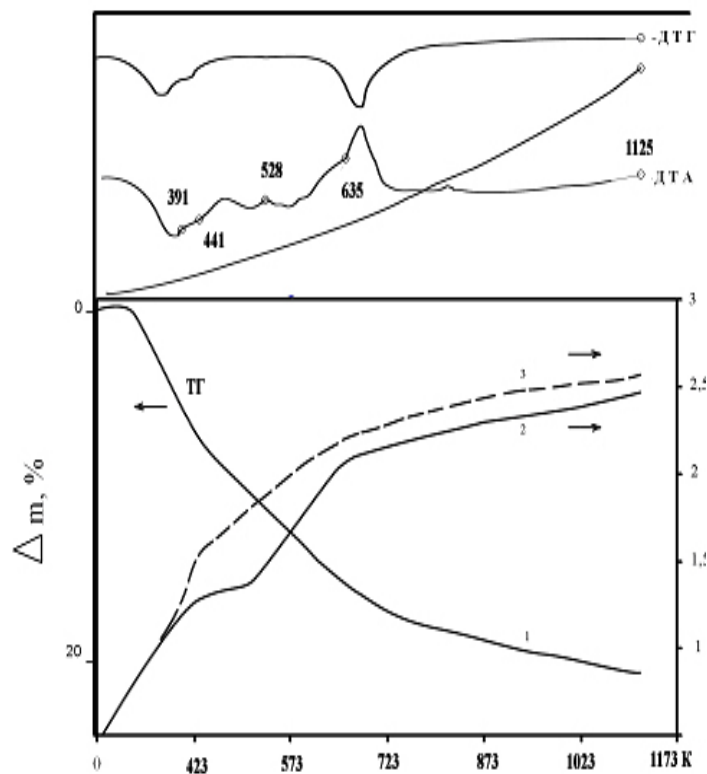
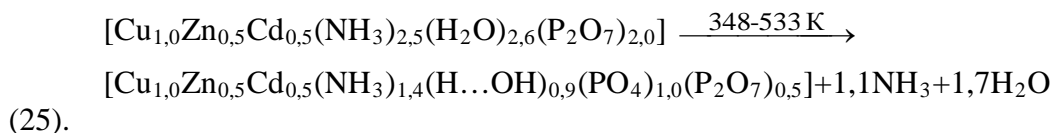


Рисунок 22 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cu}_{1,00}\text{Zn}_{0,50}\text{Cd}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – втрата молів NH_3 ; 3 - втрата молів H_2O .

На кривій ТГ спостерігається втрата маси зразку в аналогічному інтервалі 348 до 733 К. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання (табл. 35) встановлено, що в інтервалі від 391-441 К з вихідної сполуки видаляється 1,4 моль H_2O і 0,9 моль NH_3 . При цьому, за даними хроматографії (табл. 35), в зразку відібраному при 441 К, вміст P_2O_5 в вигляді PO_4^{3-} збільшується до 39,5 %, вміст P_2O_5 в складі $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ зменшується до 60,5 %.

Згідно з відомими уявленнями, це свідчить про протікання процесів внутрішньомолекулярного гідролізу дифосфату, а також його диспропорціонування.

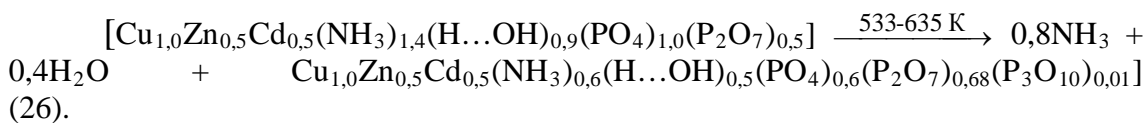
Інтенсифікація цих процесів спостерігається до 533 К (табл. 35). Загальна схема цього етапу гідролізу може бути наступною:



Таблиця 35 - Зміна елементного і хімічного складу дифосфату аквааміноміді(II)-цинку-кадмію в процесі термолізу в динамічному режимі

Т, К	Склад за даними хімічного аналізу	Розподілення P ₂ O ₅ , відн. %			Видалено H ₂ O і NH ₃ з вихідної сполуки, моль	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	NH ₃	H ₂ O
Вихідний	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·2,5NH ₃ ·2,6H ₂ O					
391	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·1,70NH ₃ ·1,7H ₂ O	5,4	94,6	–	0	0
441	O	29,3	70,7	–	0,80	0,9
533	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·1,6NH ₃ ·1,2H ₂ O	39,5	60,5	Сліди	0,9	1,4
635	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·1,4NH ₃ ·1,0H ₂ O	50,0	50,0	Сліди	1,1	1,7
1125	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·0,6NH ₃ ·0,5H ₂ O	29,4	67,7	2,9	1,9	2,1
	Cu _{1,0} Zn _{0,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇	Сліди	~100	–	2,5	2,6

При цьому, виходячи з результатів подальшого термолізу сполуки, можна передбачити, що за рахунок зміцнення водневих зв'язків утворюються угруповання типу гідрофосфат-йону: PO₄³⁻ + H₂O → [PO₄³⁻···НОН]. Подальше підвищення температури в інтервалі 533-635 К відбувається конденсація монофосфатних і дифосфатних іонів в триполіфосфатні, що супроводжується видаленням ще 0,8 моль аміаку і 0,4 моль води. При цьому за даними хроматографії (табл. 35), аніонний склад продукту термолізу при 635 К містить 29,4 % P₂O₅ в вигляді PO₄³⁻, 67,7% - P₂O₇⁴⁻ і 2,9% - в вигляді P₃O₁₀⁵⁻. Ця частина процесу термолізу відповідає наступній схемі:



При 635 К рентгеноаморфні продукти утворюються починають кристалізуватися кристалічна фаза, структура якої не змінюється при подальшому нагріві до 1125 К і супроводжується це потужним екзотермічним ефектом і спрощенням аніонного складу зразків за рахунок зменшення вмісту три- і монофосфатів.

Рентгенограма кристалічного кінцевого продукту термолізу, відібраного при 1125 К, дозволяє зробити висновок, що він є сумішшю двох фаз — безводного подвійного дифосфату цинку-міді(II) і дифосфату кадмію.

3.4.6 Змішаноаніонний моно-дифосфат акваамінокадмію

Для термічного аналізу був відібраний кристалічний зразок $\text{Cd}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$. Дослідження його термічних перетворень досліджено і інтервалі 333-1001 К. Процес термолізу, судячи з кривих ДТА і ДТГ (рис. 23) супроводжується низкою ендотермічних і екзотермічних ефектів. Із них найбільш виразні ендоефекти з мінімумами при 395, 493, 600 К. При цьому останній ендоефект накладається на перший екзоефект, максимум якого зафіксований при 653 К, а при 693 К спостерігається максимум ще одного екзоефекту.

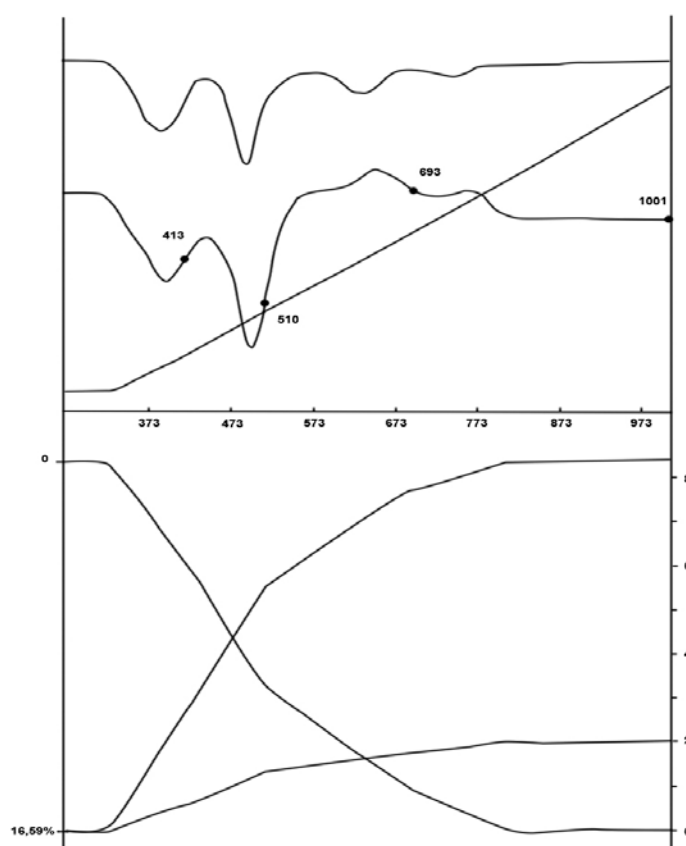
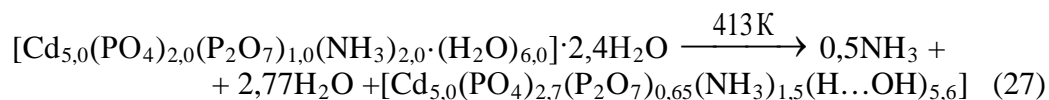


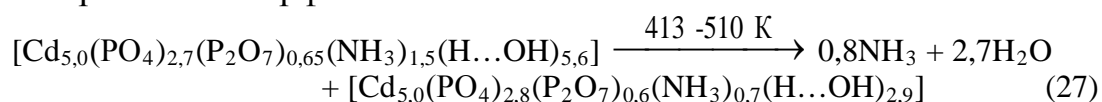
Рисунок 23 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cd}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – втрата молів NH_3 ; 3 – втрата молів H_2O

За даними РФА, вихідний моно-дифосфат акваамінокадмію – кристалічний, при підвищенні температури до 413 К із нього видаляється 0,5 моль аміаку і 2,8 моль води, відбувається деструкція дифосфатного і конденсація монофосфатного аніонів (табл. 36). При цьому зразок все ще перебуває у кристалічному стані, проте зростає

аморфне гало. Схему цього етапу термолізу можна представити наступним чином:



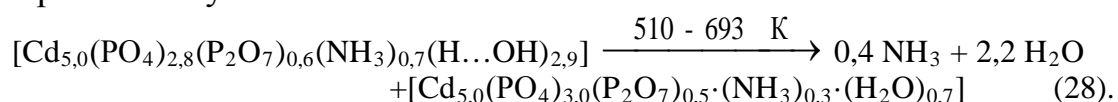
При подальшому підвищенні температури процес зростання вмісту P_2O_5 в вигляді моно- і зниження дифосфатного аніону поглиблюється. Зразок, відібраний при 510 К, втратив близько 75 % аміаку і 65 % води від їхньої початкової кількості. РФА відібраного зразку показав, що він рентгеноаморфний:



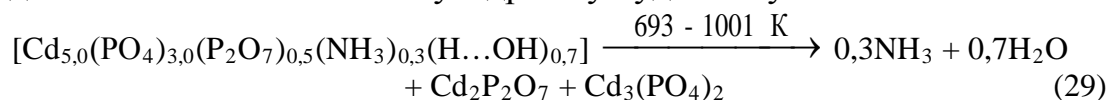
Таблиця 36 – Зміна елементного і хімічного складу монодифосфату акваамінокадмію в процесі нагріву

Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вих. сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$5\text{CdO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$	51,36	48,64	0	0
413	$5\text{CdO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{NH}_3 \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$	67,24	32,76	0,5	2,8
510	$5\text{CdO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,7\text{NH}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$	70,38	29,62	1,3	5,5
693	$5\text{CdO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{NH}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	75,41	24,59	1,7	7,7
1001	$5\text{CdO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5$	53,15	46,85	2,0	8,4

В інтервалі від 510 до 693 К видаляються ще 0,4 моль NH_3 і 2,2 моль H_2O , а на кривій ДТА спостерігається екзоефект, зразок починає викристалізовуватися:



Нагрівання зразку до 1001 К призводить до втрати решти аміаку та води. Схема останнього етапу гідролізу буде наступною:



Рентгенограма кристалічного кінцевого продукту термолізу, відібраного при 1001 К, дозволяє зробити висновок, що він є сумішшю двох фаз — безводного дифосфату кадмію $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і безводного ортофосфату кадмію $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

3.4.7 Змішаноаніонний моно-дифосфат аквааміноміді(II)

Для термічного аналізу був відібраний кристалічний зразок $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$. За даними термічного аналізу у

динамічному режимі нагрівання (рис. 24) $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ повністю зневоднюється в інтервалі температур від 340 до 820 К. При цьому процес термолізу супроводжується, як видно з рис. 4.18, чотирма послідовними ендотермічними ефектами з мінімумами при 380, 440, 505 та 623 К; останній ендотермічний ефект накладається на перший екзотермічний ефект, максимум якого спостерігається при 653 К. Крім цього на кривій ДТА можна виділити ще два екзоефекти при 740 і 823 К відповідно.

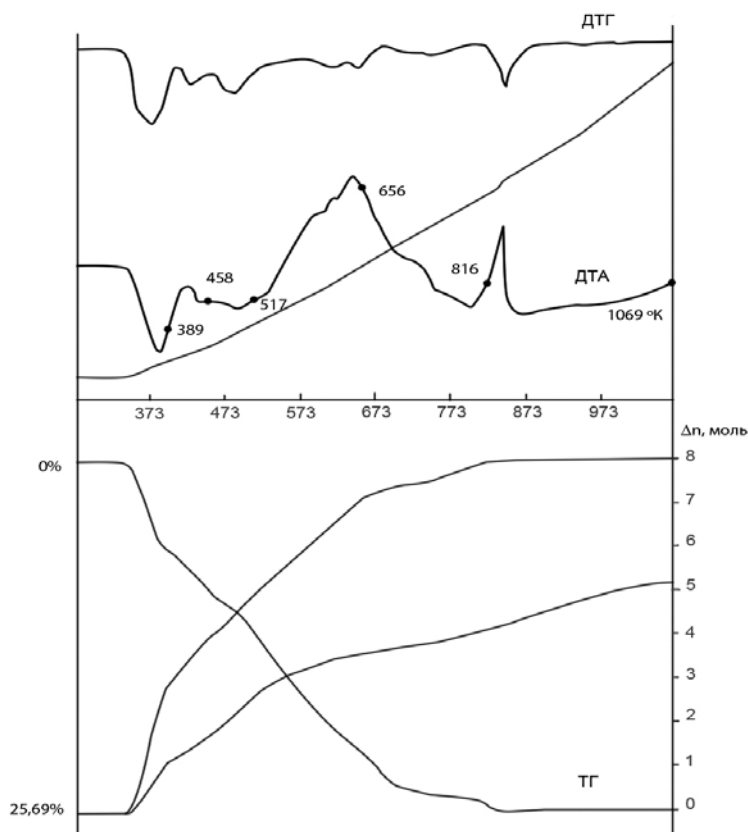
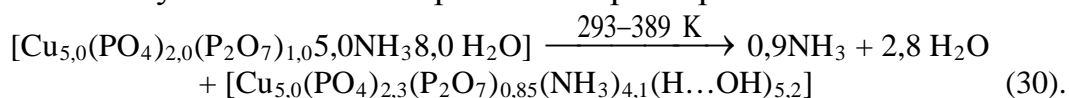
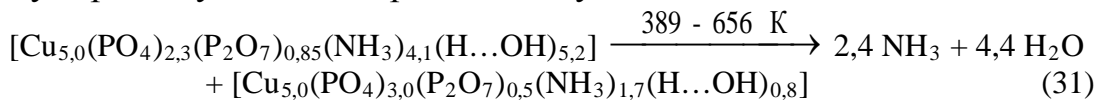


Рисунок 24 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – втрата молів NH_3 ; 3 – втрата молів H_2O

Дані хроматографічного аналізу продуктів термолізу $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$, отриманих у характерних точках кривої ДТА, наведено у табл. 37. Нагрівання досліджуваної сполуки до 389 К призводить до видалення 2,8 моль води і 0,9 моль аміаку, а також призводить до змін у аніонному складі продукту, що можна виразити наступною схемою термічних перетворень:



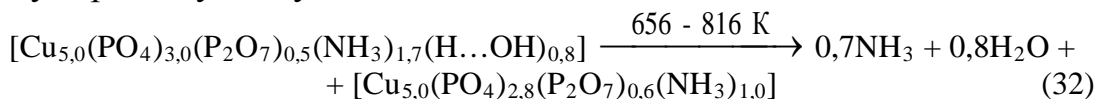
Вихідна сполука була рентгеноаморфною, при цьому рентгеноаморфність характерна і для зразків, відібраних включно до 656 К. З даних, наведених в табл. 37, слідує, що деструкція дифосфатного аніону також відбувається до 656 К. Під час цього з сполуки видаляється близько 70% аміаку і 90% води, схему цього етапу термолізу можна зобразити наступним чином:



Таблиця 37 – Зміна елементного і хімічного складу монодифосфату аквааміноміди(II) в процесі нагріву

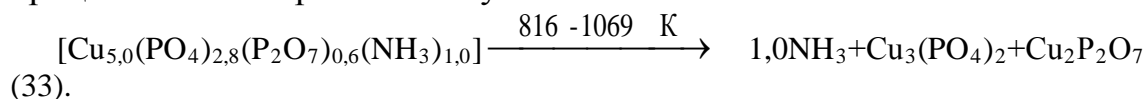
Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вих. сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 5,0\text{NH}_3\cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$	49,87	50,13	0	0
389	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 4,1\text{NH}_3\cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$	58,35	41,65	0,9	2,8
458	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 3,3\text{NH}_3\cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$	64,23	35,77	1,7	4,1
517	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2,4 \text{ NH}_3\cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$	70,56	29,44	2,6	5,1
656	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 1,7\text{NH}_3\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	74,79	25,21	3,3	7,2
816	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5\cdot 1,1\text{NH}_3$	67,48	32,52	4,0	8,0
1069	$5\text{CuO}\cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5$	52,16	47,84	5,0	8,0

В зразку, відібраному при 816 К, починає утворюватися кристалічна фаза, повна кристалізація якої завершується в кінцевому зразку. Як видно, з кривої ДТА (рис. 24), саме в цьому температурному інтервалі відбуваються ендоефекти, що призводить до зворотної поліконденсації монофосфатного аніону. При цьому з зразку видаляються ще 0,6 моль аміаку і решта води. Схема даного етапу термолізу наступна:



Подальше нагрівання призводить до повної втрати аміаку, а також, поліконденсації монофосфат-йону.

РФА кінцевого продукту термолізу показав, що кристалічна фаза представлена сумішшю кристалічних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Цей процес можна зобразити наступним чином:



3.4.8 Аквааміномонодифосфат кадмію-нікелю(II)

Проведено термічні дослідження серії подвійних акваміномонодифосфатів кадмію-нікелю(II), з різними співвідношеннями між йонами двовалентних металів. Криві ДТА приведені на рис. 25.

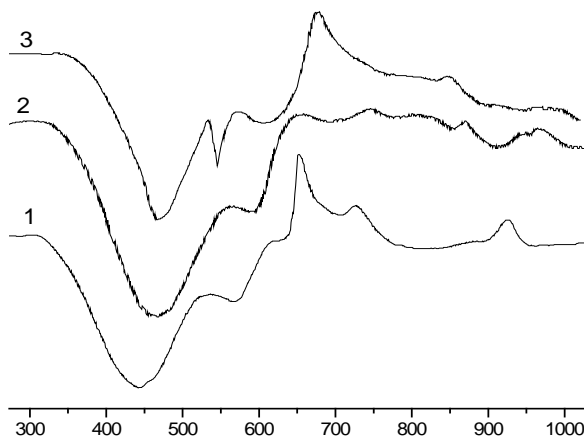


Рисунок 25 – Криві ДТА $\text{Cd}_{3,0}\text{Ni}_{2,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 8,8\text{H}_2\text{O}$ (1),
 $\text{Cd}_{2,0}\text{Ni}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,6\text{NH}_3 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$ (2),
 $\text{Cd}_{4,0}\text{Ni}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$ (3)

Всі кінцеві продукти кристалічні, представлені однією фазою та ізоструктурні між собою, параметри елементарної комірки наведено у табл. 38. У всіх зразках незалежно від мольного співвідношення між катіонами металів серія ендотермічних ефектів знаходиться у діапазоні 410...630 К. Екзоефекти спостерігаються з 650 К.

Для детального вивчення закономірностей термолізу був відібраний зразок брутто-формули $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$. За даними термічного аналізу (рис. 27), процес термолізу синтезованої речовини розпочинається при 330 К і супроводжується, судячи за кривою ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 405, 553, і 673 К. При 768 К спостерігається максимум першого екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний. Окрім цього, спостерігається ще два екзотермічні ефекти з максимумами при 903 і 1013 К відповідно.

Таблиця 38 – Кристалографічні характеристики кінцевих продуктів термолізу подвійного монодифосфату аквамінокадмію-нікелю(II) (сингонія – моноклінна)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, нм^3
	a, нм	b, нм	c, нм	γ , °	
$\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25}$	0,8342(7)	1,4263(9)	0,8816(9)	110,55	0,9825(5)
$\text{Cd}_{2,0}\text{Ni}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}$	0,8340(1)	1,4235(4)	0,8771(2)	110,50	0,9759(6)

$\text{Cd}_{3,0}\text{Ni}_{2,0}(\text{PO}_4)_{2,0}$ $(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0}$	0,8331(3)	1,4209(3)	0,8757(2)	110,42	0,9714(3)
---	-----------	-----------	-----------	--------	-----------

При цьому можна стверджувати, дана система є твердим розчином заміщення (рис. 26).

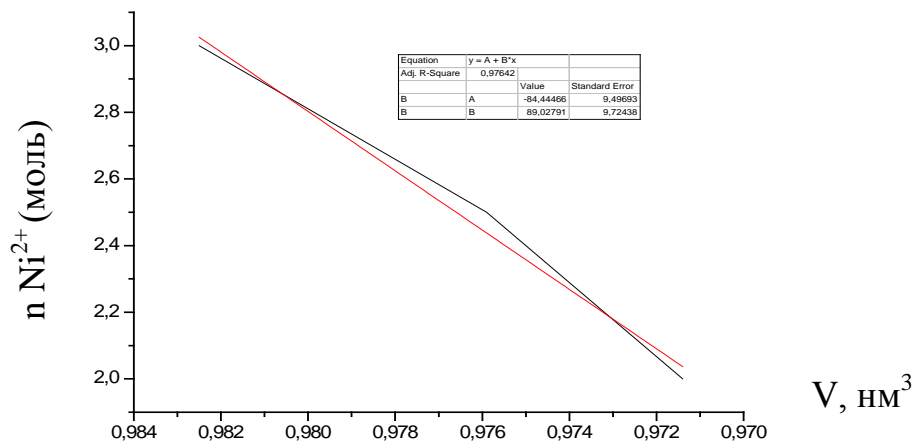


Рисунок 26 – Залежність об'єму елементарної комірки від мольної частки Ni^{2+} в твердому розчині $\text{Cd}_x\text{Ni}_{5-x}(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z$, де $x = 2,0 \div 3,0$; $y = 1,33 \div 2,0$; $z = 1,0 \div 1,5$

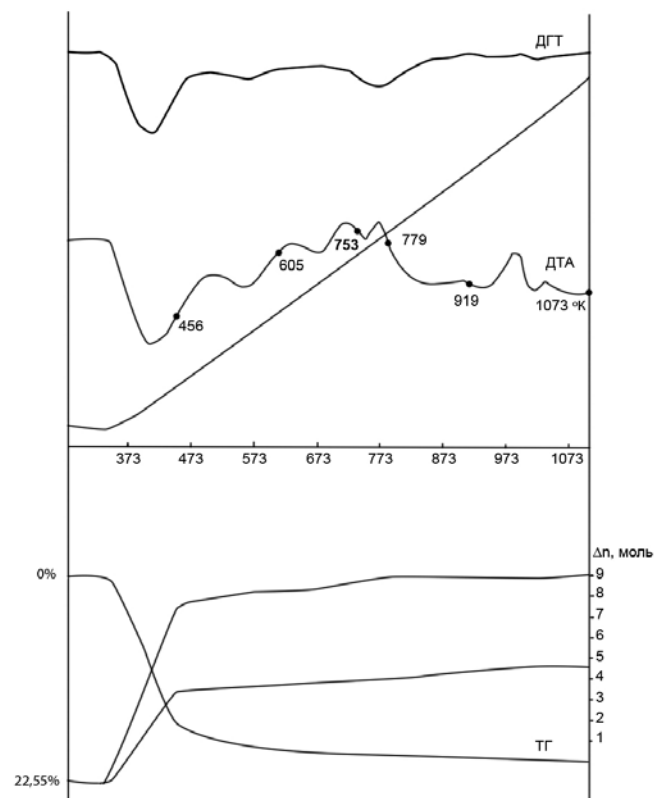


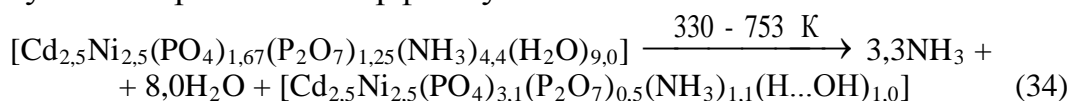
Рисунок 27 – Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 8,96\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $2,5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку по кривій ТГ; 2 – втрата молів NH_3 ; 3 – втрата молів H_2O

На кривій ТГ спостерігається втрата маси зразка в інтервалі 330-990 К. За даними хімічного аналізу (рис. 27, криві 2, 3) встановлено, що в інтервалі 330-456 К сполука втрачає 6,0 моль H_2O і 1,9 моль NH_3 . При цьому, за даними хроматографії (табл. 39) в зразку, відібраному при 456 К, міститься 56,54% відн. P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-} і 43,46% у вигляді $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Такі результати свідчать про те, що на першій стадії під починається деструкція дифосфат-аніону. Подальше нагрівання зразку до температури 753 К призводить до видалення більше ніж 50% аміаку та 90% води і супроводжується найбільш глибокою деструкцією дифосфат-аніону.

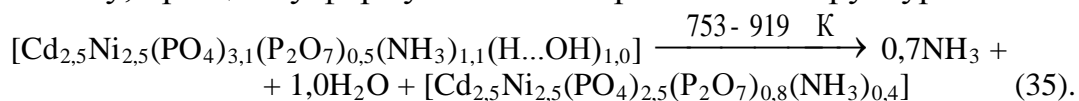
Таблиця 39 – Зміна елементного і хімічного складу монодифосфату акваамінокадмію-нікелю(II) в процесі нагріву

Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вих. сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$	42,18	57,82	0	0
456	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$	56,54	43,46	1,9	6,0
605	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,9\text{NH}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	68,18	31,82	2,5	7,2
753	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,1\text{NH}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	77,64	22,36	3,3	8,0
779	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{NH}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	72,45	27,55	3,9	8,8
919	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{NH}_3$	63,74	36,26	4,0	9,0
1112	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	47,38	52,62	4,4	9,0

РФА аналіз зразків, відібраних в даному діапазоні, показав, що вони перебувають в рентгеноаморфному стані:

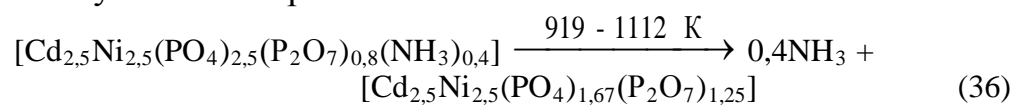


Виходячи з вигляду кривої ДТА (рис. 27), при 768 К наявний екзоэффект, що призводить до зародження кристалічної фази. Слід також відмітити, що саме на перший екзоэффект припадає початок процесу поліконденсації монофосфатного йону в дифосфатний (табл. 39). Нагрівання зразку до 919 К призводить до втрати решти води і 90% аміаку, при цьому формується нова кристалічна структура:



В зразку, відібраному при 1112 К, не залишилось ні води, ні аміаку; 47,38% відн. P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-} і 52,62% у вигляді $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. За результатами РФА було встановлено, що зразок кристалічний,

задовільно індиціюється в моноклінній сингонії (табл. 38). Останній етап термолізу можна зобразити схемою:



4 ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1 Використання акваамінофосфатів міді(II)-цинку як нових мікроелементних композицій при вирощуванні кукурудзи

Мікроелементи мідь та цинк активують різноманітні фізіологічні і біохімічні процеси розвитку рослин, а тому зниження їх доступності в ґрунті при внесенні фосфорних добрив, в результаті чого утворюються малорозчинні середні та основні фосфати, супроводжується не лише зниженням урожаю та інтенсивності фотосинтезу, але й може викликати ряд захворювань рослин, а при критичному дефіциті навіть призвести до їх загибелі. За умов забезпечення доступності мікроелементів у ґрунтовому оточенні, рослини значно ефективніше (на 10-12%) використовують елементи живлення (NPK), підвищується якість рослинної продукції.

Лабораторний агрохімічний дослід проводили відповідно до технічних умов визначення посівних якостей насіння, встановлених ДСТУ 2240-93. В лабораторному досліді, який виконували в ННВЛ “Оцінки якості земель, добрив, продукції рослинництва”, проводили обробку 1т насіння кукурудзи відповідно 1,0, 1,5 та 2,0 кг досліджуваних сполук.

Після обробки визначали енергію проростання і схожість, а також деякі біометричні показники пророщеного насіння. Енергію проростання та схожість насіння визначали згідно вимог.

Польові дослідження проводили відповідно з загальноприйнятими в агрохімії методиками. Польовий дослід було закладено в стаціонарі кафедри агрохімії та якості продукції рослинництва ім. О.І. Душечкіна на агрономічній дослідній станції НАУ у Васильківському районі Київської області.

Рядом досліджень [58-60] встановлено, що використання монометальних монофосфатів цинку або міді сприяє інтенсифікації процесів росту та розвитку сільськогосподарських рослин. Так, при обробці насіння люпину твердим аміачним монофосфатом цинку підвищується схожість насіння, вміст сухої речовини в стеблах та коренях, що свідчить про інтенсифікацію процесів обміну та синтезу під дією комплексної сполуки. Позакореневе підживлення озимої пшениці розчином, який містить аміачний монофосфат міді, сприяє підвищенню вмісту білка та клейковини в зерні пшениці, в порівнянні з добавкою традиційного сульфату міді [60].

В проведених дослідженнях встановлено, що обробка насіння новими синтезованими сполуками сприяла підвищенню схожості та

енергії проростання насіння кукурудзи, а також впливала на довжину утворених проростків і корінців (табл. 40).

Таблиця 40 – Вплив обробки новими сполуками координаційної природи, що містять мідь та цинк, на посівні якості насіння кукурудзи у лабораторному досліді

Варіант досліді	Енергія проростання, %	Схожість, %	Довжина корінців, см	Довжина проростків, см
Контроль	79	90	5,4	10,2
Подвійний монофосфат аквааміноміді(II)-цинку (1кг на 1т насіння)	88	97	6,1	12,3
Подвійний змішаний моно-дифосфат аквааміноміді(II)-цинку (1кг на 1т насіння)	87	95	5,7	11,7
Змішаний моно-дифосфат аквааміноміді(II) (1 кг на 1 т насіння)	84	92	5,8	12,0
Подвійний монофосфат аквааміноміді(II)-цинку (1,5 кг на 1 т насіння)	95	99	7,2	15,3
Подвійний монофосфат аквааміноміді(II)-цинку (2 кг на 1 т насіння)	90	96	6,6	12,5

Так, енергія проростання та схожість насіння кукурудзи на контрольному варіанті була найнижчою і відповідно становила 79 та 90%. При обробці 1 т насіння 1 кг синтезованих речовин енергія проростання насіння зростає в 1,06-1,11, а схожість - відповідно в 1,02-1,08 рази у порівнянні з контролем. За використання 1,5 кг сполук мікроелементів на 1 т насіння енергія проростання зростає з 88 до 95%, а схожість - з 95 до 99%, що відповідно в 1,1-1,2 та 1,06-1,1 рази більше в порівнянні з контролем.

У варіантах, де вивчали вплив 2 кг нових синтезованих речовин на 1 т насіння, енергія проростання була на 9-14% вищою в порівнянні з контролем, а схожість – на 3-7%.

Аналіз результатів визначення довжини проростків та корінців показав, що спостерігалася аналогічна тенденція щодо впливу мікроелементних композицій. Найдовші корінці та проростки спостерігалися при обробці 1 т насіння 1,5 кг акваамінофосфатів цинку та міді(II) і відповідно становили 6,7-7,2 та 12,9-15,3 см, тоді як на контролі їх довжина становила 5,4 і 10,2 см відповідно. На

варіантах, де використовувалося 1 кг нових синтезованих речовин на 1 т насіння, довжина корінців становила 5,7-6,1 см, а проростків – 11,7-12,3 см, що відповідно на 5,6-13,0 та 14,7-20,6% більше в порівнянні з контролем.

Таким чином, у варіантах, де вивчався вплив 1,5 кг синтезованих речовин на 1 т насіння кукурудзи, встановлена вища ефективність дії мікроелементів у порівнянні із використанням 1 кг або 2 кг на 1 т насіння.

Слід зазначити також, що порівняння впливу хімічного складу даних речовин виявило найбільшу ефективність подвійного монофосфату аквааміноміді(II)-цинку $Zn_{1,5}Cu_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O$

4.2 Люмінесцентні властивості подвійних фосфатів

Для дослідження люмінесценції було вибрано ряд складних безводних фосфатів, які одержано внаслідок повного видалення летких компонентів (води та аміаку) із акваамінофосфатів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Cd^{2+} у вигляді кристалічних продуктів індивідуального складу: $CoNiP_2O_7$, $NiZnP_2O_7$, $Ni_{0,9}Cu_{1,1}P_2O_7$, $NiCdP_2O_7$, $Cu_{0,6}Cd_{1,4}P_2O_7$, $Cu_{1,2}Zn_{0,5}Ni_{0,3}P_2O_7$, $Zn_xCd_{3-x}(PO_4)_2$ (де $x=0,6 \div 2,4$), $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cd_{1,0}P_2O_7$, $Cu_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_{2,0}$, $Cd_{3,0}Ni_{2,0}(PO_4)_{2,0}(P_2O_7)_{1,0}$.

Джерелами збудження люмінесценції досліджуваних зразків були: лазер ИЛГИ-501 (довжина хвилі збудуючого випромінювання $\lambda_{36} = 337,1$ нм) та монохроматизоване випромінювання ксенонової лампи ДКсЕл-1000 (в ролі селектуючого пристрою був використаний подвійний монохроматор ДМР-4).

Спектри люмінесценції досліджувалися на спектрометрі ДФС-12. Для уникнення потрапляння до спектрометра розсіяного лазерного випромінювання використовувався скляний абсорбційний фільтр ЖС-10. У цих дослідженнях вивчено взаємозв'язок складу і будови фосфатів з їх люмінесцентними властивостями (табл. 41).

Таблиця 41 – Порівняння люмінесцентних властивостей безводних фосфатів

Сполука	Колір світіння	Максимуми, нм	Інтенсивність, в.о.
$Co_1Ni_1P_2O_7$	–	–	–
$Ni_1Zn_1P_2O_7$	–	–	–
$Ni_{0,9}Cu_{1,1}P_2O_7$	жовте	400-450	0,6÷0,9
$Ni_{0,8}Cd_{1,2}P_2O_7$	жовте	550-670	1,4÷2,5
$Cu_{0,6}Cd_{1,4}P_2O_7$	жовте	400-500	0,35÷0,4
$Zn_xCd_{3-x}(PO_4)_2$, (де $x=0,6 \div 2,4$)	жовте	520-570, 650-750	0,4÷2,7

Як слідує з даних, наведених в табл. 41, найкращі люмінофорні властивості виявляє та подвійний монофосфат цинку-кадмію $Zn_xCd_{3-x}(PO_4)_2$, (де $x=0,6 \div 2,4$). Також слід відмітити, що слабка люмінесценція наявна для більшості досліджених дифосфатів. Можливо, це пов'язано із специфічною конфігурацією дифосфатного аніону, який на відміну від монофосфатного аніону, не має конфігурації правильного тетраедру.

Окрім вищенаведеного, важливим є той факт, що наявність міді(II) у досліджених фосфатах викликає зменшення інтенсивності випромінювання, а у випадках із монофосфатами – повне затухання (рис. 28).

При дослідженні системи $Zn_xCd_{3-x}(PO_4)_2$, (де $x=0,6 \div 2,4$) було виявлено, що інтенсивність випромінювання зростає відповідно до збільшення мольної частки кадмію (рис. 28).

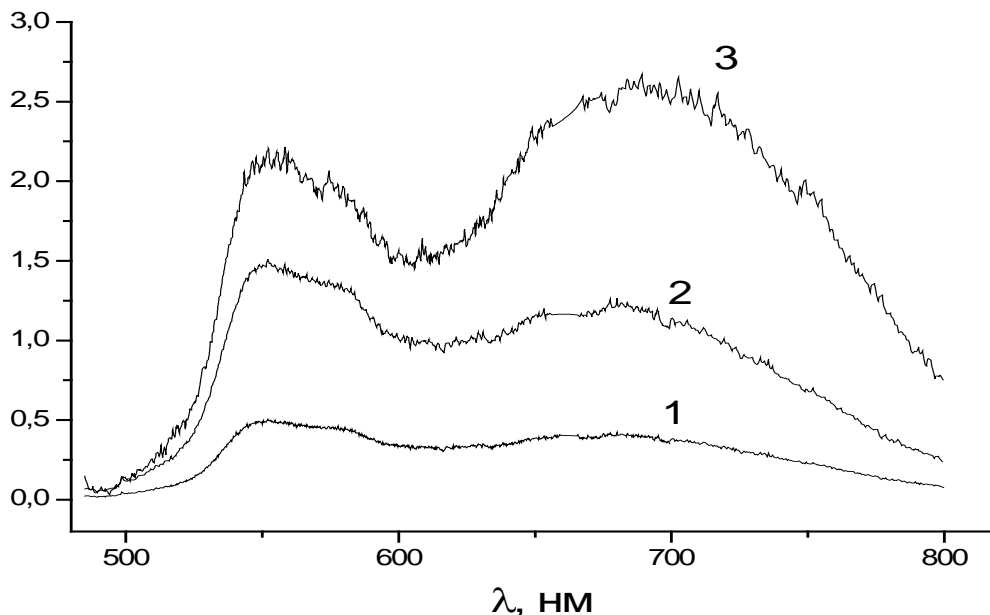


Рисунок 28 – Спектри люмінесценції $Zn_{2,4}Cd_{0,6}(PO_4)_2$ (1), $Zn_{1,5}Cd_{1,5}(PO_4)_2$ (2), $Zn_{0,6}Cd_{2,4}(PO_4)_2$ (3)

Ймовірно за все, різниця в інтенсивності люмінесценції досліджених зразків пов'язана з тим, цинк та кадмій утворюють спільну деформовану структуру, при тому, що іонні радіуси цинку та кадмію суттєво відрізняються. А доведеним є той факт [21], що наявність у структурах деформацій є однією з причин люмінесценції, і чим більша ця деформація, тим інтенсивніше випромінювання.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. Виконано огляд літератури з актуальних питань використання фосфатних матеріалів у різних галузях сучасної техніки та технологій. Показано, зокрема, що зі зростанням діапазону вимог до технологічних матеріалів розширюється перелік вимог до складу фосфатних сполук. Зокрема, у ряді випадків актуальним стає можливість регулювання співвідношень між компонентами фосфатної матриці, наприклад, між співвідношенням катіонів в складі гетерометальних солей чи форм аніонів у складі змішаноаніонних сполук.

2. Розроблено способи одержання подвійних моно- і дифосфатів міді(II), цинку, нікелю(II), кобальту(II), кадмію.

3. Виявлено діапазони співвідношень йонів металів, за яких можливе утворення кристалічних сполук та твердих розчинів в системах: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

4. Проведено синтез сполук з регульованим складом за вмістом металів та P_2O_5 ; методами хімічного та фізико-хімічного аналізу досліджено природу синтезованих фосфатів. Показано, що залежно від катіонного та аніонного складу це можуть бути як індивідуальні сполуки, так і тверді розчини заміщення чи вкорінення.

5. Встановлено, що кінцевими продуктами термолізу подвійних аквааміномонофосфатів, як правило, є відповідні безводні кристалічні монофосфати індивідуального складу та будови.

5. Кінцевими продуктами розкладу гетерометальних акваамінодифосфатів, що містять Cd^{2+} , кристалічні суміші, де однією із фаз є $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

6. Встановлено, що найкращі люмінофорні властивості серед синтезованих в даному дослідженні сполук виявив $\text{Zn}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_2$. Показано, що із збільшенням вмісту кадмію у монофосфаті цинку-кадмію інтенсивність світіння зростає і досягає максимуму для $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2$.

7. Показано, що змішаноаніонні фосфатні композиції, як правило, є рентгеноаморфними. В результаті термолізу відбувається деструкція дифосфату до монофосфату у більшості випадків.

8. Виявлено агрохімічну активність ряду синтезованих фосфатів у якості мікроелементної добавки при вирощуванні кукурудзи.

9. Показано принципову можливість використання ряду гетерометальних зневоднених композицій у якості люмінофорів та пігментів. Встановлено, що найкращі люмінофорні властивості серед синтезованих в даному дослідженні сполук виявив $Zn_{3-x}Cd_x(PO_4)_2$. Показано, що із збільшенням вмісту кадмію у монофосфаті цинку-кадмію інтенсивність світіння зростає і досягає максимуму для $Zn_{0,6}Cd_{2,4}(PO_4)_2$.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шульман А.С. Исследование состава продуктов термической дегидратации монозамещенных ортофосфатов магния и кальция //Журн. неорган. химии, 1969, Т.14, вып. 1, с.53-58.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л.Н.Щегров. – К.: Наук. думка, 1987.– 216 с.
3. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
4. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. Topics in Phosphate Chemistry. - World Scientific Publishing Co., Inc. – 1996. – 404 p.
5. Phosphate new uses and technologies / Phosphorus Research Bulletin. – 2005, Vol. 15 (Special issue). - Guest Editor: B. Elouadi. - Proceedings of the IMPHOS-International Workshop on Phosphorus and Phosphate Compounds (IMPHOS-IWPPC) 10-13 July 2002, Jena University, Germany. – 184 pp.
6. Везер В.-Дж. Фосфор и его соединения. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 687 с.
7. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологи. – М.: Мир, 1982. – 650 с.
8. Неорганические полимеры /Под ред. Ф. Стоуна, Г. Грэхема. – М.: Мир, 1965. – 435 с.
9. Синтезы неорганических соединений /Под ред. У. Джолли. – М.: Мир, 1967. – Т. II. – 439 с.
10. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. – Рига: «Зинатне», 1987. – 371 с.
11. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск: «Наука и техника», 1969. – 536 с.
12. Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
13. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. – Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1979. – 248 с.
14. Кузменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов. – Минск: Изд-во «Университетское», 1985. – 192 с.
15. Ускорение научно-технического прогресса в народном хозяйстве. Производство и применение фосфора и соединений на его основе. / Л. М. Воложин, Л. И. Горбачева, П. А. Диамантиди, А. Ф. Гафарова и др. – Алма-Ата: КазНИИНТИ. – 1988. – 82 с.
16. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония / А.С. Шалимов, А.И. Перепелкина, И.А. Стенина, А.И.Ребров, А.Б.Ярославцев //Ж. неорган. хим. – 2009. – Т. 54, №3. – С. 403-408.
17. Ионный перенос в катионообменных материалах МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония / А.С. Шалимов, С.А. Новикова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев /Журн. неорг. хим. – 2006. – Т.51. № 5. – С. 767-772.
18. Luminescence properties of triple phosphate $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes / Yanlin Huang, Haiyan Ding, Kiwan Jang, Eunjin Cho, Ho Lee, M Jayasimhadri, Soung-Soo Yi. / J. Phys. D.: Appl. Phys. – 2008. – Vol. 41. – P. 95-110.
19. Senbhagaraman S. Structural refinement using high-resolution powder X-ray diffraction data of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, a low-thermal-expansion material / Senbhagaraman S., Guru Row T.N., Umarji A.M. / J. Mater. Chem. - 1993. V. 3. № 3. – P. 309-314.
20. Урусов В.С. Твердые растворы в мире минералов / Соросовский образ. журн. – 1996. - № 11. – С. 54-60.

21. Неорганические люминофоры /О.Н.Казанкин, Л.Я.Марковский, И.А.Миронов и др. – Л.: Химия, 1975. – 192 с.
22. Kanan M.W., Nocera D.G. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} / Science. – 2008. – Vol. 321, no. 5892. – P. 1072-1075.
23. Yakubovich O.V. Phosphates with amphoteric oxocomplexes: from structural features to genetic conclusions / Z. Kristallogr. 2008, Bd. 223. – S. 126-131.
24. Experimental and Theoretical Studies of the Electronic Spectra of Mixed Framework Phosphates of Zr and Co / Frolova Yu.V. Avdeev V. I., Ruzankin S.Ph, Zhidomirov G. M. Fedotov M.A. Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, no. 22. – P. 6969-6980.
25. Разработка научных основ технологии синтеза высокодисперсных каркасных цирконий фосфатов - катализаторов процессов изомеризации парафинов и их селективного окисления / Садыков В.А. Павлова С. Н. Заболотная Г.В. и др.// Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 432 -441.
26. Neeraj S., Cheetham A. K. Synthesis of open-framework zinc phosphates from organophosphorus amides//Chem. Commun., 2002. – Issue 16. – P. 1738-1739.
27. Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N. Amine Phosphates as Intermediates in the Formation of Open-Framework Structures // Angew Chem Int Ed Engl. -1999. - Vol. 38, # 23. – P. 3480-3483.
28. Stojanovic J., Đorđević T., Karanovic L. $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.8}(\text{NH}_3)_{1.2}]$ //Acta Cryst. – 2010. – Vol. C66, Part 5. – P. i55-i57.
29. R. Pozac-Tomso, S.B.Gamez, M. Marinez-Lara,L. Moreno-Real. Interlayer ammine complexes of metal uranyl phosphates//Canadian J. Chem. – 1988. – Vol. 66. – P. 2849-2854.
30. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. - Л.: Наука, 1990. - 260 с.
31. Davies J. A., Hockensmich C. M., Kukuskin V. Yu., Kukuskin Yu. N. Synthetic coordination chemistry: principles and practice. – Singapore; New Jersey; London.: World Scientific, 1996. - 492 p.
32. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. - Ростов-на-Дону.: ЛаПо, 2000. - 354 с.
33. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами.- М.: Мир, 1989.- 413 с.
34. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений.- М.: Из-во АН СССР, 1951.- 251 с.
35. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш. школа, 1985. - 455 с.
36. Бокий Г. Б. Кристаллохимия.- М.: Наука, 1971.- 400 с.
37. Шевчук Т. С., Борина А. Ф., Антипова – Каратаева И. И., Ляшенко А. К. Особенности координации иона меди (II) в водных растворах // Журн. неорг. химии.- 1990. - Т.35, № 11.- С.2955-2960.
38. Войтенко Л. В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту (II), міді (II), цинку: Автореф. дис... канд. хім. наук.: 02.00.01/ Інститут заг. та неорг. хімії ім. В. І. Вернадського.- К., 1994. 22 с.
39. Acharyya H., Roy H. Thermal Studies of Some Zinc Complexes with N-P Fertilizers. Technology (India), 1972, 9, N 4. – P. 273-277.
40. Давиденко Н. К., Шевченко Ю. Н., Яцимирский К. Б. Получение и термическое разложение аммиачных комплексов фосфатов кобальта и хрома // Журн. неорг.химии.- 1975. - Т. 20, № 1.- С.145-149.
41. Spacu P., Vasilescu C. O noua metoda gravimetrica de dozane a ionului pirofosforic // An. Univ.” C. I. Parhon”. Ser. Stiint. natur.- 1957.- № 13.- P. 79-83.

42. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
43. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 240 с.
44. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. – 111 с.
45. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1976. – 195 с.
46. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Обезвоживание $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в динамическом и квазиизотермическом режимах нагрева. – Журн. неорган. химии, 1989, Т.34, № 10, с.2486-2491.
47. Копилевич В.А. Обезвоживание $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом и квазиизотермическом режимах нагрева. – Журн. неорган. химии, 1990, Т.35, № 4, с.828-834.
48. Копилевич В.А., Щегров Л.Н. Термическая дегидратация $\text{MnHPO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ – Известия АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1991, Т.27, № 11, с.2375-2380.
49. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Панчук Т.К. Особенности термических превращений $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. – Журн. неорган. химии, 1992, Т.37, № 4, с.754-761.
50. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Панчук Т.К. Термические превращения $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$. – Журн. неорган. химии, 1993, Т.38, № 5, с.792-795.
51. Авт. свид. СССР №1724569, МКИ⁵ С01В 25/26. Способ получения фосфата меди /В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров, А.Ф.Гафарова, Н.Х.Бекметова. Оpubл. 07.04.92 в Бюл. №13.
52. Авт. свид. СССР №1710502, МКИ⁵ С01В 25/26. Способ получения гидрофосфата меди /В.А.Копилевич, Л.Н.Щегров. Оpubл. 07.02.92 в Бюл. №5.
53. Авт. свид. СССР №1414776, МКИ⁵ С01В 25/26. Способ получения гидроксофосфата меди / Л.Н.Щегров, В.А.Копилевич, Т.А.Оралов А.Ф.Гафарова, Н.Х.Бекметова, В.В.Фоменко. Оpubл. 07.08.88 в Бюл. №29.
54. Патент України №6827 С1, МКИ⁵ С01В 25/37. Спосіб одержання гідроксофосфату міді /В.А.Копілевич, Л.М.Щегров, Ю.М.Вовкотруб, М.С.Слободяник. Оpubл. 31.03.95 у Бюл. №1.
55. Патент України №20943 С1, МКИ⁵ С01В 25/37. Спосіб одержання гідроксофосфату цинку /Ю.М.Вовкотруб, В.А.Копілевич, Л.М.Щегров. Оpubл. 07.10.97.
56. Копілевич В.А., Абарбарчук Л.М. Одержання гідроксофосфату кадмію. – Аграрна наука і освіта, 2001, Т.2, №1-2. –С.21-25.
57. К. Дюерфель. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 247 с.
58. Пат. № 13102 Україна, МПК С01 В 25/26. Кристалічний фосфат аквааммінцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання / В.А. Копілевич, Л.М. Щегров, Л.В. Войтенко, А.Ф. Гафарова, Н.Х. Бекметова, В.В. Фоменко; заявник та патентотримач Український державний аграрний університет. – №4893653/SU заявл. 26.12.90; опубл. 28.02.97. Бюл. № 1.
59. Пат. № 2032615 Российская Федерация, С01 В 25/45. Кристаллический фосфат акваамминкобальта (II) и способ его получения / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко, Л. Н. Щегров (Украина); заявитель и патентообладатель Украинский государственный университет – №4937668/26; заявл. 22.05.1991; опубл.10.04.95. Бюл. № 10.
60. Kopilevich V.A. The effect of fertilization in the long-term field experiment on the quality of silage maize in the Northern Forest-Steppe of Ukraine Fertilization for Sustainable plant production and soil fertility / Kopilevich V.A., Kokhan S.S., Voitenko L.V. // 11th World Fertilizer Congress of CIEC. Proceedings, 10–13 september 1997: — Belgium: Ghent, 1997. — V.II. — P. 296.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Кристалографічні дані різних типів природних і синтетичних фосфатів дво- і полівалентних металів

Сполуки	Сингонія, просторова група	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , град.	β , град.	γ , град.	Z	<i>V</i> , Å ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Середні монофосфати</i>									
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	7,596(1)	8,230(1)	5,078(1)	-	94,05(1)	-	2	316,6(1)
Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	Триклінна	6,902(2)	6,961(2)	15,982(4)	87,66(2)	85,22(2)	60,81(2)	-	-
Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (Боберіт)	Тетрагональна P2 ₁ /c	9,95	2(6,9)	4,64	-	-	-	74	-
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /a	12,86(2)	9,11(1)	15,23(2)	-	125,34(20)	-	8	-
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	12,887(2)	27,280(4)	15,219(2)	-	126,20(1)	-	24	-
β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	R3c	10,439(1)	-	37,375(6)	-	-	-	21	3526,9
β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ромбоєдрична	6,928	-	-	44,512(9)	-	-	1	-
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (Вітлокіт)	Гексагональна R3c	2(5,16)	-	2(18,5)	-	-	-	91	-
α -Sr ₃ (PO ₄) ₂	Ромбоєдрична P $\bar{3}m$	7,289(2)	-	43,35(3)	-	-	-	1	-
α -Ba ₃ (PO ₄) ₂	Ромбоєдрична P $\bar{3}m$	7,712(2)	-	-	42,58(3)	-	-	1	-
α -Ba ₃ (PO ₄) ₂	Гексагональна	5,601	-	21,00	-	-	-	1	-
BPO ₄ (Борофосфат)	Тетрагональна	4,33	-	6,64	-	-	-	-	-
AlPO ₄ (Берліні)	Гексагональна C3 ₁ 2	4,93	-	10,94	-	-	-	18	-
AlPO ₄ ·2H ₂ O (Варісцит)	Орторомбічна Pcab	9,85	9,55	8,50	-	-	-	89	-
AlPO ₄ ·2H ₂ O (Метаварісцит)	Моноклінна P2 ₁ /n	5,28	9,75	8,71	-	-	-	48	-
α -Pb ₃ (PO ₄) ₂	C2/c	13,81	5,71	9,31	-	102,4	-	4	716,0
β -Pb ₃ (PO ₄) ₂	R $\bar{3}m$	7,48	-	-	43,4	-	-	1	179,2
Pb ₉ (PO ₄) ₆	Гексагональна P6 ₃ /m	9,826	-	7,357	-	-	-	1	-
Mn ₃ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /c	8,81	11,45	6,27	-	99,0	-	4	624,7
β' – Mn ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	8,957(1)	10,064(2)	24,144(4)	-	120,69(1)	-	12	1872(1)
β' – Mn ₃ (PO ₄) ₂	P2 ₁ /c	9,221	10,335	24,90	-	120,7	-	12	2040
Mn ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O (Редінгіт)	Орторомбічна Ptna	9,52	10,1	8,70	-	-	-	88	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/c$	8,881(2)	11,169(2)	6,145(1)	-	99,36(3)	-	4	601,4
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Віваніт	Моноклінна $C2/m$	10,05	13,42	4,70	-	104,30	-	2	616,0
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $C2/m$	10,86	13,471	4,703	-	104,27	-	2	-
Метавіваніт	Триклінна $P1$	7,81	9,08	4,65	94,77	97,15	107,37	1	-
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $P2_1/a$	10,541(5)	4,646(4)	9,324(5)	-	100,43	-	2	-
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$Pbna$	9,442(5)	9,992(4)	8,644(4)	-	-	-	4	-
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$Pbna$	9,460(2)	10,024(3)	8,670(2)	-	-	-	4	822,2
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	9,431	10,066	8,040	-	117,63	-	4	-
$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ (Гетерозіт)	Орторомбічна	5,8	9,7	4,8	-	-	-	24	-
$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Штрєнгіт)	Орторомбічна $Pcab$	10,1	9,80	8,65	-	-	-	89	-
$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Меташтрєнгіт	Моноклінна $P2_1/n$	5,28	9,75	8,71	-	-	-	48	-
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5,067	8,365	8,763	-	121	-	2	-
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	7,55	8,37	5,07	-	94,0	-	-	319,6
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/n$	7,5557(7)	8,3736(6)	5,0615(6)	-	94,03(2)	-	2	319,6(1)
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$R\bar{3}m$	10,334	5,92	4,75	-	91,04	-	-	-
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5,063(1)	8,361(2)	8,788(2)	-	121,00(2)	-	-	-
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $C2/m$	10,085	13,390	4,671	-	104,96	-	2	-
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	10,33	26,76	12,05	-	63,35	-	-	2978,5
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	9,516(6)	7,904(4)	9,277(6)	-	114,22(4)	-	4	-
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5,830(2)	4,700(2)	10,107(4)	-	91,22(2)	-	2	-
$[\text{Ni}_3]\text{P}_2\text{O}_8$	$P2_1/b$	5,82	10,15	4,70	-	-	90,58	2	-
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	Триклінна $P\bar{1}$	4,8537(7)	5,2855(6)	6,1821(8)	72,35(1)	86,99(1)	68,54(1)	1	-
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $C2/c$	17,761(13)	6,205(6)	12,169(12)	-	105,52(8)	-	8	-
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Орторомбічна	10,73	6,81	8,68	-	-	-	-	-
$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $C_{2h}^6 - C2/c$	8,14(2)	5,63(2)	15,04(4)	-	105,13(8)	-	4	665,4
$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/c$	9,393(3)	9,170(6)	8,686(3)	-	125,73(10)	-	4	607,2
$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ромбічна, Гоеїт	10,629(2)	18,339(3)	5,040(1)	-	-	-	4	-
$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Парагопеїт)	Триклінна	5,768(5)	7,550(5)	5,276(5)	93,42	91,18	91,37	-	229,30
$\beta\text{-Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/c$	9,221	10,335	24,90	-	120,7	-	12	2040(3)
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/c$	8,999	11,556	6,416	-	98,2	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/c$	9,737(2)	11,466(2)	6,406	-	99,51(2)	-	4	705,4
YPO_4 (Ксенотим)	Тетрагональна $I4/amd$	6,88	-	6,03	-	-	-	24	-
$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	Моноклінна	9,16	9,11	7,92	-	107,20	-	2	-
$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$	Моноклінна $P2$	10,55	10,66	8,80	-	106,41	-	2	-
$\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$	Моноклінна $P2$, Pm , $P2/m$	10,78	10,76	9,12	-	104,7	-	2	-
$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	Гексагональна	7,875	-	48,16	-	-	-	9	-
<i>Кислі монофосфати</i>									
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триклінна	5,6261(5)	11,889(2)	6,4731(3)	98,633(6)	118,262(6)	83,344(6)	2	376,55
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $P2_1/n$	7,09	14,83	6,78	-	109,74	-	4	-
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	7,09	14,84	6,79	-	109,74	-	-	-
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триклінна $P\bar{1}$	5,79	12,02	6,88	97,95	118,33	84,83	2	-
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Ромбічна $Pcsp$	10,273(3)	7,803(2)	8,566(2)	-	-	-	4	686,6
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$Pcsp$	10,242(3)	7,793(5)	8,560	-	-	-	4	683,2
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$Pcsp$	7,7962(10)	10,257(1)	8,563(1)	-	-	-	4	-
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$P\bar{1}$	7,0334(11)	8,0437(15)	7,2158(7)	104,45(1)	109,46(1)	96,02(2)	2	-
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Триклінна $P\bar{1}$	8,032(5)	7,013(5)	7,202(5)	109,36(8)	104,46(8)	96,00(8)	2	-
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Триклінна	7,823	8,315	5,856	108,24	96,90	108,61	2	332,5
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	7,310(1)	10,080(2)	5,370(1)	-	94,75(1)	-	2	394,4
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Моноклінна Pc , $P2/c$	5,481(7)	8,467(9)	6,529(9)	-	96,6(1)	-	2	-
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$, C_{2h}^5	7,266(2)	9,901(5)	5,332(1)	-	94,76(1)	-	2	-
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	4,92	6,24	9,18	75,58	79,33	175,17	-	-
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $P2_1/n$	7,352(2)	10,425(2)	5,406(2)	-	93,72(2)	-	2	-
$5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можливо $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ромбічна	5,111(3)	5,887(2)	17,21(1)	-	-	-	-	-
$\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cc , $C2/c$	17,90(3)	9,392(5)	9,677(5)	-	96,53(8)	-	4	-
BeHPO_4	Тетрагональна	9,05	9,05	9,56	-	-	-	-	-
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$Pbca$	10,203(5)	10,679(5)	10,018(6)	-	-	-	8	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Моноклінна	11,35	25,36	6,60	90	95	90	8	-
CaHPO ₄	$P\bar{1}$	6,90(1)	6,65(1)	7,00(1)	96,35	103,90	88,73	-	-
CaHPO ₄	$P\bar{1}$	6,910(1)	6,627(2)	6,998(2)	96,34(2)	103,82(2)	88,33(2)	4	390,27
CaHPO ₄ ·2H ₂ O (Брушіт)	Моноклінна A2	5,88	15,15	6,37	-	-	-	52	-
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	I2/a	5,812(2)	15,180(3)	6,239(2)	-	116,42(3)	-	4	493
Ca ₂ H(PO ₄)(SO ₄)·4H ₂ O (Ардеаліт)	Моноклінна A2	5,67	14,64	6,28	-	-	-	50	-
α-SrHPO ₄	Триклінна $P\bar{1}$	7,184(1)	6,790(1)	7,256(1)	94,68(1)	104,97(1)	88,77(1)	4	340,8
β-SrHPO ₄	Орторомбічна Pbca	9,30	18,10	8,16	-	-	-	16	-
BaHPO ₄	Орторомбічна P2 ₁ a	14,12(3)	17,15(3)	4,59(2)	-	-	-	12	-
SnHPO ₄	Моноклінна P2 ₁ c	4,576	13,548	5,785	-	98,41	-	4	-
SnHPO ₄	P2 ₁ c	4,608	13,603	5,823	-	98,76	-	4	-
PbHPO ₄	Моноклінна Pc	4,684	6,642	5,781	-	97,18	-	2	178,4
MnHPO ₄ ·3H ₂ O	Pbca(D _{2h} ¹⁵)	10,438(4)	10,882(12)	10,219(2)	-	-	-	-	-
MnHPO ₄ ·3H ₂ O	Орторомбічна	9,48	11,77	18,80	-	-	-	-	2097
MnHPO ₄ ·H ₂ O	Орторомбічна	9,60	11,06	20,04	-	-	-	-	2127
CuHPO ₄ ·H ₂ O	Моноклінна P2 ₁ a	8,63(6)	6,35(3)	6,82(5)	-	94,14(6)	-	4	371
CuHPO ₄ ·H ₂ O	Моноклінна P2 ₁ c	6,819(6)	6,373(10)	8,597(8)	-	94,17(9)	-	4	-
ZnHPO ₄ ·3H ₂ O	-	12,52	10,69	6,91	-	-	-	-	-
ZnHPO ₄ ·H ₂ O	-	7,75	13,53	15,81	70,50	169,75	174,58	-	-
HgHPO ₄	Триклінна $P\bar{1}$	6,288(2)	7,309(2)	7,276(2)	79,37(2)	85,27(2)	82,85(2)	4	325,5
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	Гексагональна	10,61	-	15,2	-	-	-	8	-
		10,5	-	45,6	-	-	-	-	-
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	Моноклінна	9,08	5,3	16,2	-	111,4	-	-	-
SnHPO ₄	Моноклінна P2 ₁ c	4,576	13,548	5,785	-	-	-	4	-
Pb(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	Моноклінна	8,7	5,0	16,9	-	111	-	-	-
<i>Основні монофосфати</i>									
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-	9,388	-	6,854	-	-	-	-	-
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	P6 ₂ /m	9,432	9,432	6,881	-	-	120	-	530
Cu ₂ OHPO ₄ ·0,2H ₂ O	Орторомбічна	8,07	8,34	5,82	-	-	-	-	391,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (Лібентеніт)	<i>Орторомбічна R$\bar{3}m$</i>	8,08	8,43	5,90	-	-	-	36	-
$\text{Mn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Триплоїдіт)	<i>Моноклінна P2$_1$a</i>	12,3	13,4	9,9	-	-	-	144	-
$\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Вольфеїт)	<i>Моноклінна P2$_1$a</i>	12,1	13,1	9,7	-	-	-	144	-
$\text{Co}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$	<i>P2$_1$2$_1$2$_1$</i>	8,903(2)	17,397(2)	6,5154(4)	-	-	-	-	-
$\text{Sn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$	<i>P2$_1$/n</i>	7,176	7,051	10,453	-	103,96	-	4	513,3
$\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_4$	<i>C2/c</i>	25,84	5,126	13,78	-	112,2	-	4	-
$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_3$	<i>Bbmm</i>	13,783	16,805	5,172	-	-	-	4	-
$\text{Na}_2\text{Zn}[\text{PO}_4](\text{OH})$	<i>P2$_1$/c</i>	8,285	9,906	5,593	-	104,54	-	4	-
<i>Оксифосфати</i>									
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	7,023(1)	11,986(4)	9,473(2)	-	90,90(1)	-	4	797,3
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	<i>P2$_1$</i>	11,99	9,48	6,97	90,8	90	90	4	-
$\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}_9$	<i>Орторомбічна</i>	12,57	9,79	7,38	-	-	-	-	-
$\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}_9$	<i>Орторомбічна</i>	7,93(3)	10,42(5)	13,6(2)	-	-	-	-	-
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	-	10,15(2)	-	7,70(1)	-	-	-	-	-
$\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})\text{PO}_4$	<i>P2$_1$/c</i>	4,8851	11,465	12,362	-	105,81	-	4	666,2
$\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$	<i>P2$_1$/c</i>	9,4812	7,1304	14,104	-	104,51	-	4	-
$\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$	<i>C2/m</i>	10,641	10,206	14,342	-	98,34	-	4	-
$\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	<i>Моноклінна P2$_1$/c</i>	6,564(1)	11,271(2)	9,383(2)	-	103,95(2)	-	4	673,7
$\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$	<i>Орторомбічна</i>	5,949(1)	3,0648(6)	25,694(2)	-	-	-	2	-
$\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_3\text{O}$	<i>Триклинна</i>	5,338(1)	11,342(3)	15,764(3)	81,00(10)	85,60(10)	87,30(10)	4	-
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	<i>Триклинна</i>	11,65	13,48	7,72	82,35	83,54	85,80	-	1191,9
$\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	<i>Триклинна P$\bar{1}$</i>	7,528(2)	8,090(2)	6,272(1)	113,68(2)	81,56(2)	105,77(2)	2	336,4
$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	<i>Триклинна P$\bar{1}$</i>	7,603(6)	5,304(4)	5,200(4)	11,66(4)	90,19(4)	82,56(4)	-	103(5)
$\text{Sr}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{O}$	<i>Гексагональна</i>	9,86	-	22,78	-	-	-	33	-
<i>Середні дифосфати</i>									
$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>B2$_1$/c</i>	13,198(10)	8,295(5)	9,072(5)	-	104,9(1)	-	8	-
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>C2/m</i>	6,494(7)	8,28(1)	4,522(5)	-	103,8(10)	-	2	-
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>P2$_1$/n</i>	7,367(1)	13,906(3)	6,277(1)	-	94,37(3)	-	4	-
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Орторомбічна</i>	8,44	12,52	5,26	-	-	-	-	-
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>P2$_1$/n</i>	12,66(1)	8,542(8)	5,315(5)	-	90,3(1)	-	4	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
β -Ca ₂ P ₂ O ₇	Орторомбічна	6,66	-	23,86	-	-	-	8	-
β -Ca ₂ P ₂ O ₇	Тетрагональна	6,684(6)	6,684(6)	24,144(15)	-	-	-	8	-
Ca ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O	Триклінна	7,365(4)	8,287(4)	6,691(4)	102,96(1)	72,73(1)	95,01(1)	2	-
α -Sr ₂ P ₂ O ₇	Орторомбічна	8,9104(6)	5,4035(4)	13,105(1)	-	-	-	4	-
α -Sr ₂ P ₂ O ₇	Rn ₁ a	8,87	13,37	5,39	-	-	-	-	-
α -Sr ₂ P ₂ O ₇	Rn ₁ a2 ₁	8,917(2)	13,169(2)	5,400(1)	-	-	-	-	-
β -Sr ₂ P ₂ O ₇	Тетраедрична P4 ₁	6,920	-	24,79	-	-	-	8	-
α -Ba ₂ P ₂ O ₇	Орторомбічна	9,35	13,87	5,61	-	-	-	4	-
Pb ₂ P ₂ O ₇	P $\bar{1}$	6,963	6,975	12,764	96,8	91,16	89,68	4	615,4
Mn ₂ P ₂ O ₇	C _{2h} ³ – C2 / m	6,63(2)	8,58(2)	4,54(1)	-	102,67(17)	-	2	-
Mn ₂ P ₂ O ₇	C2/m	6,633(1)	8,584(1)	4,546(1)	-	102,61(1)	-	2	252,6(1)
Mn ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O	P2 ₁ /n	6,461(2)	14,325(4)	7,570(4)	-	95,20(4)	-	4	-
Fe ₂ P ₂ O ₇	Триклінна C $\bar{1}$	6,649(2)	8,484(2)	4,488(1)	90,04	103,89	92,82	-	-
Fe ₂ P ₂ O ₇	Триклінна P1	5,517(2)	5,255(2)	4,488(1)	98,73(2)	98,33(4)	103,81(2)	1	122,6
α -Co ₂ P ₂ O ₇	B2 ₁ /c	13,248	8,345	9,004	-	104,60	-	8	-
β -Co ₂ P ₂ O ₇	C2/m	6,61	8,29	4,51	-	105,4	-	-	-
Co ₂ P ₂ O ₇	Моноклінна	6,997(1)	8,351(1)	9,033(1)	-	113,8	-	-	483,0
α -Ni ₂ P ₂ O ₇	B2 ₁ /c	13,093	8,275	8,974	-	104,94	-	8	-
α -Ni ₂ P ₂ O ₇	-	13,118	8,285	8,910	-	104,67	-	-	-
α' -Ni ₂ P ₂ O ₇	-	19,249	8,187	9,180	-	104,54	-	8	-
β -Ni ₂ P ₂ O ₇	C _{2h} ³ – C2m	6,501	8,239	4,480	-	104,14	-	2	-
σ -Ni ₂ P ₂ O ₇	P2 ₁ /a	5,212(3)	9,913(5)	4,475(3)	-	97,76	-	2	-
Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5,3H ₂ O	Орторомбічна	24,74	17,14	17,44	-	-	-	-	4407,8
α -Cu ₂ P ₂ O ₇	Моноклінна Cc, C2/c	6,876(5)	8,113(5)	9,162(5)	-	109,54(6)	-	4	-
α -Cu ₂ P ₂ O ₇	Моноклінна	6,40	9,40	8,07	-	103,46	-	-	472,7
β -Cu ₂ P ₂ O ₇	Моноклінна C2/m	6,827(8)	8,118(10)	4,576(6)	-	108,85(10)	-	2	-
γ -Cu ₂ P ₂ O ₇	Моноклінна	12,24	16,07	12,32	-	73,20	-	-	2319,8
α -Zn ₂ P ₂ O ₇	I2/c	20,068(15)	8,259(6)	9,099(8)	-	106,35(5)	-	12	1447,09
β -Zn ₂ P ₂ O ₇	C2/m	6,61(1)	8,29(1)	4,51(1)	-	105,4(2)	-	2	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	Ромбічна	8,3250	9,1132	25,4348	-	-	-	-	1929,68
ZnH ₂ P ₂ O ₇	-	9,660(9)	12,65(1)	9,099(6)	-	106,20(1)	-	8	-
Cd ₂ P ₂ O ₇	Триклінна $P\bar{1}$	6,672(8)	6,623(8)	6,858(7)	95,80(10)	115,38(8)	82,38(8)	2	-
2CdO·P ₂ O ₅ ·5H ₂ O	Ромбічна	4,999(4)	5,824(6)	8,88(1)	-	-	-	-	-
Hg ₂ P ₂ O ₇	Орторомбічна	8,275	4,89	9,51	-	-	-	4	-
Hg ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O	Орторомбічна	7,755	9,90	7,18	-	-	-	4	-
Pb ₃ (PO ₄) ₂ ·Pb ₂ P ₂ O ₇	Ромбічна $P2_1/c$	12,405	18,441	24,752	-	92,26	-	16	5657,8
PbP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,01 24,10	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
SnP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	7,89 23,83	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
GeP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	7,52 7,62	-	-	-	-	-	4	-
SiP ₂ O ₇	Гексагональна $C_6^6 - P6_3$, $C_{6h}^2 - P6_3/m$	4,72 8,18	- -	11,82 11,85	- -	- -	- -	2 6	- -
SiP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	7,46 22,42	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
SiP ₂ O ₇	Тетрагональна	14,20 22,36	- -	7,39 14,19	- -	- -	- -	12 72	- -
SiP ₂ O ₇	Моноклінна $C_{2h}^5 - P2_1/c$ $P2_1/h$	4,73 4,73	6,35 12,02	14,73 7,62	- -	90 90	- -	4 4	- -
TiP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	7,80 23,59	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
ZrP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,252 24,72	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
HfP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,18 24,63	- -	- -	- -	- -	- -	4 108	- -
CeP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,338 8,58 25,74	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	4 4 108	- - -

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ThP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,72	-	-	-	-	-	4	-
ThP ₂ O ₇	Ромбічна $C_{2v}^9 - Pna2_1$	11,61	12,75	7,12	-	-	-	8	-
UP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,61 25,88	-	-	-	-	-	4 108	-
UP ₂ O ₇	Ромбічна $C_{2h}^{16} - Pna$, $C_{2h}^9 - Pna2_1$	11,52	12,81	7,045	-	-	-	8	-
NpP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,565	-	-	-	-	-	4	-
PuP ₂ O ₇	Кубічна $T_h^6 - Pa3$	8,56	-	-	-	-	-	4	-
<i>Лінійні поліфосфати</i>									
Ca ₄ P ₆ O ₁₉	Триклінна	9,40	13,39	7,07	109,5	87,9	108,9	2	-
Zn ₅ (P ₃ O ₁₀) ₂ ·17H ₂ O	Триклінна	10,766(8)	10,316(8)	8,525(5)	111,39	115,08(5)	70,19(5)	1	-
Zn ₂ HP ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	Триклінна	10,714	10,658	8,391	114,51	103,31	74,31	2	831,9
Pb ₂ HP ₃ O ₁₀	Ст	6,93	14,34	5,97	-	135,1	-	2	418,8
CoNa ₃ P ₃ O ₁₀ ·12H ₂ O	P2 ₁ /n	15,06	9,238	14,70	-	90	-	-	-
NiNa ₃ P ₃ O ₁₀ ·12H ₂ O	P2 ₁ /n	15,01	9,208	14,71	-	90	-	-	-
<i>Циклофосфати</i>									
Be(PO ₃) ₂ -I	Моноклінна P2 ₁ /n	6,966(4)	12,875(8)	4,844(3)	-	106,73(2)	-	-	-
Be(PO ₃) ₂ -II	Моноклінна P2 ₁ /n	6,959(5)	12,853(9)	7,839(5)	-	106,79(1)	-	4	-
Be(PO ₃) ₂ -III	P12 ₁ 1	14,063(2)	8,629(2)	7,091(1)	-	90,80(2)	-	8	-
β-Sr(PO ₃) ₂	Моноклінна P2 ₁ /c	7,204(4)	7,936(4)	17,40(2)	-	90,64(5)	-	8	-
Sr ₃ (P ₃ O ₉) ₂ ·7H ₂ O	Орторомбічна Pnta	16,05(10)	12,33(1)	10,87(1)	-	-	-	4	-
β-Ba(PO ₃) ₂	Орторомбічна P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4,510(2)	13,44(2)	8,360(50)	-	-	-	4	506,7
γ-Ba(PO ₃) ₂	Моноклінна P2 ₁ /n	9,695(3)	6,906(3)	7,522(3)	-	94,75(5)	-	4	501,9
Pb(PO ₃) ₂	P2 ₁ /c	7,29	7,95	17,28	-	90,5	-	8	-
Zn(PO ₃) ₂	C2/c	9,734(2)	8,889(2)	4,963(1)	-	108,49(5)	-	-	407,3
α-Cd(PO ₃) ₂	Орторомбічна Pbcu	9,607(4)	13,70(1)	7,038(3)	-	-	-	8	115,8(3)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\beta\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2$	<i>Орторомбічна</i> $P2_12_12_1$	7,428(2)	7,360(2)	8,577(2)	-	-	-	4	468,9(2)
$\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$	<i>Орторомбічна</i> $Pbca$	9,720	13,75	7,134	-	-	-	-	-
$\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>Триклінна</i> $P\bar{1}$	7,547(4)	11,976(6)	13,068(8)	108,58(8)	100,35(8)	95,54(8)	-	-
$\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Тетрагональна</i> $P4_12_12$	11,957	11,957	12,270	-	-	-	4	1754
$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/n$	9,424(8)	17,87(1)	7,762(7)	-	107,72(1)	-	2	1245,1
$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<i>Тригональна</i>	12,285(3)	-	5,494(1)	-	-	-	1	-
$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<i>Гексагональна</i> $P\bar{3}$	12,228(5)	-	5,451(3)	-	-	-	1	-
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	<i>Гексагональна</i>	13,912	11,017	9,381	-	-	-	6	-
$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	<i>Моноклінна</i>	11,756(2)	8,285(1)	9,917(1)	-	118,96(2)	-	4	845,0
$\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	$C2/c$	9,661	8,835	4,977	-	108,02	-	2	404,0
$\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/n$	8,07	11,76	7,50	-	108,2	-	2	676
$\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Триклінна</i> $P\bar{1}$	8,02	10,58	7,53	98,8	108,7	82,6	2	596
$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>Моноклінна</i>	12,08(1)	8,302(6)	9,927(8)	-	118,81(2)	-	-	227
$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	12,084	8,471	10,171	-	119,29	-	4	227,0
$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	Cc або $C2/c$	9,943	9,144	4,968	-	107,23	-	2	215,7
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	11,952	8,359	9,932	-	118,76	-	4	870,0
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	9,777	8,994	4,968	-	107,22	-	2	417,2
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	$C2/c$	11,809(2)	8,297(1)	9,923(2)	-	118,72	-	-	852,6
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	-	9,730	8,872	4,978	-	108,15	-	-	204,1
$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	$C2/c$	11,642(3)	8,239(2)	9,950(2)	-	118,47(2)	-	4	830,6
$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	$C2/c, Cc$	9,609	8,743	4,980	-	108,26	-	2	397,0
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	12,552(4)	8,033(3)	9,573(3)	-	118,66	-	4	854,4
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	9,820	8,899	4,491	-	109,69	-	2	406,6
$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-I}$	$C2/c$	11,78(1)	8,302(6)	9,927(8)	-	118,81(2)	-	4	850,4
$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{-II}$	-	9,758	8,898	4,968	-	108,49	-	2	409,2
$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	8,610(5)	7,137(5)	7,108(5)	96,09(5)	105,99(5)	100,49(5)	1	-
$\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c, Cc$	12,319(5)	10,382(6)	8,631(3)	-	119,33	-	4	992

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Th(PO ₃) ₄	<i>Ромбічна</i>	14,35	15,11	9,05	-	-	-	8	-
U(PO ₃) ₄	<i>Ромбічна</i>	14,33	14,96	9,05	-	-	-	8	-
<i>Подвійні і потрійні монофосфати</i>									
BeNH ₄ PO ₄	<i>Тетрагональна</i>	12,80	12,80	9,65	-	-	-	-	-
MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	<i>Орторомбічна</i>	6,941(2)	6,137(2)	11,199(2)	-	-	-	2	-
MgNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	<i>Pmm2₁</i>	5,621	4,810	8,774	-	-	-	-	237,22
CaNH ₄ PO ₄ ·7H ₂ O	<i>Моноклінна</i>	6,300(1)	11,929(2)	7,176(2)	-	91,62(2)	-	2	539,08
MnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	<i>Pmm2₁</i> або <i>Pmnm</i>	5,741(3)	4,912(3)	8,824(5)	-	-	-	-	248,8
FeNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	-	5,660	4,827	8,819	-	-	-	-	240,9
CoNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	-	5,624	4,801	8,775	-	-	-	-	236,9
CoNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	<i>Pmm2₁</i>	5,550	8,850	4,805	-	-	-	2	-
NiNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	<i>Pmm2</i>	6,104	6,923	11,173	-	-	-	-	-
NiNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	<i>Орторомбічна</i> <i>Pmm2₁, Pmnm</i>	5,588	4,763	8,777	-	-	-	-	233,60
CuNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	<i>Моноклінна</i>	14,42	12,37	11,18	-	83,37	-	-	1980,3
ZnNH ₄ H ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	<i>P$\bar{1}$</i>	7,687(1)	8,049(1)	8,060(1)	116,25(1)	108,21(1)	84,14(1)	2	434
NH ₄ Cd[PO ₄]·H ₂ O-I	<i>Ромбічна Pmm2₁</i>	5,883(2)	8,890(4)	5,021(1)	-	-	-	2	259,89
NH ₄ Cd[PO ₄]·H ₂ O-II	<i>Ромбічна Pmm2₁</i>	17,090(4)	5,902(1)	5,133(1)	-	-	-	4	-
LiBaPO ₄	<i>Орторомбічна</i>	8,72	5,19	8,63	-	-	-	4	-
LiPbPO ₄	<i>Pna2₁</i>	7,980	18,64	4,938	-	-	-	8	734,3
LiMnPO ₄	<i>D_{2h}¹⁶</i>	10,43	6,09(7)	4,72(5)	-	-	-	-	-
LiMn ^{II} PO ₄ (Літіофіліт)	<i>Орторомбічна</i> <i>Pnma</i>	6,00	10,3	4,65	-	-	-	28	-
(Li,Mn)PO ₄ (Сіклеріт)	<i>Орторомбічна</i>	6,2(?)	10,4(?)	5,0(?)	-	-	-	24	-
LiFePO ₄	<i>Pnma</i> або <i>P2₁/a</i>	10,334(2)	6,010(2)	4,693(1)	-	-	-	4	-
LiFe ²⁺ PO ₄ (Трифіліт)	<i>Орторомбічна</i> <i>Pnma</i>	6,05	10,4	4,75	-	-	-	28	-
(Li,Fe ³⁺)PO ₄ (Ферісіклеріт)	<i>Орторомбічна</i>	5,9	10,0	4,7	-	-	-	24	-
Li(Fe,Zn)[PO ₄]	<i>Pmcp, P2₁/cp</i>	5,993	4,692	10,315	-	-	-	4	-
CoLiPO ₄	<i>Орторомбічна</i>	10,20	5,92	4,70	-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NiLiPO ₄	Орторомбічна D_{2h}^{1b}	10,03	5,85	4,68	-	-	-	4	-
Li ₄ Zn(PO ₄) ₂	Моноклінна $P2_1$	8,103(2)	8,121(2)	10,276(2)	-	-	104,87(2)	4	-
LiCdPO ₄	Орторомбічна	10,72	6,283	4,79	-	-	-	4	-
LiZr ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,72	-	22,72	-	-	-	6	-
LiHf ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,82	-	22,03	-	-	-	6	-
LiTh ₂ (PO ₄) ₃	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,43	6,82	8,14	-	101,20	-	4	-
LiU ₂ (PO ₄) ₃	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,23	6,70	8,03	-	101,06	-	4	-
NaBePO ₄	Моноклінна $P2_1/n$	8,178	7,818	14,114	-	90	-	-	-
NaBePO ₄ (Берилоніт)	Моноклінна $P2_1/c$	2(8,13)	7,76	2(14,1)	-	-	-	4 (84)	-
MgNaPO ₄ ·7H ₂ O	$P4_2/mnc$	6,731(2)	-	10,982(4)	-	-	-	2	497,5
CaNaPO ₄	Орторомбічна	20,397(10)	5,412(4)	9,161(5)	-	-	-	12	1011,27
NaSrPO ₄ ·9H ₂ O	Кубічна $P2_13$	10,544(2)	-	-	-	-	-	4	-
NaSrPO ₄	Орторомбічна $Pnma$	5,40	9,57	7,33	-	-	-	4	-
NaSrPO ₄	Гексагональна	5,445(8)	-	7,271(8)	-	-	-	-	-
NaSrPO ₄	Гексагональна $P\bar{3}m1$	5,45	-	7,67	-	-	-	2	-
NaSrPO ₄	Гексагональна $P6_3mc$	5,524(8)	-	7,555(8)	-	-	-	-	-
NaBaPO ₄ ·9H ₂ O	$P_{2,3}$	10,719(5)	-	-	-	-	-	4	1231,6
β-NaBaPO ₄	Моноклінна $C2/m$	9,743(3)	5,622(1)	7,260(2)	-	90,10(3)	-	4	-
α-NaBaPO ₄	Гексагональна $P\bar{3}m1$	5,67(2)	-	7,44(9)	-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaBaPO ₄	Тригональна $P\bar{3}m1$	5,622(5)	-	7,259(5)	-	-	-	2	198,7
NaPbPO ₄	Сттт	9,640	5,559	7,022	-	-	-	4	-
NaMnPO ₄	D_{2h}^{16}	5,30	8,90	6,78(5)	-	-	-	-	-
NaFePO ₄	$R\bar{3}m$ або $Rna2_1$	5,28	8,84	6,76	-	-	-	-	-
α -CuNaPO ₄	Орторомбічна $P2_12_12_1$	9,708(5)	4,805(2)	7,166(4)	-	-	-	4	334,3
Cu ₉ Na ₆ (PO ₄) ₈	Триклінна $P\bar{1}$	9,3069(9)	8,9152(6)	8,7838(8)	102,25(1)	100,20(1)	113,10(1)	1	-
CdNaPO ₄ -I	Орторомбічна	5,051(3)	10,84(1)	6,498(3)	-	-	-	4	88,9
CdNaPO ₄ -II	Орторомбічна	5,185(3)	9,313(5)	7,049(3)	-	-	-	4	85,1
NaCdPO ₄ -II	Орторомбічна	5,42	9,02	7,02	-	-	-	-	-
2Na ₂ O·4CdO·2P ₂ O ₅ можливо Na ₄ Cd ₄ (PO ₄) ₄	Ромбічна $Rna2_1$, $R\bar{3}m$	5,055(2)	6,494(2)	10,832(4)	-	-	-	4	85,1
NaCd ₄ (PO ₄) ₃	Орторомбічна $R\bar{3}m$	6,67(2)	15,10(2)	10,04(2)	-	-	-	4	-
Na ₂ O·10CdO·4P ₂ O ₅ ·H ₂ O можливо Na ₂ Cd ₁₀ H ₂ (PO ₄) ₈	Моноклінна	9,686(8)	9,49(1)	7,555(4)	-	109,5(1)	-	4	-
Na(Fe,Zn)PO ₄	$R\bar{3}m$	8,972(5)	6,854(3)	5,031(1)	-	-	-	-	311
HgNaPO ₄	Орторомбічна Стст	5,883(1)	9,401(3)	6,448(1)	-	-	-	4	-1
NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,4924	-	21,778	-	-	-	6	-
NaGe ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,1123	-	21,513	-	-	-	6	-
NaZr ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,8043	-	22,758	-	-	-	6	-
NaHf ₂ (PO ₄) ₃	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,76	-	22,68	-	-	-	6	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,37	6,81	8,13	-	101,03	-	4	-
$\text{NaU}_2(\text{PO}_4)_3$	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,23	6,70	8,03	-	101,06	-	4	-
KBePO_4	Орторомбічна $Pna2_1$	8,30(2)	8,47(2)	5,00(2)	-	-	-	4	-
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Орторомбічна	6,873(2)	6,160(2)	11,087(3)	-	-	-	2	-
KSrPO_4	Орторомбічна $Pnma$	5,51	9,76	7,22	-	-	-	4	-
KSrPO_4	Гексагональна $P\bar{3}m1$	5,65	-	7,78	-	-	-	2	-
$\beta\text{-KBaPO}_4$	Pcm	9,959(10)	5,666(5)	7,697(8)	-	-	-	-	-
$\alpha\text{-KBaPO}_4$	P_3^3d	5,80	-	8,15	-	-	-	2	-
$\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$	$P6_3/m$	9,827	-	7,304	-	-	-	-	-
$\text{MnKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	5,664(3)	4,895(3)	8,306(5)	-	-	-	-	230,3
$\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$	$Pnma$	6,273(3)	16,513(8)	9,808(4)	-	-	-	4	-
$\text{CoKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	5,576	4,790	8,244	-	-	-	-	220,2
NiKPO_4	Ромбічна $Pna2_1$	8,64	9,28	4,93	-	-	-	4	-
$\text{KNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	5,540	4,746	8,223	-	-	-	-	216,2
KCuPO_4	Моноклінна $P2_1$	8,2778(5)	9,7021(6)	4,9421(3)	-	92,13(1)	-	4	396,6
KCuPO_4	Орторомбічна	17,94(2)	6,742(6)	6,795(6)	-	-	-	8	-
$\text{CuKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $P2_1/c$	10,539(1)	6,783(1)	6,721(1)	-	93,01(1)	-	4	479,7(2)
$\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$	-	13,81	8,17	9,68	-	-	-	4	-
$\text{KZn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2$	$P\bar{1}a$	9,432(8)	8,907(6)	5,220(5)	72,67(1)	78,33(1)	76,09(1)	2	-
$\text{KZn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	9,109	13,543	8,814	102,21	113,35	95,92	4	-
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,71	-	23,89	-	-	-	6	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{KHF}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,68	-	23,71	-	-	-	6	-
$\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,57	6,863	8,138	-	101,46	-	4	-
$\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$	Кубічна	9,08	-	-	-	-	-	-	-
RbBePO_4	Орторомбічна $Pna2_1$	8,65(2)	8,68(2)	5,04(2)	-	-	-	4	378,4
ZnRbPO_4	Моноклінна	8,963	5,414	8,865	-	90,32	-	4	-
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,66	-	24,38	-	-	-	6	-
$\text{RbHF}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,68	-	23,71	-	-	-	6	-
$\text{RbTh}_2(\text{PO}_4)_3$	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,55	6,84	8,14	-	102,06	-	4	-
CsBePO_4	$Pbnt$	8,85	8,72	5,14	-	90	-	4	-
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,62	-	24,86	-	-	-	6	-
$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	Гексагональна $R\bar{3}C - D_{3d}^6$	8,54	-	24,81	-	-	-	6	-
$\text{CsTh}_2(\text{PO}_4)_3$	Моноклінна $C2/c - C_{2h}^6$	17,73	6,88	8,17	-	102,06	-	4	-
AgCoPO_4	$P\bar{1}$	9,516(2)	5,574(1)	6,572(2)	102,33	106,26	80,13	4	-
AgCuPO_4	Моноклінна $Pbca$	7,500(1)	15,75(2)	5,702(1)	-	-	-	8	-
ZnTiPO_4	Моноклінна	8,870	5,479	8,755	-	90,55	-	4	-
$(\text{Ca}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Черчіт)	Моноклінна $A2$	5,46	15,12	6,28	-	-	-	48	-
$(\text{Y}, \text{Er})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Вейншенкіт)	Моноклінна $P2a$	5,46	15,12	6,28	-	-	-	48	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Ba}_2\text{BeP}_2\text{O}_8$	Гексагональна	7,47	-	29,4	-	-	-	6	1420,8
$\text{BaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$	Гексагональна	5,031	-	7,492	-	-	-	1	164,2
$(\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})_3(\text{PO}_4)_2\text{-II}$	$P2_1/a$	10,26(1)	4,75(1)	5,93(1)	-	90,8(1)	-	2	289,1
$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Салеїт)	Тетрагональна $I4/mmm$	6,98	-	19,8	-	-	-	94	-
$\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$	$P2_1/a$	17,619(2)	4,8995(4)	8,917(1)	-	124,08(1)	-	2	637,6
$\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	7,292	6,452	6,417	-	101,35	-	2	
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ (Аутуніт)	Тетрагональна $I4/mmm$	6,99	-	20,6	-	-	-	94- 106	-
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Метааутуніт)	Тетрагональна $I4/mmm$	7,13	-	8,83	-	-	-	41	-
$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (Метааутуніт)	Тетрагональна $I4/mmm$	6,98	-	8,42	-	-	-	23- 35	-
$\text{SrBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$	Орторомбічна Rnm	8,45	9,05	7,99	-	-	-	4	164,2
$\text{Pb}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$, $x=0\text{-}0,8$	Моноклінна $C2/c$	13,809 – 13,865	5,557 – 5,606	9,471 – 9,494	-	102,64 – 102,92	-	-	-
$\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	Кубічна	10,187	-	-	-	-	-	-	-
$\text{SrTi}(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна $B2/m$	8,146	5,187	7,851	-	92,95	-	2	-
$\text{BaSn}(\text{PO}_4)_2$	$C2/m$	8,200	5,230	7,870	-	94,83	-	-	168,2
$\text{BaTi}(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	8,25	5,176	7,713	-	94,18	-	-	164,2
$\alpha\text{-BaTi}_2(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	16,578	5,437	4,756	-	94,0	-	-	-
$\beta\text{-BaTi}_2(\text{PO}_4)_2$	Моноклінна	16,591 × 2	5,437	4,756 × 2	-	94,0	-	-	-
$\text{Ba}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональна $P4_2/n$	6,94	-	17,65	-	-	-	2	-
$\text{CdZn}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	9,032(4)	11,417(5)	5,952(6)	-	98,8(2)	-	4	606
$\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	9,056(8)	11,86(1)	6,190(9)	-	100,1(2)	-	4	655
$\text{Zn}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Фосфофіліт)	Моноклінна $P2_1/c$	10,2	5,08	10,5	-	-	-	50	-
$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	10,23	5,08	10,49	-	120,25	-	2	-
$(\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3(\text{PO}_4)_2$	-	7,536(1)	8,493(1)	5,032(1)	-	95,38(1)	-	-	320,7(1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/n$	7,566(1)	8,550(2)	5,050(1)	-	95,26(2)	-	2	325,3(2)
$(\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_3(\text{PO}_4)_2$	-	7,558(2)	8,536(2)	5,042(2)	-	95,40(3)	-	-	323,9(2)
$(\text{Fe,Zn})_3(\text{PO}_4)_2$	-	10,404(4)	4,771(3)	6,006(4)	-	91,07	-	1	-
$(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_3[\text{PO}_4]_2$	$P2_1/a$	10,420	4,779	6,014	-	91,07	-	2	-
$\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_4$	<i>Тетрагональна</i> $P4_12_12$	9,597	9,597	16,532	-	-	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$	$P2_1/c$	9,73	9,00	9,51	-	124,0	-	-	-
$\text{PbCo}_2(\text{PO}_4)_2$	-	10,50	4,77	6,60	-	91,3	-	-	-
$\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$	-	10,57	8,05	6,27	-	104,7	-	-	-
$\text{Pb}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$	-	10,228	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$	-	10,376	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Pb}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_3$	-	10,220	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Pb}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$	-	10,351	-	-	-	-	-	-	-
$\text{PbGe}(\text{PO}_4)_2$	$C2/c, Cc$	16,441	5,058	7,946	-	114,95	-	4	-
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_3(\text{PO}_4)_2$	<i>Моноклінна</i>	8,863(3)	11,229(5)	6,139(3)	-	99,25(3)	-	-	603,0
$(\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,9})_3(\text{PO}_4)_2$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/c$	8,803(4)	11,429(5)	6,226(2)	-	98,97(4)	-	-	618,8(7)
$\text{Co}_2\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$	<i>Моноклінна</i>	10,50	4,77	6,60	-	91,3	-	-	-
$\text{CoPb}_2(\text{PO}_4)_2$	<i>Моноклінна</i>	10,57	8,05	6,27	-	104,7	-	-	-
$\text{Ni}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2$	<i>Ромбоєдрична</i> $P\bar{3}$	8,28	-	-	33,72	-	-	-	470
$\text{Ni}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2$	<i>Гексагональна</i>	4,819	-	23,38	-	-	-	-	-
$\text{CuTi}_4(\text{PO}_4)_6$	<i>Гексагональна</i>	8,500(9)	21,43(6)	-	-	-	-	-	-
$\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$	<i>Тригональна</i> $R3c$	8,82	-	22,80	-	-	-	3	-
$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Торберніт)	<i>Тетрагональна</i> $I4/m\bar{m}$	7,05	-	20,5	-	-	-	82 106	-
$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ Метаторберніт	<i>Тетрагональна</i> $I4/m\bar{m}$	6,95	-	8,60	-	-	-	41	-
$\gamma\text{-Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/c,$ $P2_1/n$	7,569(1)	8,355(1)	5,059(1)	-	94,95(2)	-	2	318,7
$\beta\text{-CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$	-	5,25	-	7,84	-	-	-	-	-
$\gamma\text{-Zn}_{2,91}\text{Mn}_{0,09}(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/n$	7,545	8,469	5,074	-	94,41	-	4	323,1
$\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Орторомбічна</i>	10,647(2)	18,503(1)	5,066(2)	-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\gamma\text{-Zn}_2\text{Co(PO}_4)_2$	$P2_1/n$	7,536(1)	8,413(1)	5,049(1)	-	94,74(1)	-	2	319,0(1)
$\text{CdZn}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	9,032(4)	11,417(5)	5,952(6)	-	98,8(2)	-	4	-
$\text{Cd}_2\text{Zn(PO}_4)_2$	$P2_1/c$	9,056(8)	11,86(1)	6,190(9)	-	100,1(2)	-	4	-
$(\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25})_3(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/a$	10,150(2)	4,707(1)	5,870(1)	-	91,11(2)	-	2	280,4(1)
$\text{Zn}_2\text{Co(PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	10,612	18,304	5,026	-	-	-	-	-
$(\text{Zn,Fe})_2[\text{PO}_4]\text{F}$		12,470	13,148	9,650	-	112	-	-	-
$\text{KSrFe}_2(\text{PO}_4)_3$	<i>Кубічна $P2_13$</i>	9,784(3)	-	-	-	-	-	4	234,1
$\text{KSrCr}_2(\text{PO}_4)_3$	<i>Кубічна $P2_13$</i>	9,722(3)	-	-	-	-	-	4	229,7
$\text{BaKCr}_2(\text{PO}_4)_3$	$P2_13$	9,798	-	-	-	-	-	-	235,1
$\text{BaKFe}_2(\text{PO}_4)_3$	$P2_13$	9,883	-	-	-	-	-	-	241,3
$\text{NaZn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}[\text{PO}_4]$		8,668	8,125	15,281	-	90,10	-	12	-
$\text{SrCrTi(PO}_4)_3$	<i>Ромбоєдрична $P\bar{3}c$</i>	8,371(4)	-	22,554(10)	-	-	120	2	456
$\text{SrCrSn(PO}_4)_3$	<i>Ромбоєдрична $P\bar{3}c$</i>	9,025	-	55,08	-	-	-	2	460
$\text{SrFeSn(PO}_4)_3$	<i>Ромбоєдрична $P\bar{3}c$</i>	9,040	-	55,45	-	-	-	2	467
$\text{BaCrTi(PO}_4)_3$	<i>Гексагональна</i>	8,252	-	23,30	53,84	-	-	-	458
$\text{BaFeTi(PO}_4)_3$	<i>Гексагональна</i>	8,259	-	23,38	53,92	-	-	-	464
$\text{PbCrTi(PO}_4)_3$	$R\bar{3}c$	-	-	22,727	55,3	-	-	2	459
$\text{CdCrTi(PO}_4)_3$	<i>Ромбоєдрична $R\bar{3}c$</i>	8,483(4)	-	21,782(10)	57,83(10)	-	-	2	453
$\text{CdFeTi(PO}_4)_3$	<i>Ромбоєдрична $R\bar{3}c$</i>	8,689(4)	-	-	58,90(10)	-	-	-	452
$\text{CdFeTi(PO}_4)_3$	<i>Гексагональна</i>	8,545(4)	-	21,457(10)	-	-	-	-	-
<i>Фосфати з комплексним катіоном</i>									
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	11,11	15,09	8,18	-	92,52	-	-	1370,1
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	7,37	8,23	15,01	-	96,41	-	-	906,09
$[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ зелена	<i>Орторомбічна</i>	15,41	13,52	11,29	-	-	-	-	2354,1
$[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ блакитна	<i>Орторомбічна</i>	15,18	13,51	11,27	-	-	-	-	2311,7
$[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2]$	<i>Триклінна</i>	9,91	17,81	4,51	90,18	90,30	90,03	-	795,8
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Триклінна</i>	9,91	17,94	4,45	89,95	91,00	89,87	-	799

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$	Моноклінна	9,79	18,24	4,51	-	90,30	-	-	805,1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Cd_3(PO_4)_2 \cdot 1NH_3 \cdot 4H_2O$	Ромбічна	17,1900	5,8104	5,0763	-	-	-	-	507,02
$Cu_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$	Ромбічна	6,683(3)	17,140(3)	25,074(3)	-	-	-	-	2848,9
$Cd_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$	Моноклінна	8,901(3)	13,758(3)	13,013(3)	-	-	-	-	1582,8
$NaZn(NH_3)[PO_4]$	$P6_322$	18,15	-	8,485	-	-	-	24	-
$Zn_{1,5}Cu_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O$	Моноклінна	9,98	9,98	13,22	-	90,0	-	-	1318,9
$Ni_{0,5}Co_{2,5}(PO_4)_2 \cdot 6,2NH_3 \cdot 8,7H_2O$	Моноклінна	10,014	13,317	4,670	-	104,817	-	-	601,99
$Ni_{1,5}Co_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 7,9H_2O$	Моноклінна	10,017	13,323	4,672	-	104,848	-	-	602,71
$Ni_{2,0}Co_{1,0}(PO_4)_2 \cdot 3,2NH_3 \cdot 7,6H_2O$	Моноклінна	10,017	13,329	4,671	-	104,793	-	-	603,03
$Ni_{2,5}Co_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 7,5H_2O$	Моноклінна	9,979	13,304	4,640	-	104,815	-	-	595,55
$Co_{2,5}Zn_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3,4NH_3 \cdot 7,7H_2O$	Моноклінна	10,020	13,313	4,672	-	104,825	-	-	602,49
$Co_{2,0}Zn_{1,0}(PO_4)_2 \cdot 3,8NH_3 \cdot 6,7H_2O$	Моноклінна	10,017	13,316	4,674	-	104,819	-	-	602,69
$Co_{1,5}Zn_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 4,3NH_3 \cdot 5,2H_2O$	Моноклінна	10,007	13,336	4,669	-	104,810	-	-	602,45
$Cu_{1,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$	Ромбічна	8,773	9,127	8,757	-	-	-	-	1502,0
$Cu_{0,6}Cd_{1,4}P_2O_7 \cdot 2NH_3 \cdot 3H_2O$	Моноклінна	12,856	30,099	8,248	-	92,19	-	-	3189,6
$Cu_xZn_{(2-x)}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot (2,5-3)H_2O$, $x=1,5-1,0$	Ромбічна	6,860(1)	15,720(1)	18,716(2)	-	-	-	-	2018,2
$Cu_{1,8}Cd_{0,2}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$	Ромбічна	8,528	15,495	18,388	-	-	-	-	2429,9
$Co_1Cu_1P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$	Моноклінна	11,064	12,675	10,409	-	103,73	-	-	1417,9
$Ni_{0,1}Cu_{1,9}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$	Ромбічна	8,531	15,720	18,780	-	-	-	-	2518,3
$Ni_{0,2}Cu_{1,8}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2,5H_2O$	Ромбічна	8,455	15,624	18,327	-	-	-	-	2421,1
$Ni_{0,3}Cu_{1,2}Zn_{0,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$	Ромбічна	8,542	15,655	18,819	-	-	-	-	2516,4
$Ni_{1,5}Co_{0,75}Zn_{0,75}(PO_4)_2 \cdot 1,2NH_3 \cdot 7,7H_2O$	Моноклінна	10,013	13,326	4,670	-	104,804	-	-	602,475
$Ni_1Co_1Zn_1(PO_4)_2 \cdot 1,3NH_3 \cdot 7,1H_2O$	Моноклінна	10,017	13,321	4,672	-	104,826	-	-	602,700
$Ni_{0,75}Co_{0,75}Zn_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 6,4H_2O$	Моноклінна	10,012	13,315	4,673	-	104,828	-	-	602,207
$Ni_{0,75}Co_{1,5}Zn_{0,75}(PO_4)_2 \cdot 3,8NH_3 \cdot 7,4H_2O$	Моноклінна	10,005	13,316	4,671	-	104,829	-	-	601,616
$Ni_{0,3}Cu_{1,2}Zn_{0,5}P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$	Ромбічна	8,542	15,655	18,819	-	-	-	-	2516,4
$Cu_1Zn_{0,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,6H_2O$	Моноклінна	10,979	13,386	10,977	-	96,41	-	-	1603,03
$Co_1Zn_4(PO_4)_{0,7}(P_2O_7)_{2,0} \cdot 2,3NH_3 \cdot 8,7H_2O$	Моноклінна	10,013	13,323	4,672	-	104,812	-	-	602,57
$Co_2Zn_3(PO_4)_{1,31}(P_2O_7)_{1,53} \cdot$	Моноклінна	10,008	13,283	4,660	-	104,840	-	-	598,800

$3,5\text{NH}_3 \cdot 9,9\text{H}_2\text{O}$									
$\text{Co}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,6\text{NH}_3 \cdot 10,3\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	10,012	13,316	4,670	-	104,863	-	-	601,738
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Co}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,5\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	10,017	13,316	4,671	-	104,804	-	-	602,385
$\text{Co}_4\text{Zn}_1(\text{PO}_4)_{2,73}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,45} \cdot 3,1\text{NH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	10,020	13,307	4,671	-	104,860	-	-	601,998
$\text{Ni}_{0,55}\text{Zn}_{2,15}(\text{PO}_4)_{1,4}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,3} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	9,98(20)	11,84(15)	23,90(64)	-	102,59	-	-	2757,78
$\text{Cu}_{2,5}\text{Cd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$	Ромбічна	8,819	12,528	15,951	-	-	-	-	1762,32
$\text{Zn}_2\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 4,5\text{NH}_3 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	9,480	12,859	6,727	-	93,00	-	-	818,25
$\text{Zn}_1\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_{0,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$	Ромбічна	8,819	12,528	15,951	-	-	-	-	1762,32
<i>Змішаноаніонні монофосфати</i>									
$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$	Моноклінна $C2/m$	10,0850	13,3900	4,6713	-	104,96	-	2	609,42
$\text{CaBe}(\text{PO}_4)\text{OH}$ (Гідроксилгердеріт)	Моноклінна $P2_1/c$	4,80	7,68	9,80	-	-	-	32	-
$(\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)\text{F}$ (Амблігоніт)	Триклинна $P1$	5,18	7,11	5,03	-	-	-	16	-
$\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Лазу літ)	Моноклінна $P2_1/n$	7,12	7,24	7,10	-	-	-	34	-
$\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$	Ромбічна $Rna2_1$	10,940	7,9305	4,8008	-	-	-	4	-
$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Дельтаїт)	Гексагональна $R\bar{3}m$	6,98	-	16,1	-	-	-	25	-
$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (Вудхаузеїт)	Гексагональна $R\bar{3}m$	6,96	-	16,3	-	-	-	26	-
$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Гояціт)	Гексагональна $R\bar{3}m$	6,97	-	16,5	-	-	-	27	-
$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (Гояціт)	Гексагональна $R\bar{3}m$	6,99	-	16,8	-	-	-	26	-
$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Скорцаліт)	Моноклінна $P2_1/n$	7,15	7,32	7,14	-	-	-	34	-
$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Бірюза)	Триклинна $P\bar{1}$	7,47	9,93	7,67	-	-	-	55	-
$\text{CuFe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Триклинна $P\bar{1}$	7,66	10,18	7,88	-	-	-	55	-

(Халькосидеріт)									
$\text{MnFe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$ (Фронделіт)	<i>Орторомбічна</i> $B22_1, B22_12$	13,9	17,0	5,21	-	-	-	120	-
$\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$	<i>Ромбічна</i> $R\text{m}2_1$	11,364	8,0965	4,9053	-	-	-	4	-
$\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{F}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	13,410	6,5096	10,094	-	119,99	-	8	-
<i>Подвійні поліфосфати</i>									
$\text{Be}_2\text{NH}_4\text{P}_3\text{O}_{10}$	<i>Моноклінна</i> $C2/c, Cc$	12,200(8)	8,645(3)	8,937(3)	-	117,40(5)	-	4	-
$\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	7,674(1)	11,455(2)	11,014(2)	-	92,44(5)	-	2	967,32
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(\text{NH}_4)_2\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	19,18	18,50	13,62	-	91,46	-	-	4832,9
$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	14,09	11,63	16,73	-	68,86	-	-	2556,9
$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i>	9,676	11,434	11,942	-	86,42	-	-	1318,65
$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		12,52	12,04	9,22	-	-	-	-	1391,3
$\text{Zn}_2\text{NH}_4\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	10,73(2)	8,474(8)	10,725(10)	65,03(10)	105,94(10)	102,90(12)	2	843,3
$\text{NH}_4\text{Cd}_6[\text{P}_2\text{O}_7]_2[\text{P}_3\text{O}_{10}]$	-	6,785(3)	5,494(2)	27,199(5)	-	-	107,28		-
$\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $Cc, C2/c$	10,211(9)	16,56(1)	5,632(3)	-	103,73(1)	-	4	925
$\text{BaLi}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Стст</i>	7,078(4)	12,164(6)	13,856(6)	-	-	-	8	1193,0
$\text{MgNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	15,05	9,245	14,72	-	90	-	-	-
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	-	7,6919(9)	-	10,2726(8)	-	-	-	4	607,8
$\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/n$	15,052	9,234	14,767	-	90,03(5)	-	4	2052,5
$\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	<i>Триклінна</i> $I\bar{1}$	6,842(1)	8,759(2)	12,727(3)	89,50(2)	95,96(1)	112,58(1)	1	700,0
$\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	10,454(5)	10,675(5)	8,629(4)	101,14(2)	109,85(2)	99,03(2)	2	862,4
$\text{Na}_3\text{CdP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $P2_1/n$	15,15(10)	9,338(3)	14,77(10)	-	-	-	-	-
$\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	<i>Моноклінна</i>	18,20(3)	13,65(3)	10,31(3)	-	103,1(2)	-	8	2493
$\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	$C2/c$	10,304(2)	13,682(3)	18,139(3)	-	102,91(2)	-	8	2492,6
$\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	<i>Тетрагональна</i>	8,054(4)	-	10,970(5)	-	-	-	-	-
$\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Моноклінна</i> $C2/m, C2$	9,715(5)	5,528(3)	12,72(1)	-	106,41	-	4	655
$\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<i>Моноклінна</i> $C2/c$	9,737(2)	5,548(1)	12,766(2)	-	106,50(2)	-	4	661,06
$\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Моноклінна</i> $P2_1,$ $P2_1/m$	10,68	11,37	10,24	-	118,29	-	4	1094
$\text{Zn}_2\text{Ag}_{0,62}\text{H}_{0,38}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>Триклінна</i> $P\bar{1}$	10,473(4)	10,683(5)	8,629(3)	101,08(1)	109,81(1)	98,87(1)	2	-

$\text{Co}_3\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	Моноклінна $P2_1b$	7,495(4)	9,522(5)	7,753(4)	-	-	111,94(6)	2	513,2
CoPbP_2O_7	$P2_1/n$	12,74	8,251	5,306	-	90,03	-	-	-
$\text{Ni}_3\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	Моноклінна $P2_1/b$	7,419(3)	9,455(4)	7,676(3)	-	-	112,26(5)	2	498,3
<i>Подвійні циклофосфати</i>									
$\text{MgNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна	5,159	11,98	12,95	-	-	-	4	800,9
$\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	Орторомбічна	7,22	12,04	9,33	-	-	-	-	-
$\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	Гексагональна	6,668(3)	-	9,831(5)	-	-	-	-	191
$\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	$Pn2_1/m$	10,04	7,45	12,43	-	-	-	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P6_3$	14,76(5)	-	9,932(6)	-	-	-	8	-
$\text{BaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $P2_1/n$	11,70(1)	12,12(1)	7,559(8)	-	101,05(5)	-	4	1049
$\text{MnNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$P6c2$	6,771(3)	10,026(5)	-	-	101,83	-	-	199,0
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна	11,30	12,99	7,839	-	101,5	-	-	-
$\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Ромбоедрична	6,388(2)	-	-	107,03(10)	-	-	-	216,5
$\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$Pbcm$	5,142	11,93	12,95	-	-	-	4	794,4
$\text{CoNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	-	6,695(3)	-	9,819(5)	-	-	-	-	190,6
$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна	11,22	12,80	7,72	-	101,0	-	-	-
$\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Ромбоедрична	6,310(2)	-	-	106,83	-	-	-	210,2
$\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна $Pbcm$	5,096	11,89	12,93	-	-	-	4	783,4
$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Моноклінна $P2_1/c$	5,189(4)	11,544(8)	13,06(1)	-	97,16(5)	-	4	775(2)
$\text{ZnNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна	5,125(2)	1,88(1)	12,92(1)	-	-	-	4	786,6
$\text{ZnNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$	Гексагональна	6,718(3)	-	9,819(5)	-	-	-	-	-
$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $Cc, C2/c$	11,27	12,79	7,758	-	101,98	-	4	-
$\text{CdNH}_4(\text{PO}_3)_3$	Гексагональна $P6c2$	6,879(3)	-	10,233(5)	-	-	-	-	-
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P2_1/n$	11,338	13,197	7,879	-	101,80	-	4	-
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P1/n$	11,34	13,20	7,879	-	101,48	-	4	-
LiSrP_3O_9	Триклинна	7,163(4)	7,360(4)	6,764(4)	100,07(5)	98,49(5)	83,59(5)	2	-
$\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$	Триклинна $P\bar{1}$	7,243	7,409	6,765	100,76	97,96	83,74	2	-
$\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна $P2_12_12_1$	8,703(3)	8,197(3)	8,613(3)	-	-	-	4	-
$\text{ZnLi}(\text{PO}_3)_3$	$P2_12_12_1$	8,623(2)	8,320(2)	8,517(2)	-	-	-	4	-
$\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$	Орторомбічна $Pnam$	9,495	10,15	9,375	-	-	-	4	-

MnLi(PO ₃) ₃	<i>Орторомбічна</i>	8,673(3)	8,755(3)	8,447(3)	-	-	-	4	641
LiFe(PO ₃) ₃	<i>P2₁2₁2₁</i>	8,362	8,573	8,690	-	-	-	-	-
NiLi(PO ₃) ₃	<i>Орторомбічна P2₁2₁2₁</i>	8,473(3)	8,550(3)	8,295(3)	-	-	-	-	-
HgLi ₂ (PO ₃) ₄	<i>Моноклінна P2₁/n</i>	9,525(2)	9,989(3)	9,461(2)	-	92,01(1)	-	-	899,6
CaNa(PO ₃) ₃	<i>Триклінна</i>	9,732(7)	9,378(4)	6,733(4)	126,40(5)	91,75(5)	123,49(3)	2	349
NaSrP ₃ O ₉ ·3H ₂ O	<i>Орторомбічна Pnma</i>	16,167(8)	12,013(5)	10,651(5)	-	-	-	2	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaSr(PO ₃) ₃	<i>Триклінна</i>	7,162(4)	7,738(4)	6,831(4)	99,68(5)	97,29(5)	83,84(5)	8	-
BaNa(PO ₃) ₃	<i>P2₁2₁2₁</i>	11,134(8)	12,320(8)	5,802(3)	-	-	-	-	-
NaBa(PO ₃) ₃ ·4H ₂ O	<i>Моноклінна Cc, C2/c</i>	21,33(8)	7,01(1)	18,26(8)	-	122,18(10)	-	-	-
NaBa(PO ₃) ₃ ·4H ₂ O	<i>Моноклінна Cc, C2/c</i>	21,33(8)	7,01(1)	18,26(8)	-	122,18(10)	-	-	-
BaNaP ₃ O ₉	<i>Орторомбічна P2₁2₁2₁</i>	11,055(5)	12,278(5)	5,785(2)	-	-	-	4	785,2
CdNa(PO ₃) ₃	<i>Орторомбічна</i>	14,62	14,62	14,76	-	-	-	16	-
CdNa ₄ (PO ₃) ₆	<i>Моноклінна Cc, C2/c</i>	13,05	7,952	14,19	-	94,23	-	4	-
PbNaP ₃ O ₉	<i>Орторомбічна P2₁</i>	10,873	12,11	5,664	-	-	-	-	-
NaMn(PO ₃) ₃	<i>Ромбічна</i>	8,03	7,26	14,14	-	-	-	3	-
MgK(PO ₃) ₃	<i>Ромбоедрична</i>	6,322(5)	-	-	107,17	-	-	-	-
MgK(PO ₃) ₃	<i>Гексагональна</i>	10,17(1)	-	7,011(5)	-	-	-	-	-
MgKP ₃ O ₉	-	6,698(3)	-	9,831(5)	-	-	-	-	-
CaKP ₃ O ₉	<i>Ptsp</i>	7,316(4)	12,44(2)	9,955(6)	-	-	-	4	-
CoK(PO ₃) ₃	<i>Гексагональна</i>	6,63(7)	-	9,79(3)	-	-	-	2	373,4
CoK(PO ₃) ₃	<i>Ромбоедрична</i>	6,32	-	-	107,26	-	-	1	-
NiK(PO ₃) ₃	<i>Ромбоедрична</i>	6,274	-	-	107,10	-	-	1	-
NiK ₄ (P ₃ O ₉) ₂ ·7H ₂ O	<i>Орторомбічна Fm2m</i>	23,03(1)	11,882(4)	8,732(4)	-	-	-	4	-
KZn(PO ₃) ₃	<i>Ромбоедрична</i>	6,304	-	-	107,23	-	-	-	-
KZnP ₃ O ₉	<i>Гексагональна</i>	10,15(1)	-	6,966(5)	-	-	-	-	-
ZnK ₄ (P ₃ O ₉) ₂ ·4H ₂ O	<i>C2/m</i>	12,444(4)	10,978(2)	9,624(3)	-	124,41(2)	-	2	-
CdK(PO ₃) ₃	<i>Гексагональна</i>	6,780	-	10,148	-	-	-	-	-

$\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P\bar{2}_1/n$	11,20(3)	13,06(3)	7,782(5)	-	101,85(5)	-	4	278,5
$\text{BaCsP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $P2_1/n$	11,764(8)	12,292(8)	7,681(5)	-	101,16(5)	-	-	-
$\text{CsMn}(\text{PO}_3)_3$	Ромбічна	5,51(1)	7,45(2)	14,10(5)	-	-	-	-	-
$\text{CdCs}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна $Pm\bar{3}n$	7,508(1)	12,684(2)	9,530(2)	-	-	-	-	-
$\text{CdCs}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P2_1/n$	11,65(1)	13,44(5)	8,014(5)	-	102,02(5)	-	4	-
RbMnP_3O_9	Ромбічна	7,26	12,23	9,07	-	-	-	4	-
$\text{CuRb}(\text{PO}_3)_3$	Моноклінна $P2_1/a$	13,06	11,54	5,178	-	97,08	-	-	-
$\text{ZnRb}(\text{PO}_3)_3$	$Pbcm$	5,126(3)	11,84(2)	12,91(2)	-	-	-	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{CdRb}(\text{PO}_3)_3$	Гексагональна	6,858(2)	-	10,211(5)	-	-	-	-	207,9
$\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P2_1/n$	11,38(3)	13,19(3)	7,87(5)	-	101,94(5)	-	4	301,7
$\text{BaAgP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна $C2/c$	21,35(3)	7,163(3)	18,35(2)	-	121,72(5)	-	8	2386,9
$\text{CoAg}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна	13,986	10,772	9,958	-	-	-	8	1500
$\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна	13,852	10,712	9,874	-	-	-	8	-
$\text{CdAg}(\text{PO}_3)_3$	Гексагональна $P\bar{6}c2$	6,622(2)	-	9,921(5)	-	-	-	-	188,3
$\text{BaTlP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	11,76(1)	12,33(1)	7,537(8)	-	100,92(5)	-	-	1075
$\text{CoTl}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна $Pbcm$	5,115(2)	11,90(1)	12,99(1)	-	-	-	4	-
$\text{CuTl}(\text{PO}_3)_3$	Моноклінна $P2_1/a$	13,13	11,62	5,157	-	96,99	-	4	-
$\text{ZnTl}(\text{PO}_3)_3$	Орторомбічна	5,125(2)	11,900(10)	13,010(10)	-	-	-	-	-
$\text{CdTl}(\text{PO}_3)_3$	Гексагональна	6,845(2)	-	10,154(5)	-	-	-	-	206,0
$\text{CdTl}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $Cc, C2/c$	11,44	13,20	7,854	-	102,68	-	4	-
$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклінна	16,783(10)	10,888(6)	7,913(2)	-	90,92(8)	-	4	1445(3)
$(\text{NH}_4)_2\text{SrP}_4\text{O}_{12}$	Тетрагональна $I\bar{4}$	7,575(5)	-	10,26(2)	-	-	-	2	-
$\text{Pb}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	-	7,550	-	10,350	-	-	-	-	-
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/n$	11,297	12,993	7,839	-	-	-	4	-
$\text{MnLi}_2(\text{PO}_3)_4$	Орторомбічна	9,248(5)	10,09(1)	9,403(5)	-	-	-	4	877,4
$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	Ромбічна	5,420(1)	7,450(2)	9,130(3)	-	-	-	-	-
$\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	Ромбічна	9,60	10,12	9,39	-	-	-	4	-
$\text{Na}_2\text{SrP}_4\text{O}_{12}$	Тетрагональна $P4_1/nmb$	9,838(5)	-	5,003(3)	-	-	-	2	484,2
$\text{Na}_2\text{SrP}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Орторомбічна $P2mm$	7,332(5)	7,663(5)	14,408(8)	-	-	-	2	809,5

$\text{Co}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	Кубічна	14,593	-	-	-	-	-	4	3107,66
$\text{Ni}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	Кубічна	14,448	-	-	-	-	-	4	3014,69
$\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $Cc, C2/c$	9,348(2)	13,304(5)	7,717(2)	-	95,62(5)	-	4	-
$\text{Zn}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	Кубічна	14,580	-	-	-	-	-	4	3099,36
$\text{MgK}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна	11,10(3)	12,56(4)	7,612(3)	-	102,84(2)	-	-	-
$\text{CaK}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\bar{I}4$	7,364(2)	-	9,899(5)	-	-	-	2	-
$\text{K}_2\text{SrP}_4\text{O}_{12}$	Тетрагональна $\bar{I}4$	7,445(5)	-	10,17(2)	-	-	-	2	281,91
$\text{PbK}_2(\text{PO}_3)_4$	Орторомбічна $Pbca$	15,467	15,417	9,227	-	-	-	8	2200
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{PbK}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	Тетрагональна $\bar{I}4$	7,434	-	10,208	-	-	-	2	-
$\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна Cc	11,127(1)	12,579(3)	7,636(1)	-	102,89(1)	-	4	1041,2
$\text{NiK}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна Cc	11,09(1)	12,57(1)	7,586(3)	-	103,10(5)	-	-	-
$\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $Cc, C2/c$	10,94	12,25	7,90	-	100,48	-	4	-
$\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	Ромбічна	5,68(5)	6,02(5)	10,10(10)	-	-	-	-	-
$\text{CuCs}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $P2_1/a$	8,998(6)	9,857(8)	7,418(5)	-	91,56(5)	-	-	-
$\text{RbSrP}_4\text{O}_{12}$	Тетрагональна	7,585(5)	-	10,28(2)	-	-	-	2	295,82
$\text{PbRb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	-	7,567	-	10,357	-	-	-	-	-
$\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/n$	11,22(1)	12,81(1)	7,750(5)	-	102,08(5)	-	-	-
$\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$	Моноклінна $Cc, C2/c$	9,524(3)	13,180(4)	7,77(3)	-	95,52(5)	-	4	-
$\text{ZnAg}(\text{PO}_3)_3$	-	13,950	10,735	9,954	-	-	-	8	-
$\text{ZnTl}_2(\text{PO}_3)_4$	Cc	11,27(1)	2,82(1)	7,737(5)	-	102,66(4)	-	-	-
$\text{PbTl}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	-	7,591	-	10,356	-	-	-	-	-
$\text{Ba}_2\text{Cs}(\text{PO}_3)_5$	Моноклінна	8,444(3)	7,509(3)	13,976(5)	-	125,31	-	-	-
$\text{Ba}_2\text{K}(\text{PO}_3)_5$	Моноклінна Pc	8,646(2)	7,329(1)	13,884(2)	-	129,17(1)	-	2	682,07
$\text{Cu}_2\text{Li}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	Триклинна $P\bar{1}$	9,485(2)	9,419(2)	9,379(2)	111,73(2)	106,25(2)	106,80(2)	-	671,0(4)
$\text{BaNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	Триклинна $P\bar{1}$	7,313(4)	8,237(5)	7,865(5)	121,38(5)	102,66(5)	72,23(5)	-	384,1
$\text{PbNa}_4(\text{PO}_3)_6$	Триклинна	7,248	8,095	7,817	121,5	101,92	73,13	-	-
$\text{CuNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Триклинна	7,897(5)	8,361(5)	7,115(5)	102,55(5)	97,85(5)	84,00(5)	1	452,9
$\text{CoK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$Fm2m$	22,91(1)	11,869(2)	8,751(2)	-	-	-	4	-
$\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Триклинна $P\bar{1}$	9,235(5)	7,599(4)	7,148(4)	96,38(1)	103,90(1)	102,06(1)	1	-

BaCs ₄ (PO ₃) ₆	Гексагональна	11,541(9)	-	9,112(9)	-	120,0	-	2	1051,07
CoTi ₄ (PO ₃) ₆	-	7,220(3)	-	19,62(1)	-	-	-	2	443
ZnTi ₄ (P ₃ O ₉) ₂	$P\bar{3}1c$	7,213(2)	-	19,625(15)	-	-	-	-	-
Cu ₃ (NH ₄) ₂ P ₈ O ₂₄	Триклінна $P\bar{1}$	9,846(2)	7,962(2)	7,261(2)	80,08(3)	110,79(3)	110,61(3)	-	497,8(4)
Cu ₃ Rb ₂ (PO ₃) ₈	Триклінна $P\bar{1}$	9,797(4)	8,035(3)	7,256(3)	80,93(3)	110,35(3)	110,48(3)	1	501,31(6)
Cu ₃ Cs ₂ (PO ₃) ₈	Триклінна	7,99(1)	10,48(1)	7,299(8)	78,98(5)	83,50(5)	117,47(5)	-	-
Cu ₃ Tl ₂ (PO ₃) ₈	Триклінна $P\bar{1}$	9,862(2)	7,922(2)	7,273(2)	81,62(3)	110,43(3)	109,88(3)	1	500,5(4)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BaCa(PO ₃) ₄	Моноклінна $P2_1/a$	15,24(1)	9,173(7)	7,231(5)	-	90,96(1)	-	4	1010,8
BaMn(PO ₃) ₄	Моноклінна $P2_1/a$	14,69(1)	9,147(6)	7,201(4)	-	90,57(1)	-	4	967,3
BaHg(PO ₃) ₄	Моноклінна $P2_1/a$	15,05(1)	9,236(8)	7,239(6)	-	90,62(1)	-	4	1006,4
Ba ₂ Cu(PO ₃) ₆	Моноклінна $P2_1/a$	21,382	7,286	9,520	-	97,96	-	-	1463
Ba ₂ Zn(P ₃ O ₉) ₂ ·10H ₂ O	$C2/c$	26,52(3)	7,625(5)	12,92(1)	-	100,93	-	-	-
Ba ₂ Zn ₃ P ₁₀ O ₃₀	$P2/n$	21,738(15)	5,356(5)	10,748(8)	-	99,65(31)	-	-	-
BaCd(PO ₃) ₄	Моноклінна $P2_1/a$	14,94(1)	9,192(7)	7,219(5)	-	90,79(1)	-	4	991,3
CdBa(PO ₃) ₄	Моноклінна $P2_1/n$	14,94(1)	9,912(9)	7,219(5)	-	90,79(1)	-	4	-
NiZnP ₄ O ₁₂	$C2/c$	11,689(4)	8,277(3)	9,870(3)	-	118,55(3)	-	4	838,8(6)
<i>Ультрафосфати</i>									
CaP ₄ O ₁₁	Моноклінна	8,856(4)	12,72(1)	8,707(4)	-	92,48(5)	-	4	-
Sr ₂ P ₆ O ₁₇	Моноклінна $P2_1$	7,156(4)	7,152(4)	13,025(5)	-	-	105,26(4)	2	-
Ba ₂ P ₆ O ₁₇	Моноклінна $P2_1$	7,387	13,311	7,418	-	105,56	-	2	702,6
MnP ₄ O ₁₁	$P2_1/n$	8,4(1)	12,6(1)	8,23(5)	-	95,5(5)	-	4	-
MnP ₄ O ₁₁	$P2_1/n$	8,608(2)	8,597(4)	12,464(5)	-	-	97,30(4)	4	-
Cd ₂ P ₆ O ₁₇	Моноклінна $P2_1/\bar{n}$	7,566(2)	5,486(1)	18,082(3)	-	-	111,1(1)	2	69965

ДОДАТОК 2

Хімічний склад подвійних і потрійних монодифосфатів

№ з/п	Вихідні речовини для синтезу	Компонентний склад, мас. %								Брутто-склад продуктів	
		CoO	NiO	ZnO	CuO	P ₂ O ₅		NH ₃	H ₂ O		
						розподіл P ₂ O ₅ , відн. %					
						PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	28,0	6,9	-	-	24,0		14,9	26,2	2,2CoO·0,55NiO·1P ₂ O ₅ ·5,2NH ₃ ·8,6H ₂ O	
2		21,8	14,3	-	-	69,6	30,4				
3		18,7	18,8	-	-	27,2		13,5	23,2		
4		14,7	22,0	-	-	50,2	49,8				
5		6,8	27,7	-	-	29,7		7,6	25,2		
6	28,4	7,0	-	-	43,3	56,7					
7	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	21,4	13,5	-	-	29,8		9,4	24,2	0,9CoO·1,4NiO·1P ₂ O ₅ ·2,6NH ₃ ·6,4H ₂ O	
8		14,0	21,2	-	-	32,7	67,3				
9		7,4	29,6	-	-	30,8		11,7	23,0		
10		32,26	-	8,76	-	16,2	83,8				
11		23,14	-	16,77	-	31,1		12,0	21,5		
12	19,7	-	21,4	-	15,9	84,1					
13	15,2	-	26,2	-	28,9		13,7	22,4	1,73CoO·0,43NiO·1P ₂ O ₅ ·3,2NH ₃ ·5,5H ₂ O		
14	8,1	-	35,2	-	33,5	66,5					
15	8,1	-	35,2	-	CoO : NiO = 1 : 1					12,0	21,5
16	8,1	-	35,2	-	26,9	74,1	14,5	23,4			
17	8,1	-	35,2	-	26,5					10,4	26,0
18	8,1	-	35,2	-	54,6	45,4					
19	8,1	-	35,2	-	26,5		10,4	26,0			
20	8,1	-	35,2	-	74,7	25,3					
21	8,1	-	35,2	-	CoO : NiO = 1 : 1				10,4	26,0	
22	8,1	-	35,2	-	26,9	74,1					
23	8,1	-	35,2	-	26,5		10,4	26,0	0,53CoO·2,12NiO·1P ₂ O ₅ ·3,3NH ₃ ·7,7H ₂ O		
24	8,1	-	35,2	-	74,7	25,3					
25	8,1	-	35,2	-	27,78		5,67	25,20			
26	8,1	-	35,2	-	73,7	26,3					
27	8,1	-	35,2	-	29,22		9,6	20,4			
28	8,1	-	35,2	-	53,6	46,4					
29	8,1	-	35,2	-	31,08		8,3	19,4			
30	8,1	-	35,2	-	44,0	56,0					
31	8,1	-	35,2	-	32,6		6,2	18,7			
32	8,1	-	35,2	-	31,6	68,4					
33	8,1	-	35,2	-	35,7		4,3	16,8			
34	8,1	-	35,2	-	16,9	83,1					

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	30,0	-	8,2	-	33,2		5,5	23,2	1,71CoO·0,43ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,4NH ₃ ·5,5H ₂ O
17						24,2	-			
18		21,8	-	23,7	-			34,5		
19						17,2	-	27,9	-	
20		8,8	-	38,3	-					
21	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O					30,4	-	-	8,1	26,2
22		18,7	-	-	19,8					29,6
23						CoO : CuO = 1: 4				
24	Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	-	33,2	9,0	-	28,7		3,6	26,0	2,2NiO·0,55ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,0NH ₃ ·7,1H ₂ O
25						-	23,9			
26		-	19,7	21,4	-			31,1		
27						-	15,8	26,1	-	
28		-	7,9	34,2	-					
29	Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O					-	23,8	16,3	-	32,6
30		-	20,0	21,8	-					31,7
31						-	16,4	26,2	-	30,8
32		-	8,7	37,8	-					30,5
33	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O					8,2	24,5	8,9	-	28,2
34	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	CoO : NiO : ZnO = 1: 1 : 3								Суміш двох фаз

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	8,8	8,7	28,7	-	30,3		6,2	18,1	0,55CoO·0,55NiO·1,65ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,7NH ₃ ·4,7H ₂ O
36		13,9	13,8	15,1	-	30,2				
37	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	12,9	12,9	-	13,7	18,1		10,7	21,6	0,87CoO·0,87NiO·0,87CuO·1P ₂ O ₅ ·3,2NH ₃ ·6,1H ₂ O
38		8,2	24,6	-	8,7	28,3				
39		8,3	8,3	-	26,5	31,5		11,3	17,3	0,5CoO·0,5NiO·1,5CuO·1P ₂ O ₅ ·3,0NH ₃ ·4,3H ₂ O
						33,0	67,0			

ДОДАТОК 3

Формули гетерогенних змішаноаніонних речовин

№ з/п	Вихідні речовини для синтезу	Брутто-склад продуктів	Хімічна формула сполук
1	2	3	4
1	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	2,2CoO·0,55NiO·1P ₂ O ₅ ·5,2NH ₃ ·8,6H ₂ O	Co _{2,20} Ni _{0,55} (PO ₄) _{1,50} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·5,2NH ₃ ·8,6H ₂ O
2		1,5CoO·1,0NiO·1P ₂ O ₅ ·4,1NH ₃ ·6,7H ₂ O	Co _{1,50} Ni _{1,00} (PO ₄) _{1,00} (P ₂ O ₇) _{0,50} ·4,2NH ₃ ·6,7H ₂ O
3		1,2CoO·1,2NiO·1P ₂ O ₅ ·2,1NH ₃ ·6,7H ₂ O	Co _{1,20} Ni _{1,20} (PO ₄) _{0,80} (P ₂ O ₇) _{0,60} ·2,1NH ₃ ·6,7H ₂ O
4		0,93CoO·1,4NiO·1P ₂ O ₅ ·2,6NH ₃ ·6,4H ₂ O	Co _{0,93} Ni _{1,40} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} ·2,6NH ₃ ·6,4H ₂ O
5		0,43CoO·1,72NiO·1P ₂ O ₅ ·3,2NH ₃ ·5,9H ₂ O	Co _{0,43} Ni _{1,72} (PO ₄) _{0,30} (P ₂ O ₇) _{0,85} ·3,2NH ₃ ·5,9H ₂ O
6	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	1,72CoO·0,43NiO·1P ₂ O ₅ ·3,2NH ₃ ·5,5H ₂ O	Co _{1,72} Ni _{0,43} (PO ₄) _{0,30} (P ₂ O ₇) _{0,85} ·3,2NH ₃ ·5,5H ₂ O
7		1,4CoO·0,93NiO·1P ₂ O ₅ ·3,9NH ₃ ·6,1H ₂ O	Co _{1,40} Ni _{0,93} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} ·4,0NH ₃ ·6,1H ₂ O
8		1,0CoO·1,5NiO·1P ₂ O ₅ ·4,5NH ₃ ·6,7H ₂ O	Co _{1,00} Ni _{1,50} (PO ₄) _{1,00} (P ₂ O ₇) _{0,50} ·4,5NH ₃ ·6,9H ₂ O
9		0,54CoO·2,16NiO·1P ₂ O ₅ ·3,3NH ₃ ·7,7H ₂ O	Co _{0,54} Ni _{2,16} (PO ₄) _{1,40} (P ₂ O ₇) _{0,30} ·3,3NH ₃ ·7,7H ₂ O
10	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	2,2CoO·0,55ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,7NH ₃ ·7,1H ₂ O	Co _{2,20} Zn _{0,55} (PO ₄) _{1,50} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·1,7NH ₃ ·7,2H ₂ O
11		1,5CoO·1,0ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,7NH ₃ ·5,5H ₂ O	Co _{1,50} Zn _{1,00} (PO ₄) _{1,00} (P ₂ O ₇) _{0,50} ·2,8NH ₃ ·5,5H ₂ O
12		1,2CoO·1,2ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,2NH ₃ ·4,9H ₂ O	Co _{1,20} Zn _{1,20} (PO ₄) _{0,80} (P ₂ O ₇) _{0,60} ·2,2NH ₃ ·4,9H ₂ O
13		0,93CoO·1,4ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,6NH ₃ ·4,5H ₂ O	Co _{0,93} Zn _{1,40} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} ·1,6NH ₃ ·4,5H ₂ O
14		0,43CoO·1,72ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,0NH ₃ ·3,7H ₂ O	Co _{0,43} Zn _{1,72} (PO ₄) _{0,30} (P ₂ O ₇) _{0,85} ·1,0NH ₃ ·3,7H ₂ O
15	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	1,72CoO·0,43ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,4NH ₃ ·5,5H ₂ O	Co _{1,72} Zn _{0,43} (PO ₄) _{0,30} (P ₂ O ₇) _{0,85} ·1,4NH ₃ ·5,5H ₂ O
16		1,4CoO·0,93ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,2NH ₃ ·5,2H ₂ O	Co _{1,40} Zn _{0,93} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} ·1,2NH ₃ ·5,2H ₂ O
17		1,2CoO·1,2ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,1NH ₃ ·4,8H ₂ O	Co _{1,20} Zn _{1,20} (PO ₄) _{0,80} (P ₂ O ₇) _{0,60} ·1,1NH ₃ ·4,8H ₂ O
18		1,0CoO·1,5ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,3NH ₃ ·4,5H ₂ O	Co _{1,00} Zn _{1,50} (PO ₄) _{1,00} (P ₂ O ₇) _{0,50} ·1,3NH ₃ ·4,5H ₂ O
19		0,54CoO·2,16ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,7NH ₃ ·4,0H ₂ O	Co _{0,54} Zn _{2,16} (PO ₄) _{1,40} (P ₂ O ₇) _{0,30} ·1,7NH ₃ ·4,0H ₂ O
20	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	2,2CoO·0,55CuO·1P ₂ O ₅ ·2,0NH ₃ ·8,8H ₂ O	Co _{2,20} Cu _{0,55} (PO ₄) _{1,50} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·2,0NH ₃ ·8,8H ₂ O
21		1,2CoO·1,2CuO·1P ₂ O ₅ ·1,8NH ₃ ·6,6H ₂ O	Co _{1,20} Cu _{1,20} (PO ₄) _{0,80} (P ₂ O ₇) _{0,60} ·1,9NH ₃ ·6,6H ₂ O

1	2	3	4
22	Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	2,2NiO·0,55ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,0NH ₃ ·7,1H ₂ O	Ni _{2,20} Zn _{0,55} (PO ₄) _{1,50} (P ₂ O ₇) _{0,25} 1,0NH ₃ ·7,1H ₂ O
23		1,5NiO·1,0ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,6NH ₃ ·5,0H ₂ O	Ni _{1,5} Zn _{1,0} (PO ₄) _{1,0} (P ₂ O ₇) _{0,5} 2,6NH ₃ ·5,0H ₂ O
24		1,2NiO·1,2ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,8NH ₃ ·4,4H ₂ O	Ni _{1,2} Zn _{1,2} (PO ₄) _{0,8} (P ₂ O ₇) _{0,6} 2,8NH ₃ ·4,4H ₂ O
25		0,93NiO·1,4ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,9NH ₃ ·3,5H ₂ O	Ni _{0,93} Zn _{1,4} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} 2,9NH ₃ ·3,2H ₂ O
26		0,43NiO·1,72ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,0NH ₃ ·4,4H ₂ O	Ni _{0,43} Zn _{1,72} (PO ₄) _{0,3} (P ₂ O ₇) _{0,85} ·3,4NH ₃ ·2,0H ₂ O
27	Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	1,4NiO·0,93ZnO·1P ₂ O ₅ ·2,7NH ₃ ·4,0H ₂ O	Ni _{1,4} Zn _{0,93} (PO ₄) _{0,66} (P ₂ O ₇) _{0,67} 2,8NH ₃ ·4,0H ₂ O
28		1,2NiO·1,2ZnO·1P ₂ O ₅ ·3,1NH ₃ ·3,7H ₂ O	Ni _{1,2} Zn _{1,2} (PO ₄) _{0,8} (P ₂ O ₇) _{0,6} 3,1NH ₃ ·3,7H ₂ O
29		1,0NiO·1,5ZnO·1P ₂ O ₅ ·3,3NH ₃ ·3,6H ₂ O	Ni _{1,0} Zn _{1,5} (PO ₄) _{1,0} (P ₂ O ₇) _{0,5} 3,4NH ₃ ·3,6H ₂ O
30		0,54NiO·2,16ZnO·1P ₂ O ₅ ·3,5NH ₃ ·2,5H ₂ O	Ni _{0,54} Zn _{2,16} (PO ₄) _{1,4} (P ₂ O ₇) _{0,3} 2,9NH ₃ ·3,0H ₂ O
31	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	0,55CoO·1,65NiO·0,55ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,3NH ₃ ·7,3H ₂ O	Co _{0,55} Ni _{1,65} Zn _{0,55} (PO ₄) _{1,5} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·1,3NH ₃ ·7,3H ₂ O
32	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	0,55CoO·0,55NiO·1,65ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,7NH ₃ ·4,7H ₂ O	Co _{0,55} Ni _{0,55} Zn _{1,65} (PO ₄) _{1,5} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·1,7NH ₃ ·4,7H ₂ O
33		0,87CoO·0,87NiO·0,86ZnO·1P ₂ O ₅ ·1,7NH ₃ ·5,6H ₂ O	Co _{0,87} Ni _{0,87} Zn _{0,86} (PO ₄) _{1,2} (P ₂ O ₇) _{0,4} ·1,7NH ₃ ·5,7H ₂ O
34	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	0,87CoO·0,87NiO·0,87CuO·1P ₂ O ₅ ·3,2NH ₃ ·6,1H ₂ O	Co _{0,87} Ni _{0,86} Cu _{0,87} (PO ₄) _{1,2} (P ₂ O ₇) _{0,4} ·3,2NH ₃ ·6,1H ₂ O
35		0,55CoO·1,65NiO·0,55CuO·1P ₂ O ₅ ·1,6NH ₃ ·6,9H ₂ O	Co _{0,55} Ni _{1,65} Cu _{0,55} (PO ₄) _{1,5} (P ₂ O ₇) _{0,25} ·1,6NH ₃ ·6,9H ₂ O
36		0,5CoO·0,5NiO·1,5CuO·1P ₂ O ₅ ·3,0NH ₃ ·4,3H ₂ O	Co _{0,47} Ni _{0,47} Cu _{1,41} (PO ₄) _{0,7} (P ₂ O ₇) _{0,65} ·3,0NH ₃ ·4,3H ₂ O