

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 542.973.2

Л. С. ЕЩЕНКО, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, О. В. НОВИКОВ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА

Фосфаты железа могут быть использованы как катализаторы, антипирен и другие технические материалы [1—4]. Их адсорбционные и каталитические свойства определяются различными факторами и в том числе химическим составом и характером пористости — величиной удельной поверхности, размером пор и распределением пор по радиусам. Поэтому для успешного практического применения ряда фосфатов железа необходимо их получение с наиболее подходящей пористой структурой и заданными физико-химическими свойствами.

Имеющиеся в литературе [5—10] по этому вопросу данные относятся главным образом к изучению условий образования стехиометрических соединений, как например кристаллических модификаций трехзамещенного фосфата железа, и их поведению при нагревании. Сведения о величине поверхности фосфатов железа ограничиваются единственной работой [10], в которой показано влияние условий синтеза фосфатов железа на удельную поверхность и размер частиц получаемых образцов. Последние осаждали аммиаком из растворов соли железа и фосфорной кислоты.

В настоящей работе исследовано влияние природы исходных компонентов и условий синтеза на химический состав и удельную поверхность аморфных фосфатов железа.

Экспериментальная часть. Ортофосфаты железа получали нейтрализацией водных растворов, состоящих из хлорида, нитрата или сульфата железа и фосфорной кислоты, раствором аммиака или NaOH. Осаждение проводили из 1M растворов при разных pH, комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Опыты проводили таким образом. Исходную смесь, состоящую из 1M растворов соли железа и фосфорной кислоты, постепенно нейтрализовали щелочью до определенного pH, после чего осаждение прерывали, твердую фазу отделяли от маточного раствора и промывали водой до отсутствия в промывных водах аниона железосодержащей соли. Полученные аморфные образцы сушили до постоянного веса при температуре 50—70° до начала удаления гидратной воды.

В случае получения ортофосфатов железа непрерывным способом применяли реакционный сосуд, состоящий либо из одного стакана со стеклянным отводом, либо из двух, соединенных между собой посредством стеклянной трубки. Такое устройство позволяло изменять время пребывания реагентов в реакционном сосуде. Образующаяся суспензия из первого стакана могла самотеком переливаться во второй стакан, из которого через стеклянный отвод поступала в сборник пульпы.

Содержание железа и фосфора определяли с помощью дифференциальной фотоколориметрии [11], ионы аммония — отгонкой со щелочью, содержание воды устанавливали по разности между общей потерей ве-

Влияние условий осаждения фосфатов железа на их химический состав и удельную поверхность

рН осаждения	Соотношение соль железа : фосфорная кислота в исходной смеси	FeCl ₃ -H ₃ PO ₄ -NH ₄ OH-H ₂ O			Fe(NO ₃) ₃ -H ₃ PO ₄ -NH ₄ OH-H ₂ O			Fe ₂ (SO ₄) ₃ -H ₃ PO ₄ -NH ₄ OH-H ₂ O			FeCl ₃ -H ₃ PO ₄ -NaOH-H ₂ O		
		Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	[NH ₄ ⁺] _{в.с.} %	S _{уд.} м ² /г	Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	[NH ₄ ⁺] _{в.с.} %	S _{уд.} м ² /г	Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	[NH ₄ ⁺] _{в.с.} %	S _{уд.} м ² /г	Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	Na _{в.с.} %	S _{уд.} м ² /г
1,5	1:1	1:1,60	0,5	4,0	1:1,23	0,6	15,1	1:1,10	0,8	42,0	1:1,07	0,8	30,0
	1:2	1:1,40	0,6	18,4	1:1,18	0,8	37,3						
	1:3	1:1,28	1,7	23,0	1:0,99	1,2	59,0						
5,0	1:2	1:1,26	2,2	28,0	1:1,16	2,4	80,0	1:0,99	2,4	153,0	1:0,94	2,8	61,0
8,0	1:2	1:1,05	3,5	47,0	1:0,95	3,8	140,0	1:0,93	3,4	255,0	1:0,84	4,0	84,0

са образцом при нагревании и количеством аммиака в нем. В образцах, полученных осаждением фосфата железа едким натром, содержание натрия определяли методом пламенной фотометрии. Удельную поверхность фосфатов железа определяли методом тепловой десорбции аргона [12].

Результаты эксперимента и их обсуждение. При взаимодействии ионов железа с фосфорной кислотой в системе соль железа — фосфорная кислота — осадитель образуются фосфаты, химический состав и удельная поверхность которых определяются величиной рН осаждения, соотношением между исходными компонентами, природой соли железа и осадителя (таблица). Поверхность образцов, получаемых при осаждении, возрастает с повышением рН среды. Например, при нейтрализации смеси, состоящей из хлорного железа и фосфорной кислоты в молярном отношении 1:2, аммиаком до рН 8,0 удельная поверхность образцов достигает 47,0 м²/г (таблица). В случае применения в качестве железосодержащей соли сульфата железа поверхность увеличивается до 255 м²/г.

Согласно химическому анализу осадков (таблица), можно полагать, что в кислой среде происходит совместное осаждение среднего и кислых фосфатов железа, поскольку произведение ионов в растворе становится больше величины произведения растворимости данных соединений. Осаждение в данном случае проводится в присутствии сравнительно большого количества солей аммония, поэтому небольшое количество аммиака, обнаруженное в образцах, относится скорее к хемосорбированному, чем соосажденному в виде железоаммонийной соли.

По мере повышения рН среды химический состав осадков меняется в сторону увеличения в них количества Fe₂O₃. Это, очевидно, связано с образованием как основных фосфатов железа, так и свободной гидроокиси железа. Значительное образование последней при рН 8 наиболее характерно в случае применения для осаждения фосфатов железа сульфата железа, так как отношение Fe₂O₃ : P₂O₅ в этих осадках намного больше 1. Присутствие гидроокиси железа в образцах может являться одной из причин резкого увеличения их поверхности. С другой стороны, величина поверхности осадков связана с геометрическими размерами, зарядом и способностью к гидратации анионов, присутствующих в растворе в момент образования и формирования структуры фосфата. Так, согласно [13], в присутствии сильно гидратированных анионов должны формироваться системы с большей степенью дисперсности, чем в присутствии ионов с меньшей способностью к гидратации. Вычисление среднего радиуса частиц гелей гидроокиси железа на основании измерения радиусов пор показало, что для систем, полученных из сульфата железа, ча-

стицы мельче, чем в том случае, когда исходными были растворы хлорида и нитрата железа [13].

По-видимому, эту особенность можно отнести и к образованию фосфатов железа, которые имеют наибольшую удельную поверхность и, следовательно, наиболее мелкие частицы в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Как видно из таблицы, удельная поверхность фосфатов железа возрастает при увеличении количества фосфорной кислоты в исходной смеси. При этом соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в осадках также растет. Следовательно, определяющим фактором дисперсности осадков следует считать также концентрацию всех ионов, присутствующих в растворе при осаждении, и в первую очередь ионов железа и фосфорнокислых анионов. В кислой среде, когда концентрация компонентов в растворе достаточно велика и преобладает скорость прямой реакции, возможно образование крупных частиц фосфатов железа, поверхность которых невелика. Уменьшение концентрации ионов Fe^{3+} и анионов PO_4^{3-} в маточнике за счет их связывания в осадок и возрастание при этом скорости вторичных химических реакций является следствием получения мелкодисперсного продукта, имеющего переменный химический состав. Согласно химическому анализу, валовый состав полученных продуктов можно представить формулой $(\text{NH}_4)_x\text{Fe}_y(\text{OH})(\text{PO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где значения x, y, z не постоянны и зависят от условий осаждения и времени контакта осадка с маточным раствором. Удельная поверхность, как уже было указано выше, увеличивается с ростом pH среды, однако заметно снижается при увеличении контакта осадка с маточником.

Поэтому был проведен ряд опытов получения фосфата железа при постоянном pH с различной продолжительностью пребывания суспензии в реакционном сосуде. Экспериментально было показано, что образованию мелкопористого осадка отвечает максимальное время пребывания суспензии в реакционном сосуде, равное 10—15 мин. Величины удельной поверхности образцов, полученных таким образом при pH среды 5 и 8, соответствовали приведенным в таблице.

Существенное влияние на величину удельной поверхности фосфатов железа оказывает также степень их промывки. Наиболее развитой поверхностью обладают образцы, отмытые от маточного раствора.

Следовательно, условия приготовления мелкопористых фосфатов железа зависят от многих факторов, определяющих как химический состав, так и удельную поверхность осадков. По этой причине, по-видимому, имеется некоторое расхождение в данных по химическому составу и удельной поверхности образцов, полученных авторами [10] и в данной работе.

Использование в качестве осадителя NaOH при получении фосфатов железа из смеси соль железа — фосфорная кислота показало, что при низких значениях pH среды осаждаются аморфные фосфаты железа переменного состава, зависящего, как и в случае осаждения аммиаком, от ряда факторов. При повышении концентрации натрия в маточнике и, следовательно, pH среды наблюдается образование смешанных фосфатов железа, а также свободной гидроксиды железа.

Что касается величины удельной поверхности образцов, осажденных NaOH, то она превышает удельную поверхность образцов, полученных при осаждении NH_4OH .

Summary

Consideration is given to a synthesis of the iron phosphates via neutralization of the iron salt and phosphoric acid solutions by ammonia and sodium hydrate. The nature of reference components and synthesis conditions are shown to affect the chemical composition and specific surface of the iron phosphates.

Литература

1. Авт. свид., № 390019, 1971. Бюл. изобр., № 3, 1973.
2. Авт. свид., № 429644, 1972. Бюл. изобр., № 30, 1973.
3. Баландин А. А., Кукина А. И., Маленберг Н. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 574, 1962.
4. Скалкина Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, 9, № 1, 104, 1968.
5. Tar te P. Paques—Le dent M. Th. Bull. Soc. Chim. France. Num. Spec., 1750, 1968.
6. Gate W. E., Huffman E. O., Dennig M. E. Soil. Sci., 88, 130, 1959.
7. Котлова А. Г., Щепоткина Н. И. Ж. неорг. химии, 16, № 1, 41, 1971.
8. Ещенко Л. С., Щегров Л. Н., Печковский В. В. Ж. неорг. химии, 16, № 11, 3031, 1971.
9. Ещенко Л. С., Щегров Л. Н., Печковский В. В. Ж. неорг. химии, 17, № 14, 934, 1972.
10. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г., Малахов В. В., Мелихова Л. С., Бондаревский Ф. И., Шинкоренко В. Г. Кинетика и катализ, 13, № 1, 207, 1972.
11. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Под ред. Мойжес И. Б., Ершова В. А. Л., 1968.
12. Буянова Н. Е., Гудкова Г. Б., Карнаухов А. П. Кинетика и катализ, 6, 1085, 1965.
13. Кашеева Р. Д. Автореф. канд. дис. Ростов, 1973.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
12.03.1976*