

УДК 546.723'185

Л. С. ЕЩЕНКО, Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,  
А. Б. УСТИМОВИЧ

## О КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА (III)

Синтезированы фосфосидерит и штрэнгит. Приведены оптимальные условия синтеза этих соединений.

Трехзамещенный ортофосфат железа в природе известен в виде двух минералов: штрэнгита (орторомбическая модификация) и фосфосидерита (моноклинная модификация).

Синтетически его можно получить в аморфном состоянии [1–3], а также в виде фосфосидерита [4–7], штрэнгита [7–9] или смеси последних [3, 6, 10]. Фосфосидерит получен путем взаимодействия между железосодержащими солями или гидроокисью железа и ортофосфорной кислотой (либо при нагревании при 80–100° С, либо в гидротермальных условиях в интервале 150–190° С), а также длительным гидролизом кислого монофосфата железа при определенной концентрации  $P_2O_5$  в растворе. В зависимости от способа синтеза фосфосидерита последний получен в двух формах I и II [7]. Авторы [6] при pH ~ 1 в интервале 150–190° С получили фосфосидерит с различным видом кристаллов: в виде шаровидных скоплений и пластинок.

Согласно литературным данным [7–9], штрэнгит можно получить кристаллизацией аморфного среднего фосфата железа при pH 3,2, а также длительным гидролизом монозамещенного ортофосфата железа при его концентрации < 1 г в литре воды или обменной реакцией между  $FeCl_3$  и  $H_3PO_4$  при определенных условиях.

Авторы [6] при синтезе штрэнгита в одних случаях получали фосфосидерит, в других — смесь штрэнгита и фосфосидерита или основные фосфаты неопределенного состава.

Цвет синтезированных кристаллов штрэнгита — бледно-фиолетовый белый, бело-серый.

Однако несмотря на обширность литературных данных относительно получения фосфосидерита и штрэнгита, данные различных авторов не дают четко определенных различий в условиях образования индивидуальных модификаций трехзамещенного фосфата железа.

Целью данной работы явилось получение фосфосидерита и штрэнгита, сравнение условий их образования, а также исследование полученных кристаллогидратов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфосидерит получали обменной реакцией между растворами хлорного железа и фосфорной кислоты с добавлением и без добавления NaOH, а также длительным гидролизом монофосфата железа. Синтезы осуществляли в гидротермальных условиях.

Условия синтеза модификаций трехзамещенного ортофосфата железа и результаты их исследования

№ синтеза	Исходные компоненты	Условия синтеза				Результаты исследований					цвет фосфата
		рН среды	t, °C	продолжительность	состав осадка		показатель преломления, n <sub>ср</sub>	оптический знак	модификация (по рентгенофазовому анализу)		
					отношение Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	мол% H <sub>2</sub> O					
1	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaOH, H <sub>2</sub> O	0,95—1,0	150—160	5—6 час.	1 : 1,02	1,80	1,712	Отриц.	Фосфосидерит	Бело-серый	
2	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	0,90—0,95	150	4 дни	1 : 1,03	1,85	1,720	Отриц.	Фосфосидерит	Нежно-розовый	
3	Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	0,90—1,0	100	6 дней	1 : 1,01	2,15	1,722	Отриц.	Фосфосидерит	Серый	
4	Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	3,4—3,6	100	6 дней	1 : 1,02	2,03	1,732	Положит.	Штрэнгит	Бело-серый	
5	FePO <sub>4</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O (аморфный) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	3,2—3,4	100	6 дней	1,01 : 1	2,05	1,728	Положит.	Штрэнгит	Беловато-серый	
6	Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	2,8—2,6	100	6 дней	1 : 1,01	2,02	1,724		Смесь штрэнгита и фосфосидерита	Бело-серый	



Штрэнгит синтезировали путем кристаллизации аморфного  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , а также гидролизом однозамещенного фосфата железа при содержании его  $< 1$  г в литре воды.

Условия синтеза, а также некоторые результаты исследования полученных кристаллогидратов представлены в таблице.

Определение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  проводили методом дифференциальной фотокolorиметрии [11]. Показатель преломления определяли иммерсионным методом с использованием микроскопа МИН-8. Рентгенограммы записывали на УРС-50 на Fe-излучении. Электронно-микроскопическое исследование проводили методом суспензий без предварительного растирания. Суспензии готовили в воде (дистиллят) и наносили на электролитические сетки с отверстием 0,1 мм с угольной подложкой. Съемку производили в электронном микроскопе УЭМВ-100А на просвет при 100 кв ускоряющего напряжения.

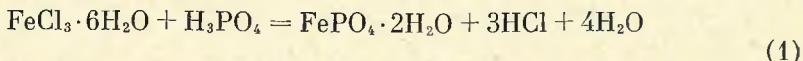
Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области  $400-3800 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде прессованных таблеток с бромистым калием. Концентрация образца 0,5% от веса таблетки.

Рентгенограммы, электронно-микроскопические снимки и ИК спектры синтезированных продуктов приведены на рис. 1-3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы, для получения индивидуальных модификаций трехзамещенного ортофосфата железа требуется создание строго определенных условий. Так, фосфосидерит получается в сильноокислой среде ( $\text{pH} \leq 1$ ) и при относительно высокой концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе ( $> 85$  г однозамещенного фосфата железа в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ), в то время как образование штрэнгита происходит при более высоком значении  $\text{pH}$  (3,2-3,6) и из разбавленных растворов ( $\leq 1$  г монофосфата железа в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Согласно уравнению



количество ортофосфорной кислоты при синтезе фосфосидерита (см. таблицу) превышает стехиометрическую норму почти на 40%. Количество  $\text{NaOH}$ , применяемое в синтезе, эквивалентно количеству выделившейся соляной кислоты по уравнению (1).

При гидролизе однозамещенного фосфата железа



кристаллизуется как фосфосидерит, так и штрэнгит. Фосфосидерит образуется в кислой среде при  $\text{pH} \sim 1$ , штрэнгит — при  $\text{pH}$  3,2-3,6.  $\text{pH}$  среды связан с содержанием однозамещенного ортофосфата железа в определенном объеме воды.

Фосфосидерит и штрэнгит можно также получить и из аморфного  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ; при  $\text{pH} \sim 1$  образуется фосфосидерит, при  $\text{pH}$  3,2-3,6 — штрэнгит. Изменение  $\text{pH}$  от 3,2 до 2,8-2,6 при синтезе штрэнгита приводит к кристаллизации также и фосфосидерита; полученный продукт представляет собой смесь кристаллов штрэнгита и фосфосидерита (см. таблицу).

Таким образом, независимо от способа синтеза в сильноокислой среде ( $\text{pH} \sim 1$ ) кристаллизуется только моноклинная модификация трехзамещенного ортофосфата железа; образование же орторомбической модификации в данных условиях не происходит, так же как при  $\text{pH} > 3$  наблюдается образование только орторомбической модификации. Интервал значений  $\text{pH}$  1-3 характеризуется образованием смеси кристаллов, которые относятся как к штрэнгиту, так и фосфосидериту. Количественное соотно-



шение фосфосидерита к штрэнгиту в смеси будет зависеть от pH среды: чем ближе приближается значение pH к 1, тем больше будет фосфосидерита в смеси и наоборот.

На основании химического анализа, отношение  $Fe_2O_3 : P_2O_5$ , полученных в кристаллогидратах, составляет 1:1 ( $\pm 0,03$ ) (см. таблицу). Для штрэнгита количество кристаллизационной воды соответствует двум молекулам. В случае фосфосидерита наблюдается изменение содержания кристаллизационной воды в зависимости от условий синтеза (см. таблицу); в

первых двух случаях оно ниже двух молекул, в третьем — выше. Отклонение гидратности фосфосидерита от двух молекул  $H_2O$  отмечается также в работах [7, 9].

Показатели преломления ( $n_{ср}$ ) для исследуемых кристаллогидратов у фосфосидерита равны 1,712—1,720, у штрэнгита — 1,728 — 1,732; оптический знак у фосфосидерита — отрицательный, у штрэнгита — положительный.

Рентгенограммы для фосфосидерита согласуются с литературными [12] и имеют дифракционные максимумы 4,90; 4,69; 4,37; 3,61; 2,78; 2,57 и др. (рис. 1, а и б). Однако на рентгенограммах наблюдается перераспределение интенсивностей пиков в зависимости от условий синтеза. Так, для фосфосидерита, полученного согласно синтезу 1, интенсивность пиков распределена следующим образом: 4,90 ( $I = 40$ ); 4,69 (76); 4,37 (100); 3,61 (44); 2,78 (93); 2,57 (35), в то время как для фосфосидерита,

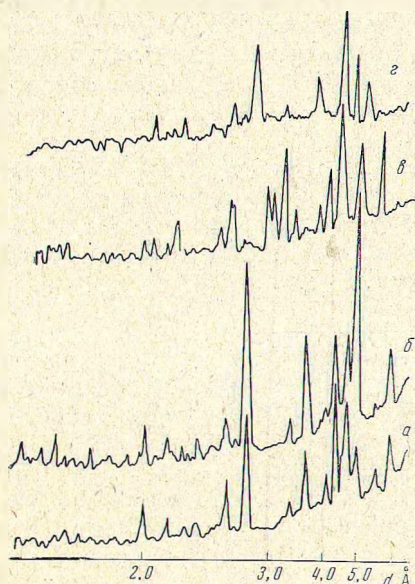


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического среднего ортофосфата железа: а, б — фосфосидерит; в — штрэнгит; г — смесь штрэнгита и фосфосидерита

полученного по синтезу 2, — 4,90 (100); 4,69 (42); 4,37 (38); 3,61 (44); 2,78 (88); 2,57 (14).

Штрэнгит, синтезированный из аморфного  $FePO_4 \cdot 2,5H_2O$  и кислого  $Fe(H_2PO_4)_3 \cdot H_2O$ , согласно рентгенофазовому анализу, соответствует природному штрэнгиту [12] и имеет пики с максимумами 5,50 (73); 4,95 (47); 4,38 (100); 3,98 (55); 3,11 (83); 2,95 (50); 2,54 (40) и др. (рис. 1, в).

Рентгенограмма продукта, состоящего из штрэнгита и фосфосидерита, содержит пики обеих модификаций (рис. 1, г). Характерно, что некоторые пики для индивидуальных модификаций не присутствуют на рентгенограмме смеси (рис. 1, г).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что синтезированные образцы представляют собой хорошо закристаллизованные вещества. Фосфосидерит в морфологическом отношении характеризуется двумя типами кристаллов: в виде длинных палочек с концами определенной формы, имеющих признаки расщепления, и в виде призм (рис. 2, а, б). Для штрэнгита, как правило, в поле зрения видны сростки хорошо оформленных кристаллов (рис. 2, в).

Смесь штрэнгита и фосфосидерита представляет собой крупные (1—6 мкм) частицы неопределенной формы, покрытые мелкими кристалликами фосфосидерита (0,2—0,7 мкм). На рис. 2, г показана такая частица (в увеличенном виде, чтобы яснее были видны мелкие кристаллы).

Нужно отметить различие фосфосидерита, полученного по синтезу 1 (I), и фосфосидерита, полученного по синтезу 2 (II), — первый отличается наличием мелкодисперсной части (размеры кристаллов 0,1—0,3 мкм);



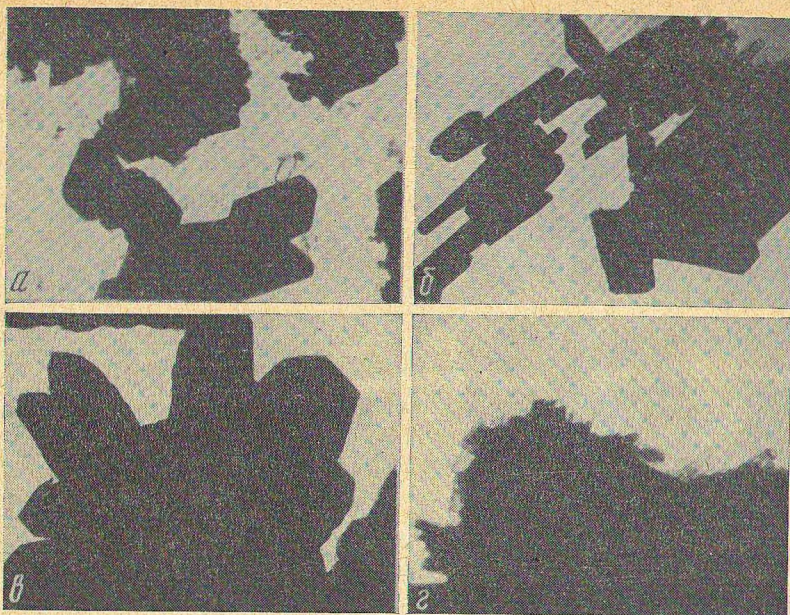


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки фосфосидерита (а, б), штрэнгита (с) и смеси штрэнгита и фосфосидерита (д):

а, б — 2 мкм; с — 3 мкм; д — 0,5 мкм

вместе с этим присутствуют и более крупные кристаллы (0,7–1 мкм), по величине соизмеримые с кристаллами фосфосидерита II. При этом более крупные кристаллы представлены только призмами, а мелкие — как призмами, так и пластинками (рис. 2, а). Возможно, что этим различием обусловлена разница в интенсивностях линий рентгенограмм этих двух образцов.

Кроме того, заметно, что в фосфосидерите, характеризующемся большим содержанием кристаллизационной воды, содержится значительно больше кристаллов в виде пластинок, причем размеры их на порядок больше. Можно предположить, что пластинки являются разновидностью фосфосидерита с большим содержанием воды.

Инфракрасные спектры фосфосидерита, штрэнгита и смеси последних (рис. 3, а, б, в) показывают, что в области валентных и деформационных колебаний O—H-групп имеется некоторое отличие. Согласно рис. 3, полосы валентных колебаний связей O—H у фосфосидерита наблюдаются при 3135 и 3390 см<sup>-1</sup>, в то время как для штрэнгита — в виде широкой полосы с максимумом 3120 см<sup>-1</sup> и интенсивной узкой полосы при 3565 см<sup>-1</sup>.

В области деформационных колебаний H<sub>2</sub>O на спектре фосфосидерита наблюдается узкая очень интенсивная полоса при 1630 см<sup>-1</sup>, характерная

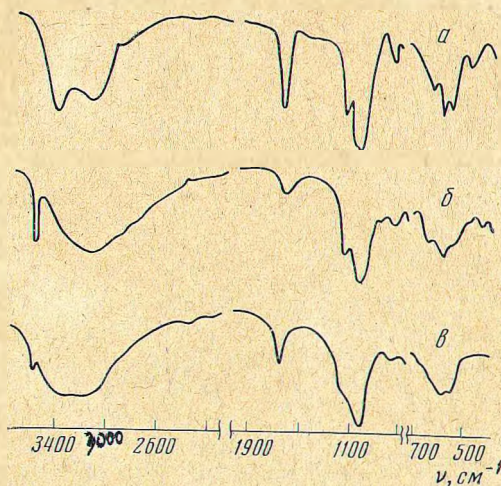


Рис. 3. Инфракрасные спектры фосфосидерита (а), штрэнгита (б) и смеси последних (в)



для кристаллизационной воды [13]; в этой же области на спектре штрэнгита имеется широкая, размытая слабоинтенсивная полоса с максимумом  $1620 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а, б).

По положению полос, относящихся к колебаниям иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , можно полагать о искажении тетраэдрического иона исходных кристаллогидратов штрэнгита и фосфосидерита.

Спектр  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , состоящего из штрэнгита и фосфосидерита (рис. 3, в), в области колебаний валентных О—Н-групп подобен спектру штрэнгита, однако в области деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается полоса кристаллизационной воды, характерная для фосфосидерита.

#### Литература

1. R. F. Weinland, F. Ensgreber. *Z. anorg. Chem.*, **84**, 349 (1914).
2. Т. Д. Маркина. Канд. дисс. Симферополь, 1954.
3. Л. С. Ещенко, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. *Ж. неорганической химии*, **16**, 3031 (1971).
4. A. Schulten. *Compt. rend.*, **100**, 1522 (1885).
5. P. Tarte, M. Th. Paques-Ledent. *Bull. Soc. Chim. France*, 1750 (1968).
6. А. Г. Котлова, Н. И. Щепочкина. *Ж. неорганической химии*, **16**, 41 (1971).
7. Remy Pierre, Bouille Andre. *Compt. rend.*, **253**, 2699 (1961).
8. W. E. Cate, E. O. Huffman, M. E. Denning. *Soil. Sci.*, **88**, 130 (1959).
9. W. Kleber, K. L. Weiner. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **90**, 253 (1958).
10. В. А. Лаздиня, З. А. Констант, А. Ю. Ушита, У. А. Буртниека, А. В. Вайвад. *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.*, № 2, 134 (1970).
11. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты (под ред. И. Б. Мойжес, В. А. Ертова). Л., 1968.
12. ASTM X-Ray Powder Data File. Philadelphia, 1967.
13. К. Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., «Мир», 1966, стр. 214.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
13 февраля 1972 г.