

УДК 661.635.5:546.723

Л. С. ЕЩЕНКО, Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕТКОВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА (III)  
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО СОСТАВА МЕТОДОМ  
ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА

Исследовано взаимодействие между растворами  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Установлено, что при небольшом избытке железосодержащей соли осаждается аморфный трехзамещенный фосфат железа состава  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , сохраняющий указанную гидратность при температурах сушки не выше  $60^\circ\text{C}$ . Выход продукта в интервале температур  $40\text{--}90^\circ\text{C}$  не зависит от температуры синтеза и составляет 50—55%.

Добавление избытка  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (сверх стехиометрии) приводит к образованию продукта, отвечающего составу  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Показано, что выдерживание аморфных продуктов состава  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  в подкисленной среде при температуре  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  в течение 2—3 суток приводит к образованию кристаллического среднего фосфата состава  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Трехзамещенный фосфат железа (III), по данным [1—4], имеет формулу —  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , по данным [5—10] —  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Описаны различные способы получения среднего фосфата железа: путем осаждения ортофосфорной кислотой или раствором двухзамещенного фосфата натрия из растворов железосодержащих солей [1—4, 9—10], путем взаимодействия свежееосажденной гидроокиси железа с ортофосфорной кислотой [5—8]; путем взаимодействия ортофосфорной кислоты с металлическим железом [11]; путем нейтрализации фосфорнокислого раствора железа карбонатом кальция [7]. Отмечена [1—2, 6—7] трудность получения среднего фосфата железа стехиометрического состава (незначительное изменение условий синтеза приводит к изменению соотношения  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$  в синтезированном фосфате). Также указывается [12] на возможность протекания гидролиза при промывании фосфата железа водой, что приводит к образованию основной соли. Гидраты синтезированного трехзамещенного фосфата железа получены как в аморфном состоянии, так и в кристаллическом.

Цель настоящего исследования — изучение условий получения аморфного и кристаллического среднего фосфата железа. Определение их состава производили с помощью метода индифферентного компонента. Необходимость применения указанного метода вызвана тем, что аморфный фосфат железа представляет собой тонкодисперсную твердую фазу и обладает развитой сорбционной поверхностью, в связи с чем применение метода прямого химического анализа затрудняет определение его истинного химического состава [13—16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение фосфата железа (III). К 1 мол раствору  $\text{FeCl}_3$  при  $40, 70$  и  $90^\circ\text{C}$  по каплям добавляли подогретый 1 мол раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при постоянном перемешивании и непрерывном измерении pH среды. Взаимо-

действие растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , по мере прибавления последнего, протекает с изменением pH среды, что показано кривыми титрования, приведенными на рис. 1.

Участки кривых  $ABC$ ,  $A'B'C'$  и  $A''B''C''$  (рис. 1) характеризуются образованием (в момент смешивания растворов) хлопьевидного осадка, который, однако, сразу же растворяется, и система остается гомогенной. Образование небольшого количества осадка наблюдается на участках  $CD$ ,  $C'D'$  и  $C''D''$ . Выпадение основного количества желтовато-белого хлопьевидного осадка происходит на площадках  $DE$ ,  $D'E'$ ,  $D''E''$  и по мере дальней-

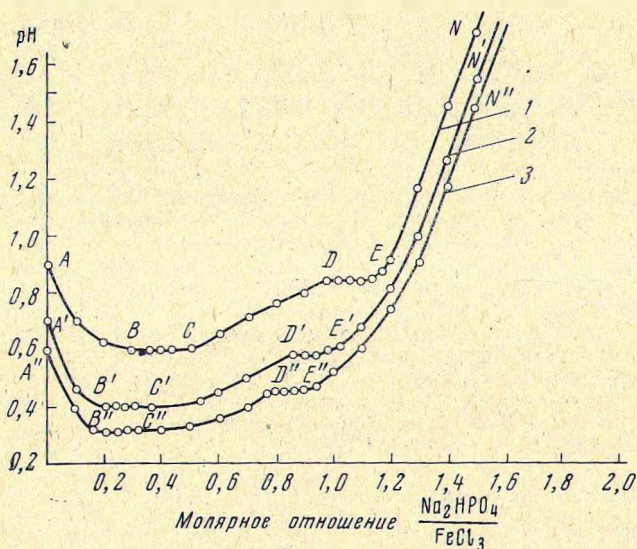


Рис. 1. Кривые титрования раствора хлорного железа раствором двухзамещенного фосфата натрия при температурах:

1 — 40; 2 — 70; 3 — 90° С

шего прибавления осадителя количество его растет. При этом цвет осадка изменяется до бело-серого и он представляет собой коллоидно-дисперсную фазу, трудно отделяемую от маточного раствора.

Результаты химического анализа маточника, в зависимости от отношения  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$  в твердой фазе при увеличении отношения  $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{FeCl}_3}$ , приведены в таблице.

В целях получения кристаллического фосфата железа осажденный аморфный продукт по методике [3] заливали водой, подкисленной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 мл на 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) и выдерживали на кипящей водяной бане в течение 48—60 ч, меняя через 6—8 ч раствор над осадком.

Полученные аморфные и кристаллические продукты сушили при 60—70° С в течение 8—10 ч и подвергали химическому анализу.

Истинный состав образовавшихся фосфатов определяли методом индифферентного компонента, для чего исследовали систему  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ .

Для исследования были взяты аморфные фосфаты железа, полученные путем смешивания двухзамещенного фосфата натрия и раствора  $\text{FeCl}_3$  при мольном отношении  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3$ , отвечающем примерно середине площадок  $DE$ ,  $D'E'$ ,  $D''E''$  (рис. 1) и 1,5 : 1,0 (точки  $N$ ,  $N'$  и  $N''$ , рис. 1), а также кристаллические продукты, полученные из аморфных.



Исследование кристаллических продуктов методом индифферентного компонента проводили с целью определения их состава в условиях, аналогичных определению состава аморфных продуктов.

Осадки отфильтровывали от маточного раствора, затем отжимали под прессом и в виде тонких пластинок помещали в растворы индифферентного компонента.

В качестве индифферентного компонента применяли хлористый натрий, который не вступает в химическое взаимодействие с исследуемыми гидратами и не дает твердых растворов [2].

#### Результаты химического анализа маточника и определения мольного отношения

$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$  в осадке в зависимости от отношения  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3$

Температура при осаждении, °C	Мольное отношение $\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{FeCl}_3}$	pH	Состав маточника, в пересчете (%)		Мольное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в осадке
			$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	
40	1,0	0,84	1,5	1,4	1 : 1,01
	в точке E	0,87	1,4	1,4	1 : 1,04
	1,2	0,90	1,1	1,2	1 : 1,06
	1,3	1,16	0,5	1,0	1 : 1,15
	1,4	1,45	~ 0,1	1,2	1 : 1,25
	1,5	1,70	< 0,1	1,4	1 : 1,30
70	в точке E'	0,61	1,2	1,3	1 : 1,06
	1,2	0,82	0,8	1,0	1 : 1,15
	1,3	1,00	0,2	0,9	1 : 1,25
	1,4	1,27	~ 0,1	1,1	1 : 1,30
	1,5	1,54	< 0,1	1,4	1 : 1,33
90	1,0	0,52	1,0	1,2	1 : 1,09
	1,2	0,72	0,6	1,0	1 : 1,21
	1,3	0,90	0,1	1,3	1 : 1,29
	1,4	1,17	< 0,1	1,5	1 : 1,34
	1,5	1,45	≤ 0,1	1,6	1 : 1,38

Исследование проводили по второму варианту метода индифферентного компонента [16]. NaCl определяли меркуриметрически [17]: в жидкой фазе с дифенилкарбазоном, в твердой — с нитропрусилом. Железо и фосфор определяли методом дифференциальной фотоколориметрии [18].

По данным анализа аморфных продуктов построены диаграммы состав — состояние — свойство, изображенные на рис. 2, 3. Эти диаграммы представляют собой ортогональные проекции на горизонтальную и вертикальную плоскости пространственной фигуры — прямоугольного тетраэдра. В верхней части диаграммы (плоскость  $Oxy$ ) нанесены точки, выражающие процентное содержание индифферентного компонента (NaCl) в жидких фазах,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и NaCl в твердых фазах. Общая точка пересечения прямых состава твердых фаз ( $E_1$ ) соответствует наличию в исследуемой системе индивидуального химического соединения, а также указывает на достижение величины практически предельной адсорбции индифферентного компонента NaCl. На нижнюю часть диаграммы (плоскость  $Oxz$ ) нанесены точки, выражающие процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в твердых фазах. Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в жидких фазах индифферентного компонента практически равно нулю. Пересечение прямой, соединяющей начало координат и точки состава твердых фаз с прямой, проведенной через точку  $E_1$  параллельно оси ординат, выражает содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исследуемой твердой фазе, содержащей адсорбированный индифферентный компонент (точка  $E_2$ ). Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим способом из точки  $y$ , отвечающей 100% индифферентного компонента NaCl, через точку состава остатков  $E_1$  проводили прямую

до пересечения ее с осью абсцисс в точке *М*. Из точки *М* опускали перпендикуляр до пересечения его с прямой, проведенной из начала координат. Координаты точки (*Е*) выражают истинный состав твердой фазы (рис. 2).

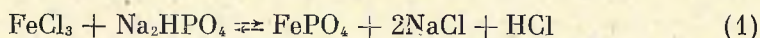
В отличие от рис. 2 на рис. 3 общая точка пересечения прямых состава твердой фазы (*Е*<sub>1</sub>) лежит в плоскости *Охз*, что указывает на блокирование поверхности твердой фазы одним из компонентов маточного раствора, в результате чего наблюдается отрицательная адсорбция индифферентного компонента. Так как таким компонентом мог быть осадитель  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , взятый в избытке, то производилось определение адсорбированного фосфата в твердой фазе по методу катионообменного разделения. Для нахождения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в твердой фазе, из результатов анализа твердых фаз на  $\text{P}_2\text{O}_5$  вычиталось содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ , адсорбированное осадком.

Диаграммы, построенные для кристаллических фосфатов, имеют положительную адсорбцию индифферентного компонента и по типу аналогичны диаграмме, показанной на рис. 2.

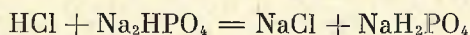
Состав исследуемых твердых фаз, вычисленный путем совместного решения системы уравнений пучка прямых [15] и графическим способом, отвечает формулам: для аморфных —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; для кристаллических —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

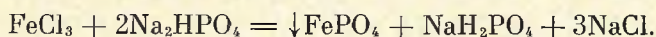
По литературным данным [19], взаимодействие солей трехвалентного железа с двухзамещенным фосфатом натрия протекает согласно уравнению:



Образующаяся кислота (*HCl*) реагирует с избытком  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :



Вследствие этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе сильно понижается и осаждение становится практически полным. Общее уравнение реакции:



Однако взаимодействие растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  протекает гораздо сложнее.

Как видно из рис. 1, первоначальное прибавление раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  к раствору хлорного железа приводит к снижению рН среды. В этом случае в растворе имеется избыток железа, поэтому возможно образование комплексного соединения железа типа  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]$  [20] и выделение водородных ионов, что и обуславливает понижение рН среды на участках *AB*, *A'B'*, *A''B''* (рис. 1). При некотором соотношении (точки *B*, *B'*, *B''*) в растворе образуется смесь комплексного соединения железа и кислотных фосфорнокислых анионов, которая, по-видимому, обладает буферными свойствами, в результате чего на кривых осаждения образуются площадки (*BC*, *B'C'*, *B''C''*). Дальнейшее увеличение мольного соотношения  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3$  может привести уже к образованию в жидкой фазе кислотных фосфатных комплексов железа, в которые связываются и ионы водорода. Поэтому на участках *CD*, *C'D'*, *C''D''* рН среды возрастает. Достижение произведения растворимости среднего фосфата железа за счет смещения вправо равновесия  $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$  соответствует точкам *D*, *D'*, *D''*, так как с увеличением температуры растворимость этой соли уменьшается [3, 4]. Осаждение основного количества осадка происходит на участках *DE*, *D'E'* и *D''E''*, причем увеличение рН в этом интервале практически не происходит.

Исследование системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  показало, что продуктом взаимодействия  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на площадках *DE*, *D'E'*, *D''E''* является индивидуальное химическое соединение — средний фосфат железа



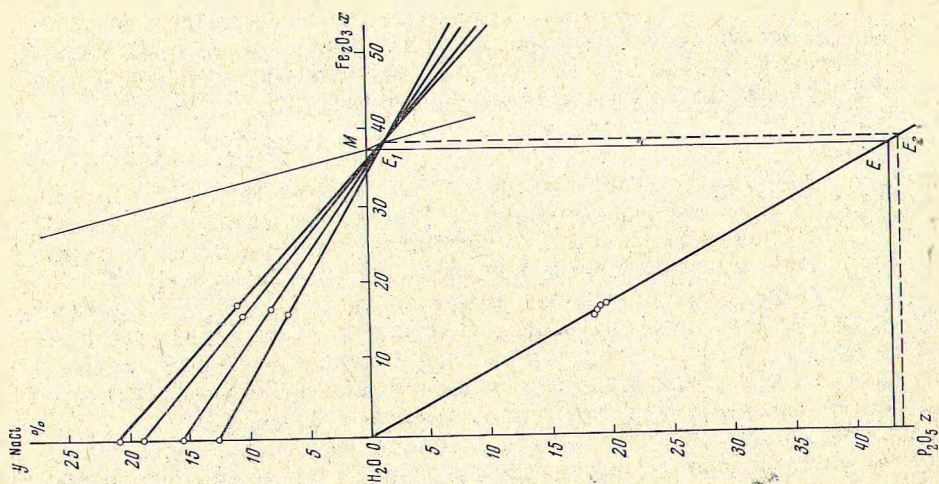


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма состав — состояние — свойство для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$

Рис. 3. Диаграмма состав — состояние — свойство для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$

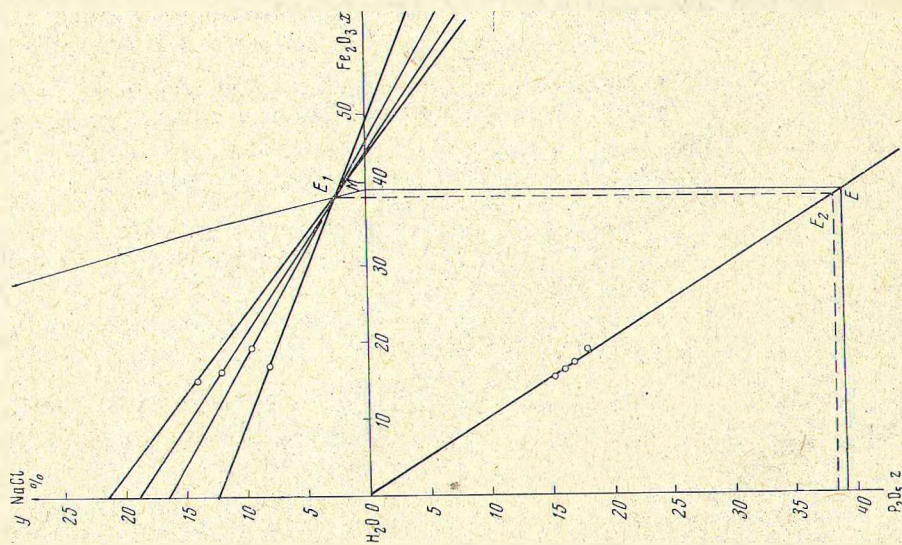


Рис. 2



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Полученный фосфат представляет собой аморфную (тонкодисперсную) твердую фазу с развитой поверхностью (при этом величина практически предельной адсорбции  $\text{NaCl}$  равна 2,57% (рис. 2)). Наличие небольшого увеличения pH в конце площадок  $DE$ ,  $D'E'$  и  $D''E''$  обусловлено, по всей вероятности, соосаждением кислых фосфатов железа. Это подтверждается и данными химического анализа твердых фаз в точках  $E$ ,  $E'$ ,  $E''$  (см. таблицу). Согласно таблице, по мере дальнейшего прибавления  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  уменьшается количество ионов железа в маточном растворе и соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ .

Результаты исследования системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  при мольном отношении  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3 = 1,5 : 1$  (точки  $N$ ,  $N'$ ,  $N''$ ) показали, что твердая фаза отвечает продукту, имеющему состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FePO}_4 \cdot 0,25\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, его поверхность блокирована трудноотделяемым от нее фосфатом натрия, на что указывает отрицательная адсорбция индифферентного компонента (рис. 3).

Таким образом, аморфный трехзамещенный фосфат железа  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  образуется только при избытке железосодержащей соли; при этом его выход составляет 50—55%. Дальнейшее осаждение железа из маточника приводит к образованию продуктов, отвечающих составу  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  изменяется от 0 до 0,25 по мере прибавления  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Получение кристаллогидрата трехзамещенного фосфата железа путем его кристаллизации из аморфного сопровождается образованием и упорядочением кристаллической решетки, в результате чего его растворимость уменьшается. При кристаллизации продукта  $\text{FePO}_4 \cdot 0,25\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  в подкисленной среде, с одной стороны, происходит переход в раствор кислого фосфата железа, который обладает большей растворимостью, чем средний, с другой стороны — образование кристаллического продукта. Конечный продукт, как и при кристаллизации аморфного  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , отвечает трехзамещенному фосфату железа состава  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Следовательно, при кристаллизации среднего фосфата, загрязненного кислыми фосфатами, происходит переход последних в жидкую фазу и образование кристаллов среднего фосфата железа. Превращение среднего фосфата железа из аморфного в кристаллическое состояние сопровождается изменением количества химически связанной воды.

#### Литература

1. R. F. Weinland, F. Engraber. *Z. anorgan. Chem.*, **84**, 349 (1914).
2. Т. Д. Маркина. Водные фосфаты алюминия, железа и хрома. Диссертация, Симферополь, 1954.
3. J. E. Salmon. *J. Chem. Soc.*, 2316 (1952).
4. S. R. Carter, N. H. Hartshorne. *J. Chem. Soc.*, **123**, 223 (1923).
5. E. Erlenmeyer. *Liebigs Ann.*, **194**, 176 (1878).
6. Е. Б. Бруцкус. Тр. н.-и. ин-та удобрений и инсектофунгисидов, **137**, 126 (1937).
7. Д. М. Хейфиц. Тр. н.-и. ин-та удобрений и инсектофунгисидов, **141**, 76 (1938).
8. М. Н. Набиев, М. А. Касымова. *Узб. хим. журн.*, **6**, 9 (1963).
9. A. Schulten. *Compt. rend.*, **100**, 1522 (1885).
10. В. А. Лаздиня, З. А. Констант, А. Ю. Улите, У. А. Буртниекс, А. Я. Вайвад. *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.*, **2**, 134 (1970).
11. H. Debray. *Ann. Chim. Phys.*, **61**, 431 (1861).
12. B. Lachowicz. *Sitzber Akad. Wien*, **101**, 375 (1892).
13. П. Т. Данильченко. *Изв. Крымск. пед. ин-та*, **12**, 5 (1947).
14. П. Т. Данильченко. *Ж. аналит. химии*, **2**, 300 (1947).
15. В. Ф. Бойко. *Ж. физ. химии*, **32**, 36 (1958).
16. В. Ф. Бойко. *Общ. и прикл. хим.*, вып. 3, 58 (1970).
17. Г. Шарло. *Методы аналитической химии*. М., «Химия», 1966, стр. 889.
18. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты (под ред. И. Б. Мойжес и В. А. Ершова), Л., 1968.
19. В. Н. Алексеев. *Качественный анализ*. М., Госхимиздат, 1953, стр. 233, 243.
20. R. F. Jameson, J. E. Salmon. *J. Chem. Soc.*, 28 (1954).

Поступила в редакцию  
18 декабря 1970 г.