

УДК 661.635.53:661.872.9

*ПРОДАН И. Е., ЕЩЕНКО Л. С., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.***ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА  
В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(III) — ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА — ВОДА**

Исследованы условия кристаллизации индивидуальных гидрофосфатов железа  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации фосфорной кислоты и температуры. Полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимосвязи между составом и структурой твердых фаз и состоянием ионов в растворе.

Расширение областей применения фосфатов многовалентных металлов, в частности железа, делает все более актуальными вопросы направленного получения этих соединений с заданным составом и структурой. Синтезу фосфатов железа(III) посвящено много работ [1–7]. Однако данные об условиях осаждения и составе твердых фаз противоречивы и неоднозначны. До настоящего времени задача получения индивидуальных ортофосфатов железа, особенно гидрофосфатов, остается сложной и до конца не решенной, так как процесс их кристаллизации осложнен протеканием побочных реакций, образованием метастабильных фаз и длительным достижением истинного равновесия.

В настоящее время гидрофосфаты железа(III) выпускаются в виде реактивных солей. Однако их анализ показал, что они не являются стехиометрическими соединениями, а представляют собой сложные смеси, брутто-состав которых отвечает требованиям ТУ.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение условий кристаллизации индивидуальных гидрофосфатов железа(III).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Растворы готовили путем насыщения фосфорной кислоты различной концентрации (5–15 молей) аморфными свежееосажденными гидроксидом или средним фосфатом железа при непрерывном перемешивании и нагревании, после чего их выдерживали при температуре 25 и 70°С до достижения равновесия в системе. Поскольку исследуемые растворы обладают высокой вязкостью, то истинное равновесие устанавливается крайне медленно, поэтому кристаллизацию проводили в течение 2–3 мес. Полученные осадки отделяли от маточного раствора, промывали обезвоженным и дважды перегнанным ацетоном до отсутствия  $\text{P}_2\text{O}_5$  в промывной жидкости, продували осушенным воздухом и анализировали на содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  фотоколориметрически по стандартным методикам.

Рентгенофазовый анализ продуктов осуществляли на дифрактометре ДРОН-05 с отфильтрованным железным излучением при скорости сканирования 2 град/мин. ИК спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-20 в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  с использованием призм из KBr и NaCl. Концентрация вещества в таблетках из KBr составляла 0,1 масс.%. Электронно-микроскопический анализ проводили с помощью микроскопа УЭВМ-100Л по методу углеродных реплик.

Результаты анализа кристаллических фаз, полученных из железозфосфатных растворов при различных условиях, приведены в табл. 1 и 2. Основными варьируемыми параметрами при синтезе фосфатов железа

Условия синтеза, состав и структура фосфатов железа, полученных в системе  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 

Условия синтеза					Состав и структура осадков	
$\text{С. Н. Р. O}_4$ , моли	мольное отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	pH	$t, ^\circ\text{C}$	время, сут.	мольное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$	данные рентгенофазового анализа
15,75	9,00	<-1,00	25	70	1,00 : 3,02 : 6,08	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (A)
13,65	7,61	<-1,00	25	70	1,00 : 3,09 : 6,18	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (A)
11,84	6,06	<-1,00	25	70	1,00 : 3,00 : 10,40	Не идентифицирована
10,15	5,40	-0,81	25	70	1,00 : 2,67 : 8,06	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
9,13	4,65	-0,69	25	70	1,00 : 1,91 : 7,46	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7,25	4,07	-0,42	25	70	1,00 : 1,99 : 8,07	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5,15	4,03	-0,20	25	70	1,00 : 1,81 : 7,12	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3,35	4,08	0,22	25	70	1,00 : 1,05 : 3,78	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфосидерит)
15,75	9,00	<-1,00	70	60	1,00 : 3,05 : 6,06	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B)
13,65	7,61	<-1,00	70	60	1,00 : 2,89 : 6,43	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B)
11,84	6,06	<-1,00	70	60	1,00 : 2,09 : 7,66	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10,15	5,40	-0,78	70	60	1,00 : 1,92 : 6,95	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7,25	4,07	-0,37	70	60	1,00 : 1,06 : 4,52	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфосидерит)
13,59	6,41	<-1,00	100	10	1,00 : 1,97 : 8,12	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10,86	5,04	<-1,00	100	10	1,00 : 0,96 : 4,30	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфосидерит)

Таблица 2

Условия синтеза, состав и структура фосфатов железа, полученных в системе  $\text{FePO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 

Условия синтеза					Состав и структура осадков	
$\text{С. Н. Р. O}_4$ , моли	мольное отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	pH	$t, ^\circ\text{C}$	время, сут.	мольное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$	данные рентгенофазового анализа
15,45	10,58	<-1,00	25	70	1,00 : 3,06 : 6,11	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (A)
12,00	8,56	<-1,00	25	70	1,00 : 3,04 : 10,24	Не идентифицирована
8,83	6,55	-0,78	25	70	1,00 : 1,96 : 7,53	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6,58	4,38	-0,30	25	70	1,00 : 1,91 : 7,28	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3,93	3,91	-0,08	25	70	1,00 : 1,03 : 4,30	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфосидерит)
15,45	10,58	<-1,00	70	60	1,00 : 3,05 : 6,35	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B)
13,94	10,70	<-1,00	70	60	1,00 : 2,96 : 6,65	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B)
12,00	8,56	<-1,00	70	60	1,00 : 2,99 : 10,12	Не идентифицирована
8,83	6,55	-0,74	70	60	1,00 : 1,98 : 7,85	$\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6,58	4,38	-0,25	70	60	1,00 : 1,01 : 4,15	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфосидерит)

были концентрации фосфорной кислоты и температура кристаллизации. Поскольку степень насыщения фосфорной кислоты железосодержащим реагентом возрастает при уменьшении концентрации, то вследствие этого закономерно изменялось и соотношение  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворе. В табл. 1 и 2 приведены составы тех растворов, которые отвечают кристаллизации индивидуальных соединений, идентифицированных с помощью химического и рентгенофазового анализов. В промежуточных областях концентраций наблюдалось образование сложных смесей.

Согласно полученным данным, в концентрированных растворах фосфорной кислоты (выше 13 молей) происходит кристаллизация фосфата железа состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Структура  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  и изоструктурной соли  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  изучена Дивуаром [8], который выделил четыре (A, B, C, D) ромбоэдрических вида кристаллов, отнесенных к гексагональной сингонии. По данным рентгенофазового анализа (табл. 3), в исследуемой системе при  $25^\circ\text{C}$  кристаллизуется дигидрофосфат железа модификации A, а при  $70^\circ\text{C}$  — модификации B. Электронно-микроскопические фотографии, приведенные на рис. 1, показывают, что кристаллы обеих модификаций имеют форму ромбовидных пластинок. Идентичны и ИК спектры данных соединений, представленные на рис. 2. При этом наблюдается расщепление полос валентных колебаний тетраэдра  $\text{PO}_4$  в области  $900\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  и наличие полос деформационных ко-

Рентгенометрические данные для синтезированных фосфатов железа

FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )(HPO <sub>4</sub> )·2,5H <sub>2</sub> O		Fe <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> ·(HPO <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O		Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (A)		Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (B)	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
7,18	7	8,56	10	8,86	100	11,78	43	8,86	84	8,93	64
6,51	28	7,95	15	7,56	7	8,86	100	7,70	5	7,76	48
4,91	44	7,25	100	6,90	21	7,67	8	6,13	100	4,11	8
4,69	61	5,82	53	5,79	10	4,92	10	4,71	17	3,97	15
4,55	15	4,62	63	4,55	14	4,40	6	4,25	9	3,75	25
4,37	100	4,07	10	4,41	11	3,88	38	4,04	8	3,56	32
4,10	16	3,60	16	4,20	10	3,77	34	3,64	49	3,39	100
3,60	36	3,25	50	3,83	11	3,75	31	3,74	5	3,50	48
3,34	10	3,11	100	3,74	14	3,38	8	3,36	12	3,34	65
2,79	83	2,97	16	3,30	15	3,25	6	3,06	80	3,27	20
2,56	26	2,84	38	3,24	33	3,08	13	2,93	38	3,02	5
2,34	9	2,62	20	3,10	34	3,03	23	2,34	5	2,96	60
2,26	7	2,44	10	3,01	27	2,95	15	2,32	7	2,86	12
2,12	10	2,30	9	2,96	23	2,84	5	2,03	34	2,79	20
2,01	16	2,06	16	2,94	19	2,67	7	1,73	5	2,41	12
1,81	7	1,88	11	2,83	14	2,59	5	1,57	5	2,31	15
1,77	10	1,73	20	2,80	10	2,38	5	1,55	5		
1,71	9	1,62	13	2,75	7			1,52	4		
1,67	7	1,60	9	2,40	7			1,43	7		
1,53	7	1,53	10	2,05	7			1,34	6		

лебаний групп POH при 1260 и 2360 см<sup>-1</sup>, что указывает на низкую тетраэдрическую симметрию гидрофосфатных анионов. В области колебаний молекул воды проявляется слабое диффузное поглощение.

Снижение концентрации фосфорной кислоты до значений 11–13 молей приводит к кристаллизации фосфата железа состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10H<sub>2</sub>O или Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. О синтезе этого соединения известно в литературе [1, 3], но рентгенометрические данные для него отсутствуют. Согласно рентгенофазовому анализу (табл. 3), существует структурное подобие кристаллогидрата Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и описанного выше дигидрофосфата Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, хотя при этом наблюдается небольшое смещение ряда рефлексов и перераспределение их интенсивности. Подобие проявляется и в форме кристаллов указанных соединений (рис. 1). В то же время ИК спектр Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (рис. 2) более сложен и свидетельствует об увеличении степени искажения фосфатных тетраэдров и участии молекул воды в сильных водородных связях.

При концентрации фосфорной кислоты 10 молей и 25° С выделена фаза состава 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·24H<sub>2</sub>O (табл. 1, 2). Противоречивость имеющихся в литературе рентгенометрических данных для гидрофосфатов железа затруднила однозначную идентификацию полученного соединения. Набор межплоскостных расстояний для фосфата 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·24H<sub>2</sub>O (табл. 3) оказался наиболее близким к аналогичным данным для изоструктурных солей (Fe, Al)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Na, K, NH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>O)(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·3–4H<sub>2</sub>O [9]. ИК спектры этих солей, приведенные в работе [10], также близки к ИК спектру синтезированного фосфата (рис. 2). Полученные данные позволили описать его состав формулой Fe<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(HPO<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O. Согласно электронно-микроскопическому анализу (рис. 1), кристаллы данного соединения не имеют определенной формы.

При концентрации кислоты 5–9 молей (25° С) и 9–12 молей (70° С) получен фосфат железа состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·8H<sub>2</sub>O. Рентгенограмма этого фосфата (табл. 3) близка к рентгенограмме изоструктурных соединений (Fe, Al)<sub>3</sub>(K, NH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>O)N<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·6–7H<sub>2</sub>O, обладающих гексагональной структурой, а также соли AlH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O [8, 9], но не совпадают с рентгенограммой для FeH<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, описанной в работе [4]. ИК спектр фосфата Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·8H<sub>2</sub>O также аналогичен спектрам соединений состава Fe<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>, K)N<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O [10]. При этом по сравнению со спектрами описанных выше фосфатов железа наблюдается упрощение спектра в области валентных колебаний тетраэдра PO<sub>4</sub>, свидетельствующее о по-



Рис. 1. Микрофотографии фосфатов железа. 1 – фосфосидерит  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ( $\times 12\,500$ ), 2 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 12\,500$ ), 3 –  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 14\,500$ ), 4 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 7\,000$ ), 5 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (A,  $\times 4\,500$ ), 6 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (B,  $\times 7\,000$ )

вышней симметрии ортофосфатных анионов в данном соединении, а также увеличение интенсивности поглощения молекул воды. Как видно из рис. 1, кристаллы соли  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  имеют форму искаженных шестигранных пластинок. На основании полученных данных и факта изоструктурности гидрофосфатов железа и алюминия это соединение следует считать смешанным фосфатом  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Уменьшение концентрации фосфорной кислоты ведет к кристаллизации моноклинной модификации среднего фосфата  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (фосфосидерит). Интервал концентраций  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в котором начинается образование средней соли, зависит от температуры процесса, так как повышение температуры снижает ее растворимость и расширяет область образования [11]. Как видно из табл. 1 и 2, при  $25^\circ\text{C}$  этот интервал составляет 3–4 молей при  $70^\circ\text{C}$  – 7–8 молей, а при  $100^\circ\text{C}$  – 10–11 молей. В то же время область кристаллизации гидрофосфатов железа сужается и сдвигается в сторону более высоких концентраций, что может свидетельствовать о повышении их растворимости с ростом температуры.

Сравнение состава кристаллических фаз, образующихся в системах  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FePO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , показало, что природа железосодержащего реагента практически не влияет на фазовый состав осадков, а определяющую роль при кристаллизации индивидуальных гидрофосфатов играют концентрация фосфорной кислоты и температура.

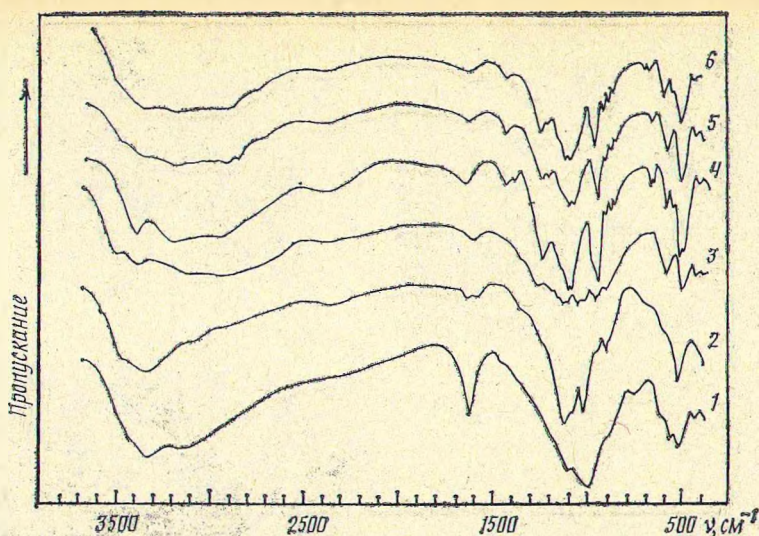


Рис. 2. ИК спектры фосфатов железа. 1 – фосфосидерит  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot (\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (A), 6 –  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (B)

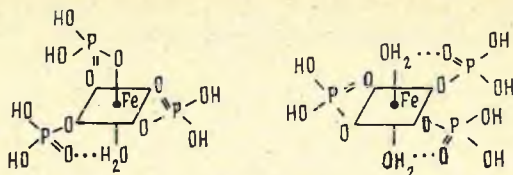
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [12–17], что такие факторы, как концентрация, температура, рН, оказывают существенное влияние на процессы диссоциации фосфорной кислоты в водных растворах и ее комплексообразования с ионами железа(III). Можно полагать, что состав и структура кристаллизующихся фаз определяются состоянием комплексов в растворе.

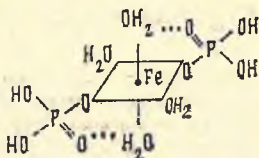
По данным [12, 13], в растворах фосфорной кислоты в зависимости от концентрации образуются как мономерные анионы ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) и недиссоциированные молекулы, так и различные димерные формы ( $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$ ). При концентрации фосфорной кислоты выше 10 молей она практически полностью присутствует в растворе в виде димерных молекул и анионов. Согласно [14], взаимодействие ортофосфатных димеров с ионами железа(III) происходит путем отрыва иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и комплексообразования с мономерными ионами. Известно также [3], что в высококонцентрированных растворах (выше 13 молей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) фосфатные лиганды полностью вытесняют аквагруппы из ближайшего окружения иона железа(III) и образуют комплексы с тремя фосфатными лигандами, например  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^0$  или  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3^{3-}$ . Можно полагать, что именно такие комплексные формы являются структурными единицами при кристаллизации осадка состава  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

Хорошо изучены и области преобладания аквафосфатных комплексов с одним фосфатным лигандом: в разбавленных растворах наиболее устойчивы комплексы  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  и  $\text{FeHPO}_4^+$  [15–17]. Как показали полученные экспериментальные данные (табл. 1 и 2), в таких растворах происходит кристаллизация среднего фосфата железа  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В широком интервале концентраций фосфорной кислоты между областями существования монофосфатных аквакомплексов железа(III) и безводных трифосфатных комплексов образуются смешанные формы промежуточного состава, которые представляют собой продукты последовательного замещения молекул воды в координационной сфере железа(III) ионами  $\text{HPO}_4^{2-}$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Формированию разнолигандных комплексов способствует близость параметров электронной структуры гидрофосфатных ионов и молекул воды, что обусловлено тетраэдрической направленностью  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов фосфора и кислорода в лигандах [18].

В концентрированных растворах фосфорной кислоты образуются комплексы, содержащие одну или две молекулы воды в координационной сфере железа(III), в которых группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  могут быть связаны моно- и бидентатно [19]:



В этих условиях, согласно данным табл. 1 и 2, кристаллизация протекает с образованием кристаллогидрата  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Уменьшение концентрации растворов приводит к дальнейшему вытеснению фосфатных лигандов и образованию, в частности комплекса  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ :



Можно предположить, что появление таких комплексов в растворе обуславливает кристаллизацию смешанной соли  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а в более разбавленных растворах —  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из табл. 1 и 2, кристаллизация индивидуального гидрофосфата состава  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не наблюдается. Для построения кристаллической решетки такого фосфата в растворе должны присутствовать комплексы  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$ . Однако, по данным [17], при концентрации фосфорной кислоты 5–10 молей и  $\text{pH} < 0$  содержание этих комплексов в растворе гораздо ниже по сравнению с дигидрофосфатными формами  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ , которые при отрыве протона и образуют смешанные комплексы.

Такие представления о взаимосвязи процессов комплексобразования и кристаллизации позволяют объяснить и влияние температуры на состав фосфатов железа. Согласно [14], рост температуры вызывает уменьшение содержания фосфатных димеров и увеличение степени диссоциации кислоты и ионизации воды. Это приводит к повышению концентрации мономерных форм и росту содержания комплексов  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  и  $\text{FeHPO}_4^+$ , обуславливающих кристаллизацию при  $70^\circ\text{C}$  среднего фосфата железа в тех же растворах, в которых при  $25^\circ\text{C}$  наблюдалось образование гидрофосфатов. Для достижения при повышении температуры того же содержания димерных фосфатных форм, что и при  $25^\circ\text{C}$ , необходимо увеличение концентрации раствора и его кислотности, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Высказанные предположения о взаимосвязи между составами фосфатных комплексов железа(III) и образующихся осадков подтверждены исследованиями состояния ионов в железофосфатных растворах.

#### Литература

1. Carter S. R., Hartshorne N. H. // J. Chem. Soc. 1923. V. 123. № 2. P. 2223.
2. Бруцкис Е. В. // Тр. НИУИФ. 1937. Вып. 137. С. 110.
3. Jameson R. F., Salmon J. E. // J. Chem. Soc. 1954. P. 28.
4. Набиев М. Н., Касимова М. А. // Узб. хим. журн. 1963. № 6. С. 9.
5. Синтезы неорганических соединений. М.: Мир, 1967. Т. 2. 352 с.
6. Kobayashi E. // Repts. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo. 1971. V. 66. № 9. P. 326.
7. Mitsuoto T., Chinuyo O., Tsuneo M. // Nippon Kagaku Kaishi. J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. Soc. 1980. № 2. P. 176.
8. d'Yvoire F. // Bull. Soc. Chim. France. 1961. № 12. P. 2277.
9. ASTM X-Ray Powder Data File Philadelphia.
10. Arledge E. Z., Farmer V. C., Mitchell B. D. // J. Appl. Chem. 1963. V. 13. № 1. P. 17.
11. Тапалаев И. В., Чудинова Н. Н. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 10. С. 2285.
12. Elmore K. L., Hatfield J. D., Dunn R. L. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 10. P. 3520.
13. Ивакин А. А., Воронова Э. М. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 4. С. 885.
14. Филагова Л. Н. и др. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 1. С. 179.
15. Филагова Л. Н. // Тр. ИРЕА. 1974. Вып. 36. С. 164.
16. Galal-Gorchev H., Stumm W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 567.
17. Lahiri S. C. // J. Indian Chem. Soc. 1965. V. 42. № 10. P. 715.
18. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
19. Филагова Л. Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по фосфатам. Алма-Ата, 1984. Т. 2. С. 408.