

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСО- И ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III)

М.П. Чернов, В.В. Молчанов, И.С. Мартыненко, Н.О. Шелковенко, М.А. Чайка, А.В. Таупьева

*Были получены гидроксо и гидроксокарбонатные соединения железа, в частности наноразмерный  $\alpha$ -FeOOH и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что подтверждается данными химического, термогравиметрического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа.*

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа (III)  $\alpha$ -модификации (гематит) ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) широко применяют в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, пигментов и катализаторов. Наиболее строгие требования к  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предъявляются при использовании его в качестве катализатора или компонента для приготовления катализаторов различных химико-технологических процессов, к ним относятся величина поверхности, размеры частиц, структура, текстура поверхности и в особенности наличие дефектов кристаллической решетки, их вид и концентрация, и многое другое.

Из литературных данных известно, что наибольшая дефектность и поверхность оксидов достигается при термическом разложении (ТР) карбонатных и гидроксокарбонатных соединений металлов [1]. Однако получение  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из гидроксокарбонатных соединений железа (II) связано с трудностями, заключающимися в том, что при их окислительном гидролизе, в начале образуются различные оксо- и гидроксо соединения железа – гетит ( $\alpha$ -FeOOH), магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\alpha$ -FeOOH и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> переходят в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных температурах, в частности переход Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляется через образование маггемита, имеющего переход в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре около 510 °С. Вследствие вышесказанного при ТР продуктов окислительного гидролиза гидроксокарбонатных соединений железа (II) происходит спекание, что отрицательно сказывается на дефектности и текстурных характеристиках образующегося  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Вследствие высокой склонности к гидролизу и особенностей химии, трехвалентное железо не способно образовывать устойчивого карбоната, однако, способно к образованию гидроксокарбонатных комплексов в насыщенных карбонат-бикарбонатных растворах [2,3,4]. Но согласно процитированным источникам, полученные гидроксокарбонатные комплексы железа (III) являются очень

гигроскопичными и неустойчивы, при комнатной температуре и невысокой влажности очень быстро разрушаются. Так же неперспективность получения  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из солей трехвалентного железа связана с их высокой стоимостью по сравнению с солями двухвалентного железа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали семи-водный сульфат железа (II), моногидрат карбоната аммония, бикарбонат аммония и дистиллированная вода.

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM в атмосфере воздуха, в интервале температур от 20 °С до 800 °С, со скоростью нагрева 20 °С/мин. ИК-спектры образцов были сняты в матрице бромида калия на аппарате ИКС-40, с обработкой результатов на компьютере. Определен фазовый состав и размер частиц продуктов методом РФА на аппарате HZG-4с, в области углов от 10 до 80 градусов по 2 $\theta$  с полной записью и обработкой данных на компьютере.

### Синтез наноразмерного $\alpha$ -FeOOH

В раствор FeSO<sub>4</sub> при непрерывном перемешивании вливали насыщенный раствор бикарбоната аммония, до полного осаждения FeCO<sub>3</sub>. Температура поддерживалась при 50 °С на протяжении всего осаждения. Далее осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах сульфат ионов. Осадок репульпировали дистиллированной водой с температурой 50 °С и пульпу переносили в реактор, представляющий собой двухгорловую круглодонную колбу снабженную обратным холодильником, мешалкой и барботажным устройством. Температура в колбе поддерживалась постоянной – 50 °С. Окончание окисления контролировали взятием пробы на отсутствие ионов Fe<sup>2+</sup> в растворе и твердой фазе. По окончании окисления осадок от-

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСО- И ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III)

фильтровали и сушили в вакуум-сушильном шкафу над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Продукт представлял собой рассыпчатый очень тонкий порошок желто-оранжевого цвета, хорошо растворяющийся при небольшом нагревании в разбавленной 1:1 соляной кислоте, с образованием прозрачного раствора.

### Синтез $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

В раствор  $\text{FeSO}_4$  при непрерывном перемешивании вливали насыщенный раствор карбоната аммония, до полного осаждения  $\text{FeCO}_3$ . Температура поддерживалась при  $20^\circ\text{C}$  на протяжении всего осаждения. Далее осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах сульфат ионов. Осадок репульпировали насыщенным раствором карбоната аммония с температурой  $20^\circ\text{C}$  и пульпу переносили в реактор, представляющий собой двухгорловую круглодонную колбу снабженную обратным холодильником, мешалкой и барботажным устройством. Температура в колбе поддерживалась постоянной –  $20^\circ\text{C}$ . Окончание окисления контролировали взятием пробы на отсутствие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе и твердой фазе. По окончании окисления осадок отфильтровали и сушили в вакуум-сушильном шкафу над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Продукт – мелкодисперсный порошок светло-зеленого цвета, хорошо растворяющийся даже в разбавленных азотной и соляной кислотах, с бурным выделением углекислого газа и образованием прозрачного раствора.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов нами были получены наноразмерный  $\alpha\text{-FeOOH}$  с ОКР 20 нм, и устойчивая комплексная гидроксокарбонатная соль трехвалентного железа –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Состав полученных продуктов подтвержден химическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Для  $\alpha\text{-FeOOH}$  потеря веса при ТР составляет 10.08 %, что очень близко со значением теоретически рассчитанной – 10.11 %. Полученное соединение имеет желто-оранжевый цвет, хорошо растворяется в соляной кислоте (разбавленной 1:1) при небольшом нагревании, не содержит двухвалентного железа и полностью переходит в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур от  $350^\circ\text{C}$  до  $375^\circ\text{C}$ .

Для  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  потеря веса при ТР составляет 55.20 %, что очень близко со значением теоретически рассчитанной – 54.80 %. Данные по химическому составу приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Состав	Данные анализа, %	Теоретически рассчитано, %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	44.80	45.20
$\text{NH}_3$	9.69	9.60
$\text{CO}_2$	25.65	24.84
$\text{H}_2\text{O}$	19.64	20.34

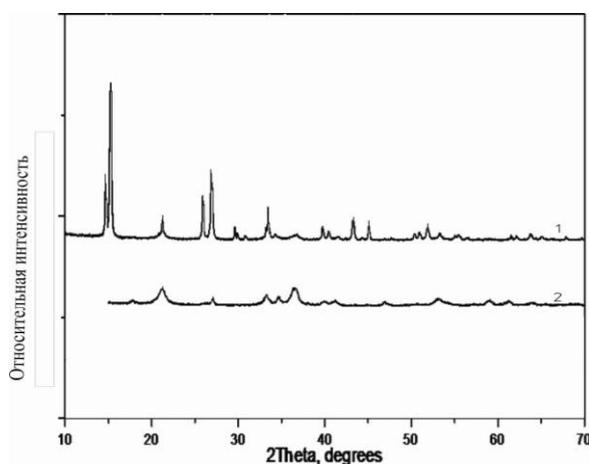


Рисунок 1. Рентгенограммы полученных продуктов: 1 –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\alpha\text{-FeOOH}$

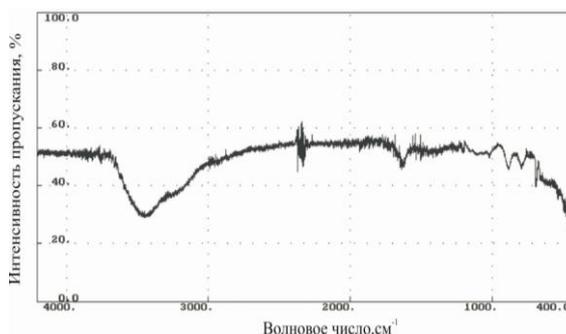


Рисунок 2. ИК-спектр  $\alpha\text{-FeOOH}$

Полученное соединение имеет светло-зеленый цвет, растворяется без остатка в разбавленной (0,1 М) соляной кислоте с выделением углекислого газа, вполне устойчиво при комнатной температуре.

Результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов полученных соединений приведены на рисунках 1, 2 и 3.

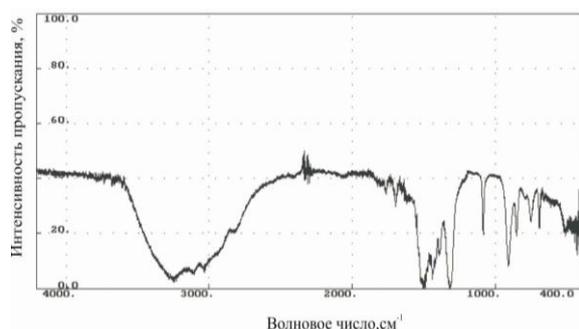


Рисунок 3. ИК-спектр  $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов были получены: наноразмерный  $\alpha\text{-FeOOH}$  с ОКР 20 нм и устойчивая гидрокарбонатная соль железа (III) – гидрат тетрагидроксодикарбонатодиферрат аммония. Полученная комплексная соль является перспективным прекурсором получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с высокой дефектностью, поскольку имеет невысокую температуру перехода в гематит, при чем при ее ТР не наблюдается образования других фаз кроме как  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Предложенные методы синтеза выше описанных соединений являются вполне технологичными, поскольку не требуют дорогостоящего сырья (предложенные для синтеза реагенты по сути являются побочными про-

дуктами производств) и сложного оборудования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.
2. V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helv. Chim. Acta. – 1969. – Vol. 52, Fasc. 2 – № 57. – p. 501-515.
3. V. Dvořák, W. Feitknecht// Helv. Chim. Acta. – 1969. – Vol. 52. –p. 515-522.
4. W. Feitknecht, W. Michaelis// Helv. Chim. Acta. – 1962. – Vol. 45. – p. 212-224.
5. Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А., и др. // Кинетика и катализ. – 1969. – Т.10. –с. 377-385.
6. A.K. Sengupta, A.K. Nandi // Z. anorg. allg. Chem. – 1974. – Vol. 403. – p. 327 – 336.
7. Накамото К., ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: «Мир», 1991. – 343 с.
8. Вассерман И.М., Химическое осаждение из растворов. М.: Химия, 1980. – 205 с.
9. Л.С. Ещенко, В.А. Салоников // ЖПХ. – 2004. – Т 77. – с. 1416 – 1420.
10. В.В. Попов, А.В. Горбунов // Неорганические материалы. – 2006. – Т 42. – с. 849 – 857.
11. М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // ЖПХ. – 2005. – Т 78. – с. 41 – 44.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) В КАРБОНАТ-БИКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

М. П. Чернов, И. С. Мартыненко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева

*Методом потенциометрического титрования были исследованы процессы осаждения в системах  $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , а также процесс окисления кислородом воздуха продуктов осаждения указанных систем. Сделаны предположения о структуре комплексного иона, образующегося при окислении продуктов систем в насыщенных карбонат-бикарбонатных растворах. Получены комплексные соединения железа (III), содержащие карбонатные лиганды. Определены оптимальные условия образования комплексных гидрокарбонатных соединений.*

### ВВЕДЕНИЕ

При осаждении из растворов солей металлов, в частности железа (II), различными осадителями, такими как гидроксиды, карбонаты и бикарбонаты щелочных металлов и аммония, в осадок переходят различные основные соли, что оказывает сильное влияние

на структуру и свойства получаемых из них соединений, например оксидов металлов [1].

Часто механизм осаждения из растворов солей железа (II) карбонатами и бикарбонатами щелочных металлов и аммония представляют упрощенно, предполагая, что в результате реакции образуется средний карбонат железа (II) ( $\text{FeCO}_3$ ). Однако вследствие способности к гидролизу карбонат-иона в