

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

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

растворе осадителя присутствуют не только карбонат-ионы, но и бикарбонат-ионы и ионы  $\text{OH}^-$ . Это может приводить к образованию как  $\text{FeCO}_3$ , так и гидроксида железа (II) ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), а также основного карбоната железа. Но это справедливо лишь при полном отсутствии кислорода как в растворе, так и в атмосфере, сообщаемой с раствором, что трудоемко обеспечивать и контролировать даже в лабораторных условиях, не говоря уж о производственных. В присутствии кислорода происходит окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе и связанных в виде осадка, что намного усложняет всю систему.

Учитывая все вышесказанное, нельзя также упускать из виду и взаимодействие компонентов сложного осадка между собой с образованием новых соединений или твердых растворов замещения, внедрения и вычитания, а также взаимодействие с водой – реакция гидролиза [1].

Так при осаждении карбонатами и бикарбонатами щелочных металлов и аммония из растворов солей железа (II) в присутствии кислорода выпадают в осадок соединения типа "green rust 1" (GR1), где 1 – указывает на карбонатный ион в структуре этих соединений [2]. GR – соединения принадлежат к виду слоистых двойных гидроокисей (СДГ) и удовлетворяют общей химической формуле  $[\text{Fe}(\text{II})_{(1-x)}\text{Fe}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[(x/n)\text{A}^{n-}m\text{H}_2\text{O}]^x$ , где  $\text{A}^{n-}$  – интеркалированный анион, в случае GR1 – карбонат ион, а  $x$  – мольная доля трехвалентного железа ( $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}_{\text{общ}}$ ) [3].

Однако общего мнения о процессах, протекающих в системах железо (II) – железо (III) – карбонат-бикарбонатных растворов нет. Это объясняется многими факторами, осложняющими протекающие в системе процессы.

Была сделана попытка понять закономерности, имеющие место при осаждении и окислении соединений железа (II) в карбонат-бикарбонатных растворах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали следующие реактивы:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , дистиллированная вода.

Исследования проводили путем прямого и обратного потенциометрического титрования растворов  $\text{FeSO}_4$  растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Растворы готовили с концентрациями 0.1 Н. Результаты приведены на рисунках 1, 2. Окисление полученных осадков проводилось в насыщенных растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . В ходе окисления осуществлялось измерение pH раствора над осадком, результаты приведены на рисунке 3. Измерения pH производили на иономере ЭВ-

74 с использованием стеклянного (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряного (ЭВЛ-1МЗ) электродов. Температуру поддерживали по средствам жидкостного термостата, в который погружался реакционный сосуд.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе кривых потенциометрического титрования, приведенных на рисунках 1 и 2, обращает на себя внимание тот факт, что для прямого титрования (кривые 1 на рисунках 1 и 2) изменение pH происходит вначале резко, а затем, достигая значения pH близко к 7, не наблюдается значительного роста pH. Напротив, для кривых обратного титрования (кривые 2 на рисунках 1 и 2) наблюдается плавное снижение pH в ходе титрования. Производя расчеты и принимая во внимание характер кривых, данным методом не было выявлено образования ни  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ни основных солей, в частности основного карбоната железа (II), при прямом титровании растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Однако при обратном титровании наблюдается образование  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  совместно с  $\text{FeCO}_3$ . Особенно явно это выражено при осаждении карбоната аммония сульфатом железа (II) (кривая 2 на рисунке 1).

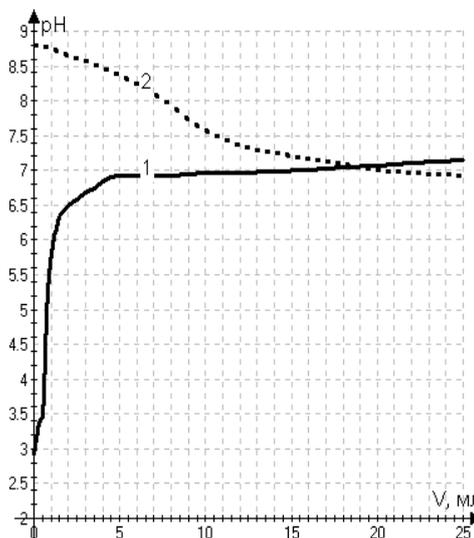


Рисунок 1. Кривые потенциометрического титрования: 1 – раствора  $\text{FeSO}_4$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 2 – раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  раствором  $\text{FeSO}_4$

Основываясь на данных потенциометрического титрования, нами было сделано предположение, что в ходе осаждения, даже разбавленным карбонат-бикарбонатными растворами, образуется основной карбонат железа (II), который взаимодействует с растворенным кислородом, образуя гидрокси-

карбонатные соединения переменного состава типа GR1. Как известно из литературы растворимость карбоната железа (II) и GR1 в насыщенных растворах углеаммонийных солей значительно возрастает [2, 4], вследствие чего скорость окисления таких систем значительно повышается.

В интервале pH от 5 до 12.5 наиболее вероятной формой существования трехвалентного железа в растворе является гидратированный ион  $[(H_2O)_4Fe(OH)_2]^+$  [5], однако, этот ион сильно склонен к реакции оляции и очень быстро превращается в биядерный ион по следующей схеме [6]:

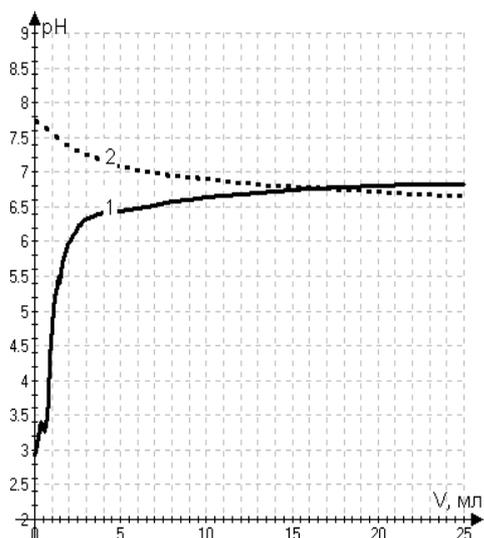
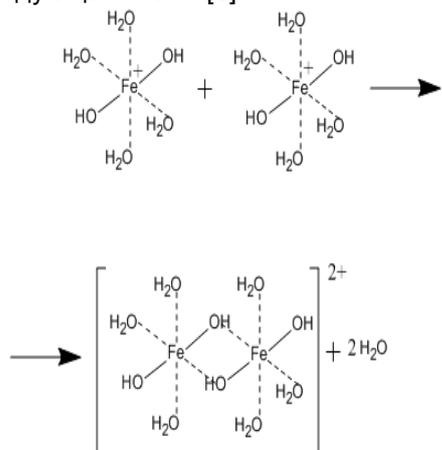


Рисунок 2. Кривые потенциметрического титрования: 1 – раствора  $FeSO_4$  раствором  $NH_4HCO_3$ , 2 – раствора  $NH_4HCO_3$  раствором  $FeSO_4$

В ходе окисления основного карбоната железа в насыщенных по отношению к карбонат и бикарбонат-ионам растворах (рисунок 3) наблюдается рост pH раствора над осадком. Это можно объяснить образованием карбонатного комплекса железа (III) [7 – 12], что не характерно для окисления соей двух-

валентного железа в разбавленных карбонат-бикарбонатных растворах, в этих условиях, напротив, наблюдается снижение pH, поскольку происходит образование гидроксо-соединений железа (III) [2, 13].

Как предполагается нами, механизм образования карбонатных комплексов заключается в замещении молекул воды в оловом комплексе на карбонат ионы по следующей предложенной нами схеме:

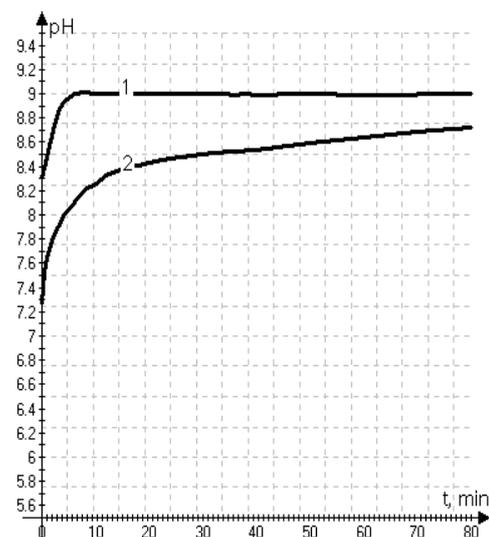
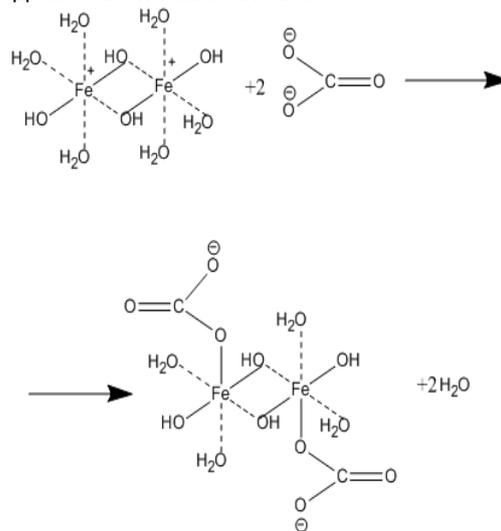


Рисунок 3. Изменение pH в ходе окисления карбоната железа: 1 – в насыщенном растворе  $(NH_4)_2CO_3$ , 2 – в насыщенном растворе  $NH_4HCO_3$

Предполагаемая структура комплексного аниона бала нами предложена исходя из анализа данных полученных ИК-спектров продуктов окисления основного карбоната железа (II) в насыщенных карбонат-бикарбонатных растворах. ИК-спектр образца окисленного в карбонате аммония приведен на рисунке 4, спектр для образца окисленного в бикарбонате аммония отличается лишь ин-

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

тенсивностью, положение и характер полос поглощения остается идентичным.

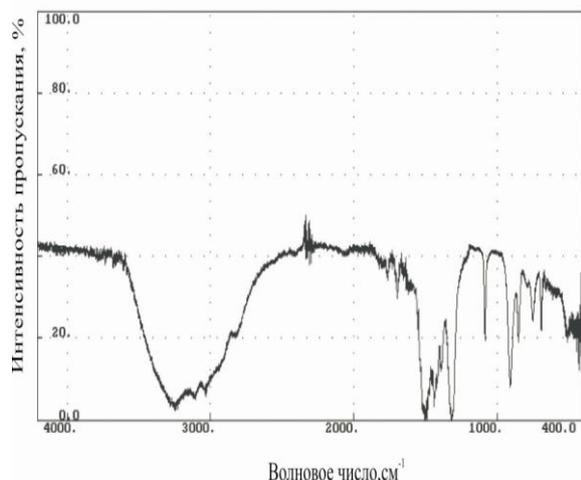


Рисунок 4. ИК-спектр продукта окисления основного карбоната железа (II) в насыщенном растворе карбоната аммония

При анализе ИК-спектра снятого для продукта окисления основного карбоната железа (II) в насыщенном растворе карбоната аммония было подтверждено наличие карбонатных лигандов, ОН групп с различной координацией, молекул воды и ионов аммония. Так сильная полоса при  $1087\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена мостиковой группе ОН между двумя атомами железа и карбонатной группе, очень сильная полоса при  $3359\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям молекул воды и ОН групп, сильную полосу при  $909\text{ см}^{-1}$  можно отнести к группе ОН. Очень сильная полоса при  $1505\text{ см}^{-1}$ , а также сильные полосы при  $853$  и  $695\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям карбонатной группы. Сильную полосу при  $1455\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связей иона аммония, а также упомянутую выше очень сильную и широкую (вследствие наложения колебаний молекул воды и связей N – H) полосу с максимумом поглощения при  $3359\text{ см}^{-1}$  [14].

### ВЫВОДЫ

При изучении осаждения и окисления соединений железа (II) системах  $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  методом потенциометрического титрования было установлено, что в результате осаждения образуется основной карбонат железа, при окислении которого в насыщенных карбонат-бикарбонатных растворах образуются комплексные гидрокарбонатные соединения железа (III). На основании данных ИК-

спектроскопии предложена предполагаемая структура комплексного иона.

Определено, что комплексообразование способно протекать лишь в насыщенных карбонат-бикарбонатных растворах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассерман И.М., Химическое осаждение из растворов. М.: Химия, 1980. – 205 с.
2. R. M. Taylor, R. M. McKenzie // Clays and clay minerals. – 1980. – Vol. 28. – № 3. – p. 179 – 187.
3. M. Mullet, V. Khare, C. Ruby // Surf. Interface Anal. – 2008. – № 40. – p. 323 – 328.
4. Крешков А.П., Мочалов К.Н., Михайленко Ю. Я. и др., Безсерводородные методы качественного полумикроанализа. М.: Высш. шк., 1979. – 272 с.
5. Справочник химика: в 6 т. Т.3. – Л.: Химия, 1964. – 1005 с.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. – 678 с.
7. Зайцев Л. М. // ЖНХ. – 1956. – Т. 1, № 10 – с. 2425 – 2427.
8. Звягинцев О.Е., Лопатто Ю.С. // ЖНХ. – 1962 – Т. 7. – с. 1272 – 1276.
9. V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helv. Chim. Acta. – 1969. – Vol. 52, Fasc. 2 – № 57. – p. 501 – 515.
10. V. Dvořák, W. Feitknecht // Helv. Chim. Acta. – 1969. – Vol. 52, Fasc. 2 – № 57. – p. 515 – 522.
11. V. Dvořák, W. Feitknecht // Helv. Chim. Acta. – 1969. – Vol. 52, Fasc. 2 – № 57. – p. 522 – 527.
12. A.K. Sengupta, A.K. Nandi // Z. anorg. allg. Chem. – 1974. – Vol. 403, №1. – p. 327 – 336.
13. W. Feitknecht, W. Michaelis // Helv. Chim. Acta. – 1962. – Vol. 45. – p. 212 – 224.
14. Накамото К., ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: «Мир», 1991. – 343 с.
15. Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А., и др. // Кинетика и катализ. – 1969. – Т.10, №2. –с. 377–385.
16. Л.С. Ещенко, В.А. Салонилов // ЖПХ. – 2004. – Т 77. – с. 1416 – 1420.
17. В.В. Попов, А.В. Горбунов // Неорганические материалы. – 2006. – Т 42. – с. 849 – 857.
18. Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева, Г. Ю. Юрков, и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т 42. – с. 318 – 324.
19. М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // ЖПХ. – 2005. – Т 78, № 1. – с. 41 – 44.
20. Е.А. Валуйская, В.И. Максин // Химия и технология воды. – 1989. – Т 11. – с. 12 – 20.