

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) В НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНАТ-ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

И.С. Мартыненко, М.П. Чернов, В.В. Молчанов

Были изучены кинетические закономерности окисления карбоната железа (II) в насыщенных карбонат-гидрокарбонатных растворах. На основании изученных закономерностей предложен предположительный механизм образования гидроксокарбонатных комплексов железа (III).

Ключевые слова: карбонат-гидрокарбонатные растворы, окисление, гидроксокарбонат железа (III)

ВВЕДЕНИЕ

Система $Fe^{2+}_{(ТВ)} - HCO_3^-(CO_3^{2-}) - O_x$ (где O_x – окислитель) очень сложна для изучения, поскольку для этого необходимо принимать во внимание большое количество факторов, таких как, pH раствора в котором происходит реакция, состав твердой фазы, вид окислителя, температура, диффузионные характеристики среды и многое другое.

До недавнего времени считалось невозможным само существование карбонатных соединений железа (III), предполагалось, что в результате гидролитических реакций образуется только гидроксид железа $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ [1]. Однако, карбонатные соединения железа (III) могут существовать в виде комплексных соединений [2-5].

Ранее нами было показано, что путем медленного окисления суспензии карбоната железа (II) кислородом воздуха, в насыщенных карбонат-гидрокарбонатных растворах, было получено комплексного соединения трехвалентного железа: $(NH_4)_2[Fe_2(OH)_4(CO_3)_2] \cdot H_2O$ [6]. Это соединение является перспективным прекурсором получения наноструктурированного оксида железа (III) α -модификации, который обладает рядом уникальных характеристик по сравнению с α - Fe_2O_3 , полученного обычными способами.

По этим причинам важно знать закономерности протекающие в системе $Fe^{2+}_{(ТВ)} - HCO_3^-(CO_3^{2-}) - O_x$, чтобы иметь возможность контролировать синтез основных карбонатных комплексных соединений железа (III) и тем самым оптимизировать процесс (расход реагентов, возможность ускорения основной реакции и исключения побочных, таких как гидролиз).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали: $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$, NH_4HCO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, дистиллированная вода.

Эксперимент был построен по следующей схеме: 1) готовились растворы исходных веществ ($FeSO_4$, соли Мора – $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, карбоната и гидрокарбоната аммония); 2) проводили осаждение и образованием осадков карбоната железа (II) и основного карбоната железа (II), по методике описанной в [7]; 3) полученные осадки отмывались от мешающих ионов декантацией; 4) далее осадки переносили в реактор, в котором находился насыщенный раствор карбоната аммония (гидрокарбоната аммония) и подвергались окислению воздухом или надсернистым аммонием, при постоянном перемешивании и температуре. В ходе окисления производился отбор проб для определения содержания двух- и трехвалентного железа.

Измерения pH производили на иономере ЭВ-74 с использованием стеклянного (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряного (ЭВЛ-1М3) электродов. Температура поддерживалась по средствам жидкостного термостата, в который погружался реакционный сосуд.

Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в реакционной смеси определяли комплексонометрически с трилоном Б.

Фазовый состав продуктов определяли методом РФА на аппарате HZG-4с, в области углов от 10 до 80 градусов по 2θ с полной записью и обработкой данных на компьютере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При изучении процесса окисления системы $Fe^{2+}_{(ТВ)} - CO_3^{2-} - O_{2(возд)}$ было замечено, что вначале суспензия имела грязно-

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) В НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНАТ-ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

коричневый цвет, но по истечению определенного периода времени цвет ее становился сине-зеленым и не менялся до конца окисления. В случае $Fe^{2+}_{(ТВ)} - HCO_3^- - O_{2(возд)}$ начальный этап аналогичен карбонатной системе, однако в последствии цвет суспензии становился коричнево-зеленым.

При остановке окисления на начальном этапе, было обнаружено, что системы можно разделить на две составляющие: раствор карминово-красного цвета и осадок светло-зеленого цвета. Если останавливать окисление по истечению начального этапа, то для карбонатной системы было замечено, что раствор становится прозрачным и не содержит ни Fe^{2+} ни Fe^{3+} .

При анализе раствора, образующегося на первых этапах окисления, было обнаружено, что он содержит только трехвалентное железо, при его исследовании с помощью электронной спектроскопии были обнаружены две полосы поглощения – 462 нм и 235 нм. Полоса при 462 нм отвечает хромофору FeO_4 [8]. Эта полоса встречается в более ранних исследованиях посвященных карбонатным комплексам железа (III) [9]. Для полосы 235 нм нами не было найдено данных ни в справочной литературе по спектроскопии, ни в исследованиях посвященных карбонатным соединениям железа (III), поэтому пока мы не можем ничего утверждать по поводу этой полосы поглощения. При анализе осадка было обнаружено присутствие как двухвалентного, так и трехвалентного железа в нем.

При исследовании кинетических закономерностей протекания процесса окисления Fe^{2+} , на кинетической кривой для системы $Fe^{2+}_{(ТВ)} - CO_3^{2-} - O_{2(возд)}$ было выявлено плато в диапазоне $x = 0.33$ ($x = n(Fe^{3+})/n(Fe_{общ})$, где n - количество вещества, моль), и временном интервале от 5 до 10 минут (кривая 1 на рисунке 1).

Система $Fe^{2+}_{(ТВ)} - HCO_3^- - O_{2(возд)}$ по кинетическим параметрам не похожа на карбонатную, поскольку кривая зависимости $x = f(t)$ имеет монотонный рост кривой без выраженных плато (кривая 2 на рисунке 1).

Так же карбонатная и гидрокарбонатная системы отличаются рН среды, что видно на рисунке 2.

Различие карбонатной и гидрокарбонатной системами, так же заключается и во времени, за которое достигается полное окисление двухвалентного железа в трехвалентное.

Наличие плато на кинетической кривой, для карбонатной системы, можно объяснить образованием, так называемого гидроксокарбоната железа (II,III), который в зарубежной

литературу называют green rust ($GR1(CO_3^{2-})$) [10].

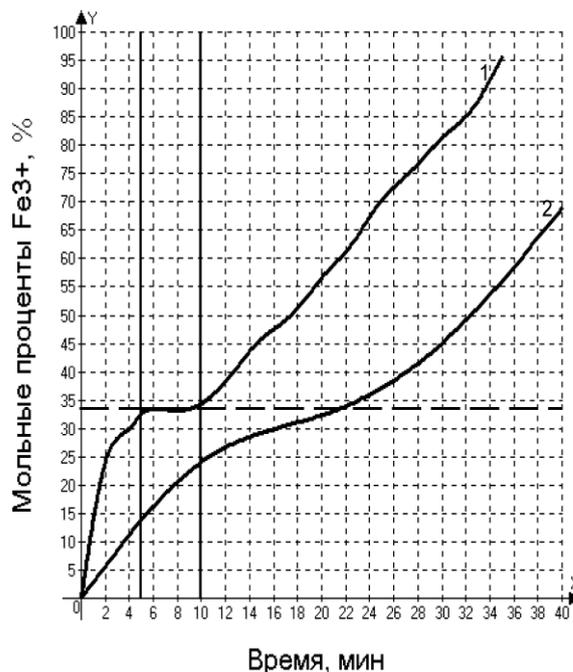


Рисунок 1. Окисление $FeCO_3$ кислородом воздуха: 1 – кривая окисления $FeCO_3$ кислородом воздуха, в насыщенном растворе карбоната аммония при температуре 25 °С, 2 – кривая окисления $FeCO_3$ кислородом воздуха, в насыщенном растворе гидрокарбоната аммония при температуре 25 °С

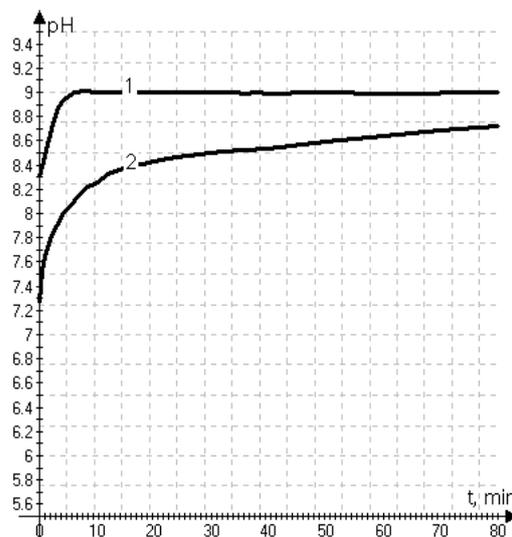


Рисунок 2. Изменение рН в ходе окисления карбоната железа (II): 1 – в насыщенном растворе $(NH_4)_2CO_3$, 2 – в насыщенном растворе NH_4HCO_3

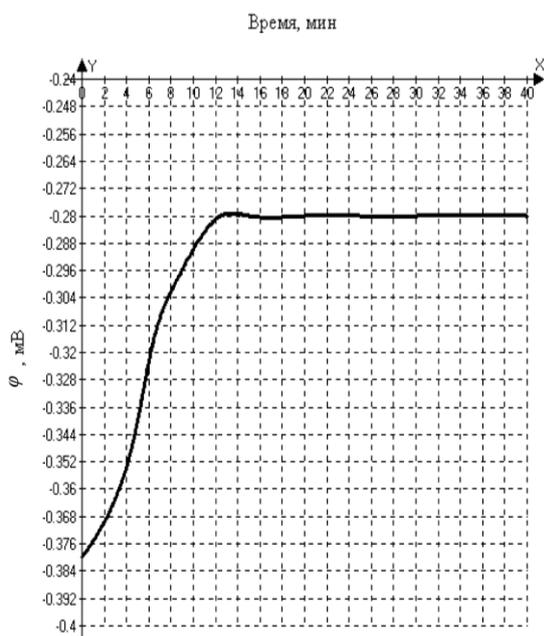


Рисунок 3. Изменение электрохимического потенциала в ходе окисления карбоната железа (II) в насыщенном растворе карбоната аммония

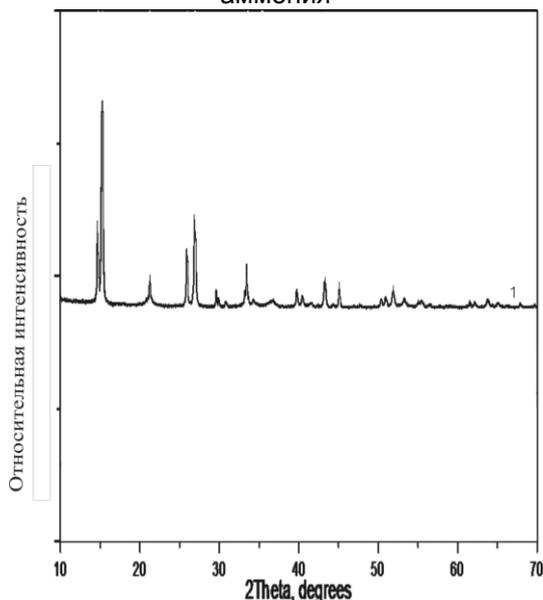


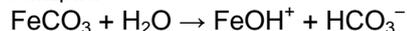
Рисунок 4. Данные рентгенофазового анализа полученного продукта окисления FeCO₃

Образование GR1(CO₃²⁻) в случае карбонатной системы можно объяснить, во-первых наличием ионов Fe²⁺, переходящих из осадка в раствор, где присутствуют неустойчивые карбонатные комплексы железа (III), во-вторых, благоприятным для этого pH среды [11].

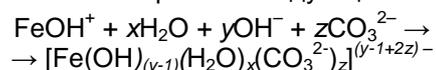
Так же это хорошо видно при совместном рассмотрении кинетической, pH и φ кри-

вых карбонатной системы (кривые 1 на рисунках 1 и 2, рисунок 3).

На начальном этапе происходит окисление Fe²⁺ с образованием неустойчивых карбонатных комплексов железа (III) (до 5 минут) что вызывает рост pH. Потенциал системы, в этом случае, может изменяться за счет протекания реакции:



Образование GR1(CO₃²⁻), которое происходит практически без изменения pH, однако потенциал в этом случае изменяется, поскольку происходит связывание ионов, что условно можно отразить следующей схемой:



Окисление GR1(CO₃²⁻) протекает при постоянном значении pH и φ.

Основываясь на наблюдаемых фактах можно предположить, что механизм образования гидроксокарбонатных комплексов железа (III) заключается в следующем:

- 1) Частичное растворение осадка карбоната железа в насыщенном карбонат-гидрокарбонатном растворе с образованием ионов Fe²⁺;
- 2) Окисление ионов Fe²⁺ с образованием неустойчивых комплексов (растворы которых характеризуются полосой поглощения при 460 нм);
- 3) Соосаждение неустойчивых комплексов, с постепенно переходящими в раствор из осадка ионами Fe²⁺, с образованием смешанного гидроксокарбоната железа (II,III), GR1(CO₃²⁻). Этому процессу отвечает участок кривой в интервале от 5 до 10 минут (кривая 1 на рисунке 1);
- 4) Окисление GR1(CO₃²⁻) до гидроксокарбонатного комплекса железа (III).

Полученные продукты были проанализированы химическим и рентгенофазовым методами. Их состав отвечает формуле: (NH₄)₂[Fe₂(OH)₄(CO₃)₂]·H₂O. Данные анализов приведены ниже.

Таблица 1

Результаты химического анализа полученного продукта

Состав	Данные анализа, %	Теоретически рассчитано, %
Fe ₂ O ₃	44.80	44.86
NH ₃	9.69	9.75
CO ₂	25.65	25.11
H ₂ O	19.64	20.28

ВЫВОДЫ

На основании проведенных экспериментов был предложен предположительный механизм окисления FeCO_3 в насыщенных карбонат-гидрокарбонатных растворах кислородом воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия: в 3 т. М.: Мир, 1969. Т. 1-3.
2. Л. М. Зайцев // ЖНХ. 1956. Т. 1. Вып. 10. С. 2425-2427.
3. О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатто // ЖНХ. 1962. Т. 7. С. 1272-1276
4. V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 501-515.
5. V. Dvořák, W. Feitknecht // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 515-522.
6. М. П. Чернов, В. В. Молчанов, И. С. Мартыненко, Н. О. Шелковенко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 92-94.
7. М. П. Чернов, И. С. Мартыненко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 94-97.
8. Э. Ливер. Электронная спектроскопия: в 2 т. М.: Мир, 1987. Т. 1-2.
9. A.K. Sengupta, A.K. Nandi // Z. anorg. allg. Chem. 1974. T 403, №1. P. 327 – 336.
10. E. Murad, R.M. Taylor // Clay Minerals. 1984. №19. P. 77-83.
11. H.C.B. Hansen // Clay Minerals. 1989. №24. P. 663-669.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТА(III) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ИТТРИЯ

Е.В. Черкасова

Рассмотрены условия синтеза, физико-химические свойства, кристаллическая и молекулярная структуры двойной комплексной соли гекса(изотиоцианато)хромата(III)окта(ε-капролактама)иттрия.

Ключевые слова : двойная комплексная соль, иттрий, изотиоцианатохромат, ε-капролактама.

ВВЕДЕНИЕ

Гетеробиметаллические разнолигандные координационные соединения - двойные комплексные соли (ДКС) - создают большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами. ДКС являются перспективными прекурсорами для получения функциональных материалов, нанокмозитов, катализаторов, аналитических реагентов [1,2]. Данная работа является продолжением исследований ДКС - гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов редкоземельных металлов(III) с ε-капролактамом. Ранее сообщалось о получении, кристаллических структурах и свойствах комплексов лантаноидов (III) [3-6]. Цель настоящей работы - синтез и исследование гекса(изотиоцианато)хромата(III) комплекса иттрия с ε-капролактамом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гекса(изотиоцианато)хромата(III)-окта(ε-капролактама)иттрия осуществлен смешиванием умеренно концентрированных водных растворов 5,89г (0,01моль) соединения и 9,05г (0,08моль) ε-капролактама в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 3,83г (0,01моль) водного раствора $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный бледно-сиреневый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил около 70%. Содержание иттрия установлено осаждением в виде оксалата с последующим прокаливанием до оксида иттрия [7], количество хрома определено спектрофотометрически [8], углерода и водорода - методом пиролитического сжигания навески в быстром токе кислорода [9].

Растворимость комплекса в воде установлена в изотермических условиях, электропроводность 10^{-3} М раствора в ДМФА определена кондуктометрическим методом в толуо-