

Физическая химия

УДК 544.41

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH--H}_2\text{O}_2$

Р.Р. Клещева, Д.А. Жеребцов, В.Ш. Мирасов, Д.Г. Клещев

Исследованы закономерности фазообразования при окислении в квазистационарных условиях ($\text{pH} = \text{const}$) водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий Fe(OH)_2 пероксидом водорода с использованием в качестве щелочного агента гидроксида натрия. Уточнены области pH и температуры преимущественного формирования фаз «ферригидрит», Fe_3O_4 , α -, γ - и δ - FeOOH . Анализируется вопрос о влиянии температуры и величины pH на фазовый и дисперсный составы формирующегося осадка.

Ключевые слова: окисление, FeSO_4 , Fe(OH)_2 , пероксид водорода, фазообразование.

Введение

При окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) (система $\text{Fe(II)R}_n\text{--H}_2\text{O--MeOH--O}_2(\text{O})$; $\text{R}=\text{Cl}^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$; $\text{Me}=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , $(\text{NH}_4)^+$; $1,5 \leq \text{pH} \leq 14$) формируются нанодисперсные труднорастворимые соединения железа [1–4], нашедшие широкое применение в науке и технике в качестве ионообменных и магнитных материалов, катализаторов химических реакций, неорганических пигментов и др. Фазовый, химический и дисперсный состав образующегося осадка зависит от многочисленных параметров синтеза: температуры и pH реакционной среды [2–11], концентрации ионов железа (II) в растворе или Fe(OH)_2 в суспензии [2, 8, 9], природы аниона соли и катиона щелочного агента [2, 4, 11], скорости подачи окислителя и его активности [6–8] и т. д.

Отметим противоречивость данных [2, 5–7] о том, какие из этих факторов оказывают определяющее влияние на фазовый и дисперсный составы формирующегося продукта, что обусловлено с одной стороны большим различием в значениях параметров, при которых проводились эксперименты, а с другой – существенным отклонением режимов окисления от стационарных условий. Целью данной работы являлось уточнение закономерностей фазо- и кристаллообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий Fe(OH)_2 при квазипостоянных значениях температуры и pH реакционной среды с использованием в качестве щелочного и окисляющего агентов NaOH и H_2O_2 , соответственно (система $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O--NaOH--H}_2\text{O}_2$).

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили водные растворы сульфата железа (II) (раствор предварительно восстанавливали железным порошком), гидроксида натрия и пероксида водорода с концентрациями 1,0; 4,8 и 1,2 моль/л, соответственно. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Окисление растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) проводили в цилиндрическом реакторе объемом 1 дм³, снабженном перемешивающим устройством, системами электронагрева и термостатирования (± 2 °С), дозирования в непрерывном режиме растворов NaOH и H_2O_2 и измерения pH среды.

В реактор заливали расчетное количество раствора FeSO_4 , нагревали до заданной температуры и подачей раствора NaOH достигали необходимого значения pH реакционной среды¹ (pH=4,0; 5,5; 7,0; 8,5; 9,0; 10,5; 13,0). После этого в реактор начинали с постоянной скоростью дозировать раствор H_2O_2 , а в интервале $4,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$ для поддержания квазипостоянного значения pH

¹ Время достижения заданного значения pH не превышало 3 мин.

($\pm 0,25$ ед.) и раствор NaOH. В некоторых опытах, проведенных при $\text{pH} > 5,5$, делали отборы исходной (гидроксид железа (II)) и промежуточных суспензий, из которых фильтрацией выделяли твердую фазу. Средняя скорость окисления ионов железа (II) составляла ($12,5 \pm 0,5$) ммоль/л·мин, суммарная концентрация Fe(II) и Fe(III) в окисленной суспензии – ($0,50 \pm 0,02$) моль/л; температуру и величину pH реакционной среды варьировали от 20 °С до 85 °С и от 4,0 до 13,0 единиц, соответственно. По окончании процесса окисления осадок отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов, высушивали до постоянной массы при 50 °С и измельчали.

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа² (РФА; рентгеновский аппарат ДРОН-4М, фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ; электронный микроскоп УЭВМ-100К), химический состав – методами объемного химического анализа и термогравиметрии (прибор синхронного термического анализа Netzsch 449С “Jupiter”). Средний размер кристаллов d образующегося осадка рассчитывали по формуле Селякова–Шерера [12], исходя из физического уширения дифракционных максимумов $\Delta 2\theta$.

Результаты исследования и обсуждение

Выпадение осадка гидроксида железа (II) визуально фиксировалось при $\text{pH} \geq 5,5$, что согласуется с результатами [13]. С ростом величины pH от 5,5 до 9,0 в суспензии увеличивалась массовая доля $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а ее цвет изменялся от светло-голубого до темно-синего. По данным РФА и ТЭМ, исходные образцы $\text{Fe}(\text{OH})_2$ были рентгеноаморфны и представляли собой плотные агрегаты размером до 5 мкм (рис. 1, а).

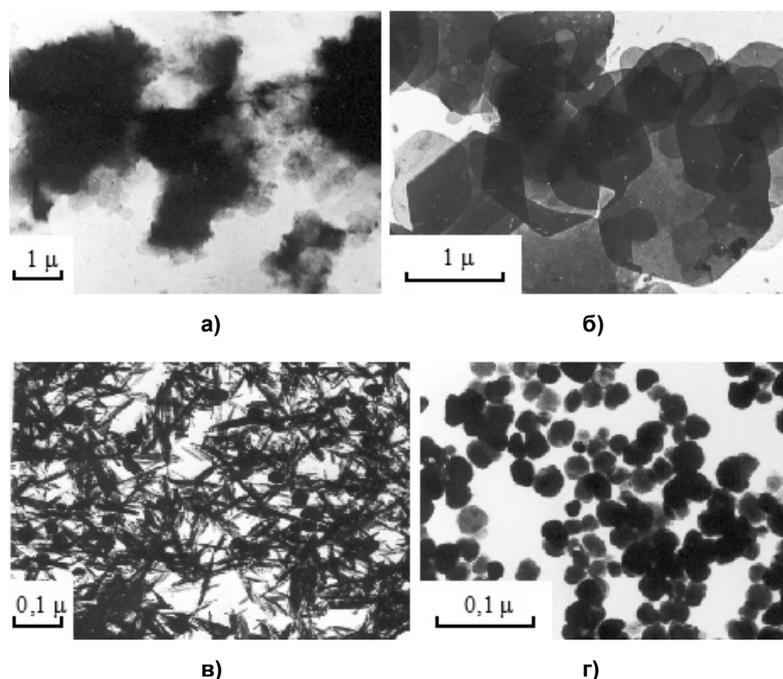


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (7,5; 85) (а), «зеленой ржавчины II» (7,5; 85) (б), а также конечных продуктов окисления $\alpha\text{-FeOOH}$ (7,5; 50) (в) и Fe_3O_4 (9,0; 50) (г). В скобках указаны условия получения образцов (pH; t, °С)

При окислении сразу же после начала подачи H_2O_2 наблюдалось образование осадка ($\text{pH} = 4,0$), либо изменение цвета суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} \geq 5,5$). Следует отметить характерный темно-зеленый цвет промежуточных отборов суспензий, полученных в интервале значений pH от 5,5 до 8,5.

² Для съемки рентгенограмм конечные продукты синтеза брали в виде порошка, а отборы твердых фаз из исходной и промежуточных суспензий – в виде густых паст, которые помещали в кювету и (для предотвращения их окисления) заклеивали тонкой лавсановой пленкой.

По данным РФА и ТЭМ в данном интервале pH, соответствующем частичному осаждению железа (II) из раствора $FeSO_4$, в процессе окисления формируется промежуточное соединение с пластинчатой формой кристаллов (рис. 1, б), которое из сопоставления полученных рентгенографических данных с [2, 14, 15], можно идентифицировать как «зеленая ржавчина II», представляющее собой сульфат-окси-гидроксид железа (II, III).

Из данных РФА конечных продуктов окисления можно сделать вывод о том, что в данной системе в зависимости от температуры и величины pH могут образовываться (в индивидуальном виде, или смеси фаз) достаточно хорошо кристаллизованные оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ -модификаций, оксид железа (II, III) состава Fe_3O_4 , а также практически рентгеноаморфная фаза (на рентгенограммах присутствует один, а в лучшем случае, три сильно уширенных рефлекса с межплоскостными расстояниями 0,253; 0,223; 0,1475 нм), которую по данным [2] можно идентифицировать как «ферригидрит», характеризующийся, согласно [16], эмпирическим составом $Fe_2O_3 \cdot 0,42SO_3 \cdot 2H_2O$. Зависимость фазового состава осадка от параметров окисления представлена на рис. 2, на котором в координатах температура – pH отражены области преимущественного формирования вышеуказанных фаз. Полученные нами данные во многом близки с опубликованными в [5], однако, отличаются от них наличием областей формирования фаз δ - $FeOOH$ и «ферригидрит». По-видимому, это объясняется тем, что в наших опытах за счет применения пероксида водорода достигались более высокие средние скорости окисления растворов (суспензий) железа (II), чем в [5], где в качестве окислителя использовался кислород воздуха.

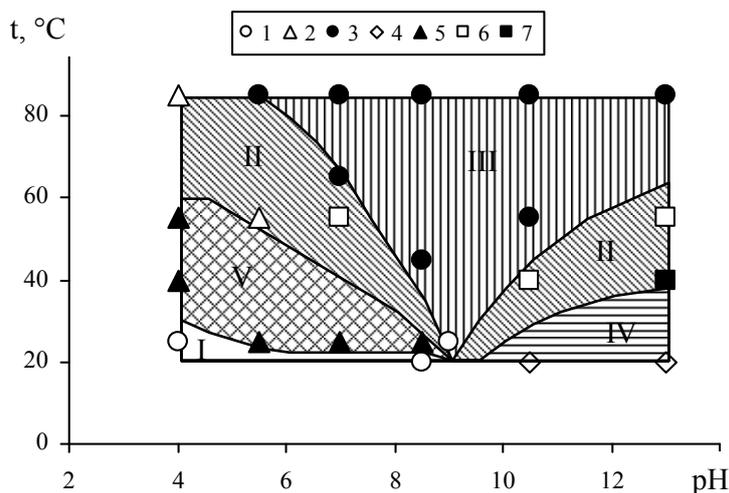
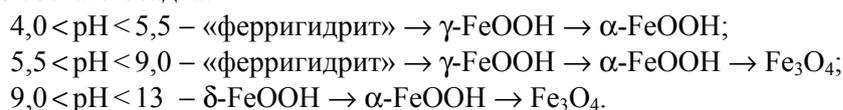


Рис. 2. Зависимость фазового состава осадка, образующегося в системе $FeSO_4-H_2O-NaOH-H_2O_2$, от температуры t и величины pH реакционной среды: 1 – «ферригидрит», 2 – α - $FeOOH$, 3 – Fe_3O_4 , 4 – δ - $FeOOH$, 5 – α - + γ - $FeOOH$, 6 – α - $FeOOH$ + Fe_3O_4 , 7 – α - + δ - $FeOOH$. I–V – области формирования фаз «ферригидрит», α - $FeOOH$, Fe_3O_4 , δ - и γ - $FeOOH$ соответственно

Из рис. 2 следует, что фаза α - $FeOOH$ образуется во всем исследованном интервале pH; Fe_3O_4 – при $pH \geq 5,5$; «ферригидрит» – при $pH < 9,0$; δ - $FeOOH$ – при $pH > 9,0$; фаза γ - $FeOOH$ – в интервале pH от 4,0 до 9,0. С ростом температуры наблюдается следующие закономерные изменения фазового состава осадка:



По данным ТЭМ для каждой из вышеуказанных фаз присуща определенная морфология кристаллов, средний размер которых зависит от параметров проведения процесса окисления. В частности, образцы «ферригидрита» имеют ярко выраженную глобулярную структуру с размером глобул 2–3 нм, которые связаны друг с другом в плотные агрегаты размером до 5 мкм. Фазы Fe_3O_4 (рис. 1, г) и δ - $FeOOH$ имеют изометричную (близкую к сферической) форму кристаллов. Для кристаллов α - и γ - $FeOOH$ характерны соответственно игольчатая (рис. 1, в) и пластинчатая

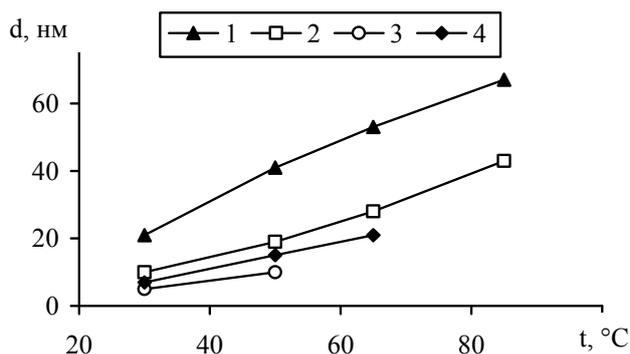


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллов d , образующихся в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$ при фиксированной величине pH реакционной среды от температуры t : 1 – Fe_3O_4 (pH=9,0), 2 – $\alpha\text{-FeOOH}$ (pH=5,5), 3 – $\gamma\text{-FeOOH}$ (pH=5,5), 4 – $\delta\text{-FeOOH}$ (pH=5,5)

гидроксида железа (II) протекает в условиях высоких пересыщений. Следствием этого является малый размер кристаллов, их высокая дефектность, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой: $\delta\text{-FeOOH}$ и «ферригидрита».

Из сопоставления зависимости фазового состава формирующегося осадка от величины pH реакционной среды (горизонтальные сечения на рис. 2) с литературными данными о состоянии ионов железа (II) и железа (III) в растворе [13, 17] следует, что экспериментально установленные границы диапазонов pH не случайны и связаны с изменением степени гидролиза, а, следовательно, и реакционной способности гидроксиоаквакомплексов железа (II, III). Действительно, по данным [13, 17], ионы железа (II) в водных растворах в зависимости от величины pH присутствуют в виде гидроксиоаквакомплексов (ГАК) общего состава $\{[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{aq}\}^{2-n}$, причем ГАК с $n=0$ образуется в интервале $1,5 < \text{pH} < 9,0$ (максимальная концентрации достигается при $\text{pH} \approx 5$); ГАК с $n=1$ – в интервале $4,5 < \text{pH} < 12,0$ (максимальная концентрация – при $\text{pH} \approx 7$); ГАК с $n=2$ – в интервале $6,5 < \text{pH} < 14,0$ (максимальная концентрация – при $\text{pH} \approx 9$) и ГАК с $n=3$ при $\text{pH} > 8,0$. Квантово-химические расчеты, проведенные в [18], показали, что с увеличением n у ГАК железа (II) происходит как монотонное понижение энергии низшей вакантной $7a_{1g}$ -подобной орбитали, так и уменьшение энергетического интервала запрещенной зоны ΔE_g . Вследствие этого возрастает реакционная способность ГАК, что, проявляется в увеличении константы скорости реакции окисления с ростом величины pH.

Вышеуказанные зависимости концентрации ГАК от величины pH позволяют объяснить наблюдающийся эффект резкого снижения температуры образования фазы Fe_3O_4 вблизи $\text{pH}=9,0$. В этом случае ионы железа (II) в растворе преимущественно присутствуют в виде гидроксиоаквакомплексов $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{aq}\}^0$, при окислении которых, как показано в [4, 6], могут образовываться биядерные кристаллообразующие комплексы (КОК) $\{\text{Fe}(\text{III})_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК-1) и $\{\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}^0$ (КОК-2). При поликонденсации КОК-1 и КОК-2 в соотношении 1:2 формируется структурный мотив кристаллической решетки фазы Fe_3O_4 [6].

Поскольку образование тех или иных форм ГАК железа (III) определяется полнотой (величиной n) протекания реакции гидролиза:



а величина n симбатно изменяется с ростом температуры и pH [17], то при низких значениях температур и (или) pH реакционной среды следует ожидать присутствия в растворе наряду с электронейтральными $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{aq}\}^0$ и положительно заряженных гидроксиоаквакомплексов железа (III) составов $\{[\text{Fe}(\text{OH})]_{aq}\}^{2+}$ или $\{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{aq}\}^+$. Переход этих комплексов из раствора в конденсированное состояние в силу электронейтральности образующихся кристаллов должен сопровождаться одновременным встраиванием в кристаллическую решетку и анионов раствора (сульфат-ионов), что и предопределяет формирование сульфат-оксигидроксида железа (III) – «ферригидрита».

ростовые формы. На дифрактограммах образцов, полученных при фиксированной величине pH, с ростом температуры наблюдалось уменьшение полуширины $\Delta 2\theta$ рефлексов соответствующих фаз, свидетельствующее об увеличении среднего размера d их кристаллов (рис. 3), что подтверждается и результатами ТЭМ-исследований.

Обнаруженные зависимости фазового состава и среднего размера кристаллов осадка, формирующегося в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$, от параметров процесса окисления согласуется с результатами исследований [2, 4, 5, 8, 11] и свидетельствуют о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий

Выводы

Уточнены зависимости фазового состава и размера кристаллов осадка, формирующегося в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$ от температуры и величины pH реакционной среды. Выявлены области значений параметров, при которых преимущественно образуются фазы «ферригидрит», Fe_3O_4 , α -, γ - и δ - FeOOH . Установлена взаимосвязь между химическим составом формирующегося осадка и состоянием ионов железа (II, III) в растворе.

Литература

1. Реми, Г. Неорганическая химия / Г. Реми. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.
2. Гипергенные окислы железа / под ред. Н.В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 206 с.
3. Domingo, C. Morphological Properties of α - FeOOH , γ - FeOOH and Fe_3O_4 Obtained by Oxidation of Aqueous Fe (II) Solutions / C. Domingo, R. Rodriguez-Chemente, M. Bleza // J. Colloid and Interface Sci. – 1994. – Vol. 165, № 1. – P. 244–252.
4. Клещев, Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман, Р.Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 248 с.
5. Kijama, M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions / M. Kijama // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – Vol. 47, № 7. – P. 1646.
6. Закономерности фазообразования в системе $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев и др. // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2215.
7. Feitknecht, W. Uber die Oxidation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wabrigen Losungen / W. Feitknecht // Zs. Electrochem. – 1959. – Bd. 63, № 1. – S. 64.
8. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^-\text{-O}_2$ ($3,5 \leq \text{pH} \leq 13,0$) / Р.Р. Клещева, А.В. Толчев, Д.Г. Клещев и др. // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1419–1423.
9. Datta, N.C. Chemistry of iron (III) oxides and oxihydroxides / N.C. Datta // J. Sci. Industr. Res. – 1981. – Vol. 40, № 9. – P. 571.
10. Detourney, V. Etude de l'oxydation par aeration de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en milieu chlorure / V. Detourney, R. Derie, M. Chodsi // Zs. anorg. allgem. Chem. – 1976. – Bd. 427, № 3–4. – S. 265.
11. Kijama, M. Iron compounds formed by the aerial oxidation of of ferrous salt solutions / M. Kijama, T. Takada // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 45, № 10. – P. 1923.
12. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
13. Инцкирвели, Л.Н. Изучение гидролиза железа (II) методом ионного обмена / Л.Н. Инцкирвели, И.В. Колосов, Г.М. Варшал // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 9. – С. 2388.
14. Misawa, T. The mechanism of formation of iron oxides and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperatures / T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaria // Corrosion Sci. – 1974. – Vol. 4, № 2. – P. 131.
15. Bernal, J.D. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships / J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.S. Mackay // Clay Miner. Bull. – 1959. – Vol. 4, № 21. – P. 15.
16. Temperature and pH effect on composition of a precipitate formed in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^-\text{-H}_2\text{O}_2$ system / A.V. Tolchev, R.R. Bagautdinova, D.G. Kleshev, V.Yu. Pervushin // Materials Chem. Phys. – 2002. – Vol. 74, № 1. – P. 336–339.
17. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
18. Багаутдинова, Р.Р. Физико-химические процессы в неорганических системах: сб. науч. тр. / Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – С. 35.

Поступила в редакцию 16 сентября 2011 г.

EFFECT OF TEMPERATURE AND pH ON THE PHASE FORMATION IN SYSTEM $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}_2$

It was explored solid phase formation processes during oxidation of FeSO_4 solutions and (or) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions with hydrogen peroxide under quasistationary base condition (initial NaOH additions until fixed pH value for every run). On pH-temperature diagram experimentally described fields of formation of “ferrihydrite”, Fe_3O_4 , α -, γ - and δ - FeOOH . Phase and particle size dependence on pH and temperature are discussed.

Keywords: oxidation, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hydrogen peroxide, phase formation.

Klescheva Regina Raisovna – Researcher, Ltd. “The Scientific research institute Pigmentary materials”, 3, Kaslinskaya street, Chelyabinsk, 454092.

Клещева Регина Раисовна – научный сотрудник, ООО «Научно-исследовательский институт пигментных материалов», 454092, г. Челябинск, ул. Каслинская, 3.

E-mail: dgk@susu.ac.ru

Zherebtsov Dmitriy Anatolyevich – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Mirasov Vadim Shafikovich – graduate student, General and Experimental Physics Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Мирасов Вадим Шафикович – аспирант, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: mirasov@gmail.com

Kleshev Dmitriy Georgievich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, General and Experimental Physics Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Клещев Дмитрий Георгиевич – доктор химических наук, профессор, кафедра общей и экспериментальной физики, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: dgk@susu.ac.ru