

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ Cd(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ И ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III)-ИОНОМ

4. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетраакватетра(ϵ -капролактан)лютеция(III) // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54 – № 2. – С. 315 – 320.
5. Kochnev S.V., Cherkasova T.G., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and crystal structure of complexes of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) isothiocyanates with ϵ -caprolactam // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57. – № 8. – P. 1067 – 1072.
6. Tikhomirova A.V., Cherkasova T.G., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and crystal structure of lanthanum(III) iodoaurate(II) complexes with ϵ -caprolactam // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58. – № 5. – P. 534 – 542.
7. Cherkasova T.G., Zubov K.S. Synthesis and crystal structure of hexa(ϵ -caprolactam)cobalt(II) tetra-chlorocobaltate(II) // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – V. 49. – № 12. – P. 1834 – 1839.
8. Giniyatullina Y.R., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and physicochemical properties of $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57. – № 6. – P. 811 – 814.
9. Черкасова Е.В., Татарнинова Э.С., Черкасова Т.Г. Гексаизотиоцианатохроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с ϵ -капролактаном // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – № 5. – С. 11 – 13.
10. Тихомирова, А.В. Йодомеркураты(II) координационных соединений лантаноидов(III) цериевой группы с ϵ -капролактаном / А.В. Тихомирова, Т.Г. Черкасова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – №5. – С.18-20.

УДК 039.672

СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПРОТЯЖЁННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Куликов А.С., Ишкова А.А., Чернов М.П., Винокуров В.М.

Исследован синтез комплексной аммонийной соли гидроксокарбоната железа (III) $NH_4)_2Fe_2(OH)_4(CO_3)_2 \cdot nH_2O$. С помощью физико-химических методов анализа установлено, что соль получается в виде протяжённых кристаллов, которые могут использоваться для синтеза оксидов железа в форме наноструктурированных протяжённых объектов

Ключевые слова: термическое разложение, оксид железа (III).

ВВЕДЕНИЕ

Для получения ультрадисперсных неорганических материалов, перспективным является метод синтеза из гидроксокарбонатных комплексов. Свойства и природа этих материалов определяется свойствами комплексобразователей. На стадии осаждения и образовании гидроксокомплексов формируются структура этих соединений, которая будет необходима для получения определённых свойств получаемых материалов. Через аммонийные гидроксокарбонаты переходных металлов можно синтезировать неорганические соединения с новыми функциональными свойствами [1].

В последнее время ведутся работы по поиску эффективных методов синтеза оксидов переходных металлов, в частности оксидов железа, в виде протяжённых наноразмерных объектов – вискерсов, проволок, волокон, трубок, стержней. Эффективными спосо-

бами синтеза таких оксидов являются прекурсорные методы. Термолиз гидроксокарбонатов кристаллы, которых имеют протяжённое строение, часто проходит с передачей морфологии этих кристаллов частицам образующихся оксидов. Поэтому главным критерием выбора прекурсора является протяжённая форма его кристаллов, которая может передаваться продуктам термообработки [2].

На наш взгляд, аммонийные гидроксокарбонатные комплексы железа (III) являются перспективными предшественниками для синтеза протяжённых наноструктурированных оксидов железа, которые обладают уникальными химическими и каталитическими свойствами [3].

Настоящая работа была предпринята с целью синтеза аммонийных гидроксокарбонатных комплексов железа (III) путём взаимодействия хлоридов и сульфатов железа (II) с концентрированными растворами карбоната аммония в присутствии воздуха и дальнейше-

го использования их в качестве прекурсоров при получении наноструктурированных оксидов железа с протяжённой формой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали семи-водный сульфат железа (II) и моногидрат карбоната аммония

Комплексная аммонийная соль гидроксиокарбоната железа (III) была получена путём осаждения из насыщенных растворов сульфата железа(II) и карбоната аммония с последующим окислительным гидролизом осадка (окислительный агент – кислород воздуха).

ИК- спектры образцов были сняты в матрице бромида калия на приборе ИКС-40, с обработкой результатов на компьютере.

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

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе фирмы MOM в атмосфере воздуха в интервале температур от 20 °С до 800 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Морфологическую форму прекурсора и оксида железа контролировали методом растровой сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6460LV (Jeol).

Продукты взаимодействия были исследованы методами химического и волюмометрического анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Из результатов ИК- спектроскопии, РФА (рисунки 1, 2) и химического анализа следует, что осаждённый аммонийный гидроксиокарбонат железа (III) может быть представлен формулой $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – вещество жёлто-зелёного цвета.

Суммарную реакцию осаждения аммонийного гидроксиокарбоната трёхвалентного железа можно представить в следующем виде: $2\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.

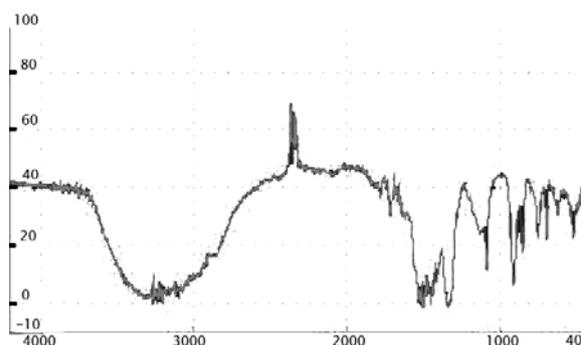


Рисунок 1 – ИК-спектр $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

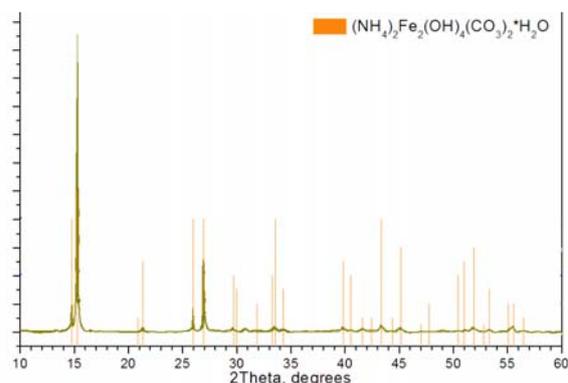
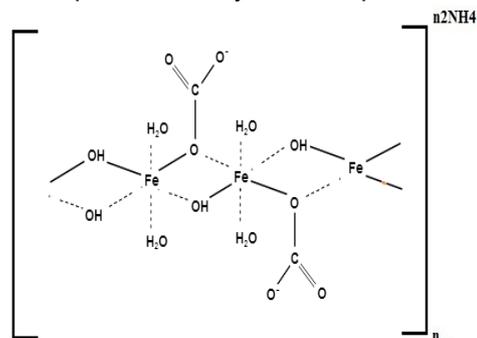


Рисунок 2 – РФА $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Учитывая, что аммонийные гидроксиокарбонаты железа (III) могут образовывать многоядерные комплексы [4], то формула аммонийного гидроксиокарбоната железа (III) может быть изображена следующим образом:



Подтверждением предложенной формулы является присутствие в ИК-спектре полос поглощения $825 - 855 \text{ см}^{-1}$, $1060 - 1090 \text{ см}^{-1}$, $1330 - 1380 \text{ см}^{-1}$ и $1500 - 1530 \text{ см}^{-1}$ характерных для групп CO_3^{2-} , наличие этих полос поглощения является характерной чертой комплексных карбонатов железа [5]. Полосы поглощения $985, 1100 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям OH – группы, в том числе мостиковой [6]. Сильные полосы $1340 \text{ см}^{-1}, 1100 \text{ см}^{-1}$ показывают, что группа CO_3^{2-} мостиковой между двумя атомами железа в полимерной цепочке, то есть замещает мостиковую OH-группу.

СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПРОТЯЖЁННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

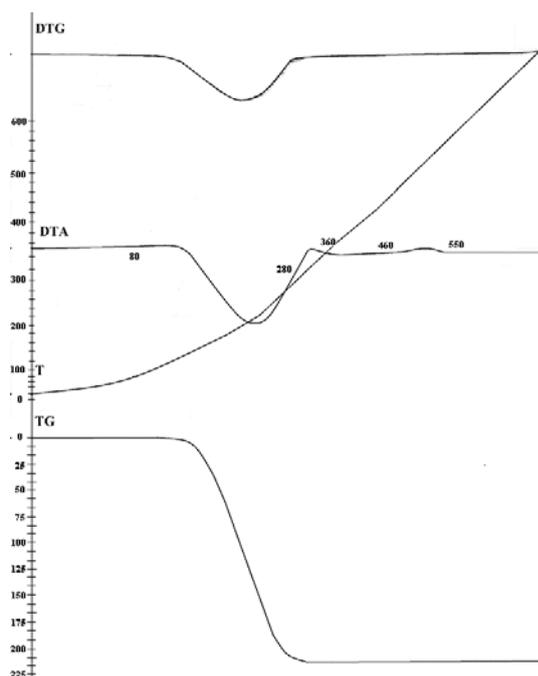


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На термогравиметрических кривых этих комплексов (рисунок 3) наблюдается широкий эндотермический эффект с минимумом при 210 – 220 °С, который связан с потерей массы до 52 %. Потеря массы обусловлена удалением аммиака, углекислого газа и воды. Изотермическая выдержка при температурах выше 400 °С приводит к потере массы до 55 %. Начало образования фазы оксида Fe_2O_3 (гематита) отмечается при температуре 500 °С согласно данным РФА. При температуре 600 °С при термоударе и выдержке в течении 20 минут при этой температуре наряду с фазой гематита всё ещё фиксируется и фаза прекурсора. Увеличение времени выдержки ведёт к разложению прекурсора и остаётся только фаза гематита (рисунок 4).

По данным растровой электронной микроскопии (рис.5) термическое разложение $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит с передачей продуктам терморазложения морфологии предшественника, т.е. первоначальная форма исходных кристаллов сохраняется на всех стадиях терморазложения. Были получены протяжённые наноструктурированные объекты с ОКР 70 нм. Присоединение мостиковых CO_3^{2-} на мостиковые группы OH как следствие количество слоёв увеличивается, а диаметр имеет меньший размер.

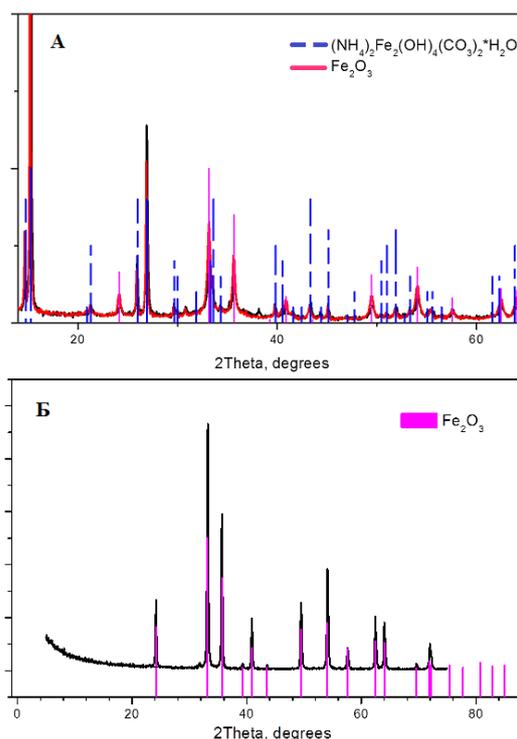


Рисунок 4 – РФА продуктов терморазложения А – 20 мин 600 °С; Б – 30 мин 600 °С.

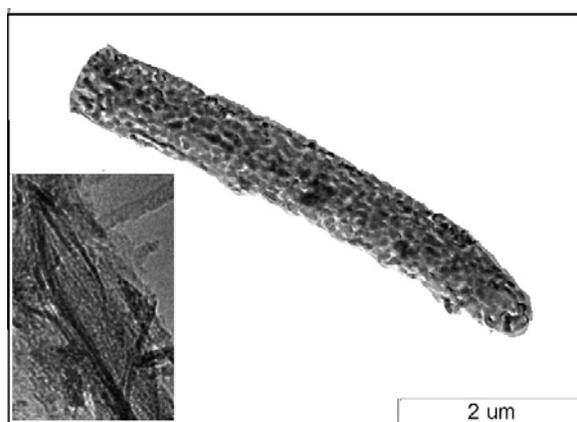


Рисунок 5 – РЭМ – снимки - Fe_2O_3 на нижней врезке $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ВЫВОДЫ

Результаты проведённых исследований показали, что при синтезе $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ из насыщенных двухвалентных солей железа и карбоната аммония в присутствии кислорода воздуха продукт получается в виде протяжённых наноструктурированных кристаллов как предшественник для синтеза оксидов железа в форме наноструктурированных протяжённых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королёва Л.Ф. Абразивные свойства нанодисперсного оксида алюминия – железа.// Неорганические материалы, 2009, том 45, №10, с.1235-1242.
2. Красильникова В.Н., Гырдасова О.И., Базуев Г.В.// Журн. неорган. химии. 2008. Т.53. №12. С.1984-1991.
3. Мартыненко И.С., Куликов А.С., Чернов М.П.,

- Молчанов В.В.// Ползуновский вестник.-2011-№4-1-С.151-154.
4. Звягинцев О.Е., Лопатто Ю.С.//ЖНХ.-1962- Т.7, №6- с.1272-1276.
5. A.K. Sengupta, A.K. Nandi// Z.anorg. allg.Chem.-1974.- Vol.403, №1.-р. 327 – 336.
6. Накомото К., ИК – спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: «Мир», 1991.- 343 с.

УДК 039.672

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III)

Куликов А.С., Сухов Р.В., Ульянов В.О., Чернов М.П., Винокуров В.М.

Исследован синтез аммонийных гидроксокарбонатных комплексов железа (III) из сульфата железа (II) и карбоната аммония различной концентрации. Предложен ресурсосберегающий синтез этого соединения – синтез в пасте.

Ключевые слова: аммонийные гидроксокарбонатные комплексы железа (III)

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами сообщалось, что из насыщенных растворов сульфата железа (II) и карбоната аммония в присутствии воздуха можно синтезировать комплексную аммонийную соль гидроксокарбоната железа (III), терморазложение которой приводит к образованию оксида железа (гематита) с неизвестной ранее морфологией с ОКР 70 нм и дефектной структурой [1].

Недостатком данного метода является то, что для получения комплексной аммонийной соли гидроксокарбоната трёхвалентного железа требуются высокие расходные нормы по карбонату аммония.

Целью настоящей работы явилось изучение синтеза аммонийной комплексной соли гидроксокарбоната железа (III) в растворах различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали семиводный сульфат железа(II), моногидрат карбоната аммония. Комплексная аммонийная соль гидроксокарбоната железа (III) была получена путём осаждения из насыщенных растворов сульфата железа(II) и карбоната аммония с последующим окислительным гидролизом осадка (окислительный агент – кислород воздуха).

ИК- спектры образцов были сняты в матрице бромида калия на приборе ИКС-40, с обработкой результатов на компьютере.

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

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе фирмы MOM в атмосфере воздуха в интервале температур от 20 °С до 800 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Морфологическую форму прекурсора и оксида железа контролировали методом растровой сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6460LV (Jeol).

Продукты взаимодействия были исследованы методами химического и волюмометрического анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В таблицах 1 и 2 представлены результаты химического анализа полученных образцов. В случае насыщенного раствора карбоната аммония химический состав комплексной соли остаётся практически постоянным и соответствует стехиометрическому составу. Время синтеза при этом увеличивается от 30 минут до двух часов. Результаты ИК-спектроскопии, РФА и термограммы не отличаются от ранее полученных [1].