

#### 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 $\theta$  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].

## РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III)

В случае увеличения навески сульфата аммония при постоянной начальной концентрации карбоната аммония химический состав от стехиометрического отличается тенденцией понижения содержания оксида железа и повышения аммиака и углекислого газа. Время реакции изменяется от 30 минут до 3,5 часов (таблица 2). На рисунке 1 представлены спектры ИК и РФА, так же термограммы образцов 1 и 4 (таблица 2)

Результаты РФА, химического и термогравиметрического анализа позволяют предположить, что для образца № 1 характерна фаза  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и аморфная фаза гидроксикарбоната железа (III), для образца № 2  $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и аморфная фаза гидроксикарбоната железа (III).

В условиях получения образца № 1 было изучено влияние температуры на процесс синтеза в диапазоне 20 – 40 °С. Исходя из полученных результатов в условиях эксперимента время на реакцию и химический состав получаемой комплексной аммонийной соли не меняется. Высказано предположение, что лимитирующая стадия лежит в диффузионной области.

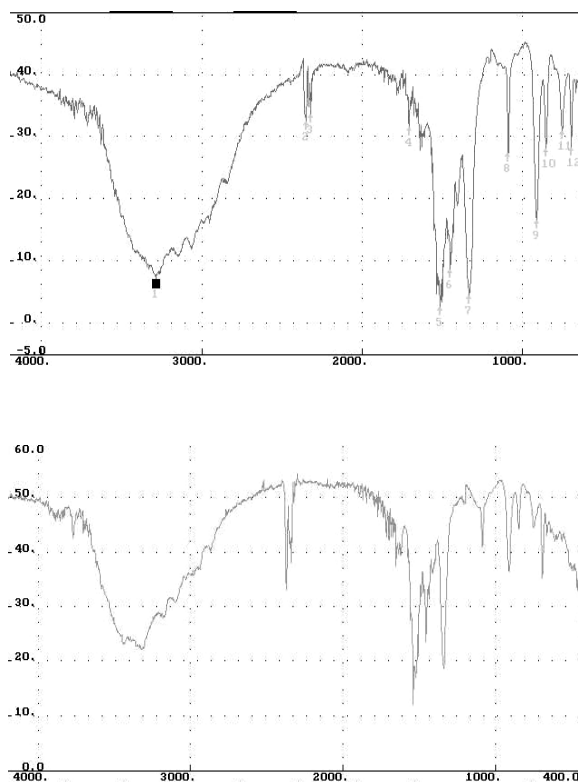


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов № 1 и № 4.

Таблица 1 - Химический состав и время реакции синтеза комплексных аммонийных солей железа(III) в насыщенных растворах карбоната аммония

№ образца	масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г	масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , г	теоретический выход, г	время реакции, мин	состав, % массовые		
					$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$
1	7,85	38,55	5	30	45,1	9,7	25,8
2	15,7	42,1	10	50	47,6	9,3	28
3	23,55	45,65	15	60	45,8	9,4	21,5
4	31,4	49,2	20	90	48	7,9	19,9

Таблица 2 - Химический состав и время реакции синтеза комплексных аммонийных солей железа (III) в условиях увеличения концентрации сульфата железа (II)

№ образца	масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г	масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , г	теоретический выход, г	время реакции, мин	состав, % массовые		
					$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$
1	7,85	35	5	30	45,6	9,6	26
2	15,7	35	10	40	45,5	9,6	25,7
3	23,55	35	15	90	42,3	9,7	26,4
4	42,3	35	27	120	40,7	11,5	27,1

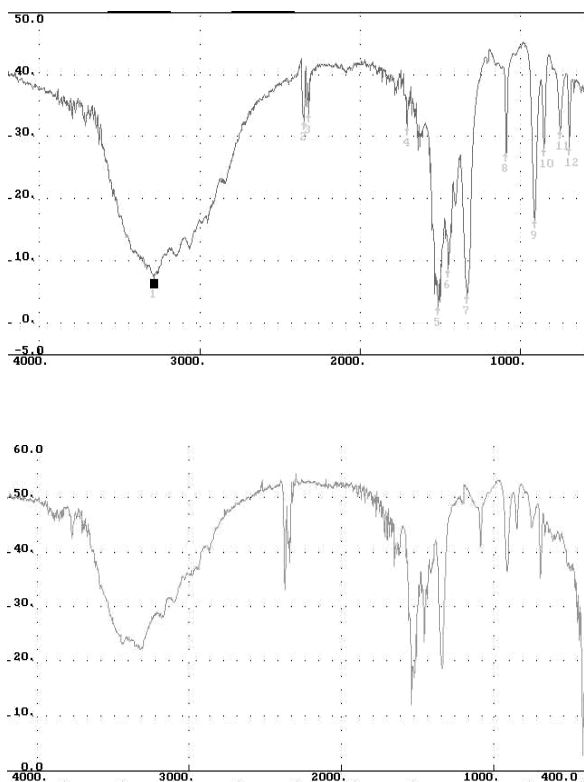


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов № 1 и № 4.

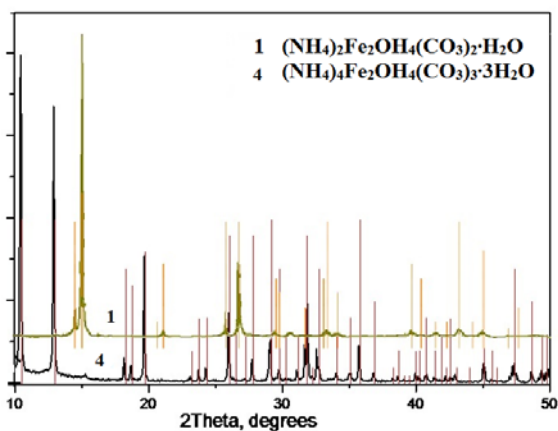


Рисунок 2 – РФА образцов № 1 и № 4.

В следующей серии опытов газообразный окислитель (кислород воздуха) был заменён на персульфат аммония, т.е. лимитирующую стадию из диффузионной области перевели в кинетическую. В фарфоровой ступке перетирали 7,85 г семиводного сульфата железа(II) и 3,55 г моногидрата карбоната аммония, при перетирании образовывалась паста, в которую по каплям прибавляли концентрированный персульфат аммония при постоянном перемешивании. В условиях этого эксперимента расход карбоната аммония снизился на порядок. В результате синтеза за 30 минут получено соединение, содержащее  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 46,9%;  $\text{NH}_3$  – 9%;  $\text{CO}_2$  – 25,4%, что

соответствует соединению  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

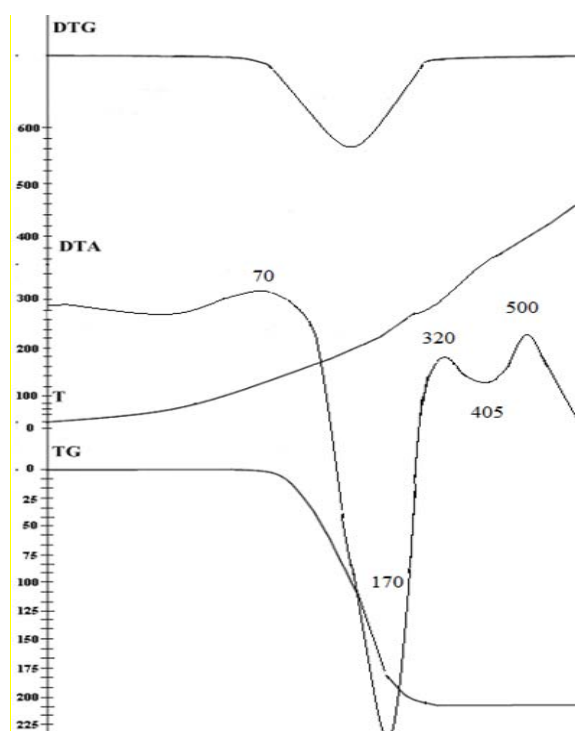


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые образца №1.

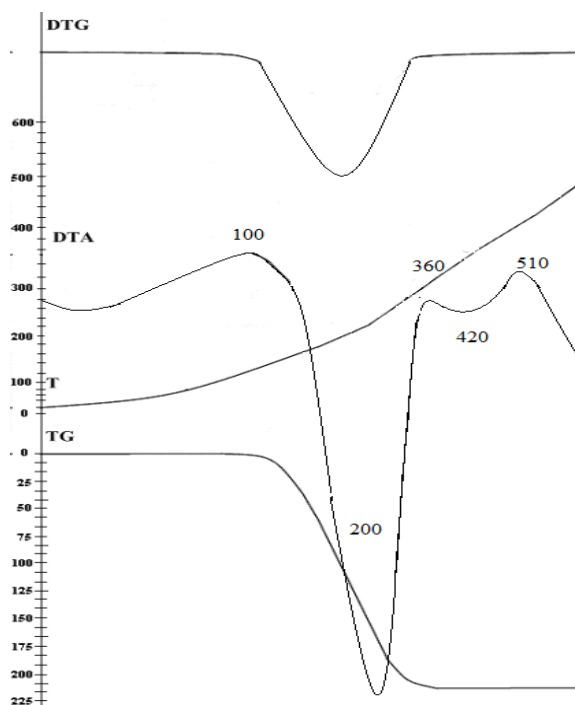


Рисунок 4 – Термогравиметрические кривые образца № 4.

## РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III)

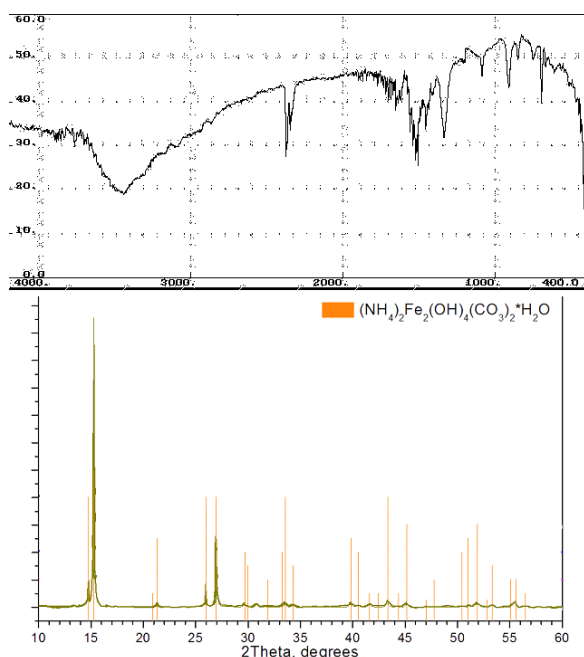


Рисунок 5 – Спектры ИК и РФА  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученного синтезом в пасте.

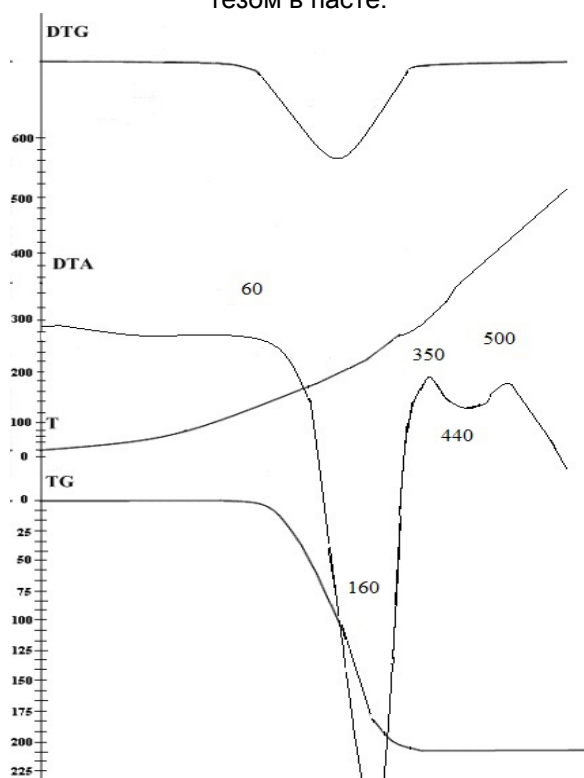


Рисунок 6 – Дериватограмма комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученной синтезом в пасте.

На рисунках 5 и 6 представлены результаты ИК, РФА и термогравиметрического анализа образца  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученного в пасте.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что химический и фазовый состав комплексных аммонийных солей гидроксокарбоната железа (III) зависит от концентрации карбоната аммония участвующего во взаимодействии с сульфатом железа (II). Проведение синтеза в пасте в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя позволило на порядок сократить концентрацию карбоната аммония для синтеза  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко И.С., Куликов А.С., Чернов М.П., Молчанов В.В. // Ползуновский вестник.-2011-№4-1-С.151-154.