

КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ: МЕХАНИЗМ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ FeOОН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р.Р. Клещева, М.А. Попов, А.В. Толчев, Д.Г. Клещев

Исследованы закономерности фазовых (в α -FeOОН) и химических (в α -Fe₂O₃) превращений неравновесных FeOОН при термообработке в различных по составу водных растворах. Анализируются вопросы о возможном составе и конфигурации кристаллообразующих комплексов, реакциях, протекающих на границе «раствор – кристалл» и при встраивании кристаллообразующих комплексов в различные атомно-гладкие грани α -Fe₂O₃.

Введение

Неравновесные мелкодисперсные (МДС) оксигидроксиды железа (III) γ - и δ -модификаций, формирующиеся в условиях высоких пересыщений при быстром окислении растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II), при дальнейшей термообработке в растворах могут испытывать фазовое (ФП) или химическое (ХП) превращения в равновесную для данных термодинамических условий фазу α -FeOОН или α -Fe₂O₃ соответственно, а фаза α -FeOОН – ХП в α -Fe₂O₃ [1–3]. Из анализа литературных данных следует, что кинетика и тип превращения, а также габитус и средний размер кристаллов формирующихся фаз зависят от многочисленных факторов: температуры термообработки, фазового и дисперсного состава МДС, ионного состава (включая pH) раствора и др. [4–8]. Мнения различных авторов о том, какие из указанных факторов оказывает доминирующее влияние на превращения МДС, во многом противоречивы. Остаются дискуссионными вопросы о механизмах ФП и ХП, их лимитирующих стадиях, причинах, приводящих к зависимости габитуса кристаллов от параметров термообработки. В этой статье на основании литературных и собственных экспериментальных данных анализируются вышеперечисленные вопросы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили однофазные образцы α -, γ - и δ -FeOОН, которые получали по стандартным методикам [2] путем окисления кислородсодержащим агентом (воздух, кислород, раствор H₂O₂) водных растворов FeSO₄ и (или) суспензий Fe(OH)₂ при квазипостоянных значениях температуры и pH реакционной среды, а также бинарные смеси α - и δ -FeOОН. Средний размер кристаллов FeOОН варьировали путем изменения температуры и средней скорости \bar{V} реакции окисления Fe²⁺ → Fe³⁺ (см. таблицу).

Условия получения, габитус и средний размер кристаллов FeOОН

Таблица

Фаза	Условия получения			Габитус кристаллов	Средний размер кристаллов d, нм
	pH	\bar{V} , моль/(дм ³ ·ч)	t, °C		
α -FeOОН	4...5	0,1...0,5	30...60	Игольчатый	d _a от 100 до 500; форм-фактор ~ 4
γ -FeOОН	6...7	1...3	10...30	Пластинчатый	d _a от 100 до 1000; d _c от 50 до 500; d _b ~ 3
δ -FeOОН(I)	10,5	2	15	Эллипсоидальный	d _a ~ 10; форм-фактор ~ 2
δ -FeOОН(II)	12	2	80	Таблитчатый	d _a ~ 200; d _c ~ 50

Полученные осадки отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов и репульпировали в H_2O ($pH \sim 7$), а также в водных растворах H_2SO_4 ($2 \leq pH \leq 6$), $NaOH$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Ti_2(SO_4)_3$ и $SnCl_2$ различной концентрации. Эти суспензии подвергали термообработке как в реакторах открытого типа при температурах (t) от 60 до 100 °С, так и в автоклавах в условиях повышенного парциального давления паров воды в интервале от 110 до 240 °С в течение от 0,1 до 30 ч. Время нагрева суспензии до заданной температуры составляло от 0,1 до 1 ч; точность поддержания постоянной температуры – ± 3 °С.

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа и трансмиссионной электронной микроскопии, а химический состав раствора – методами аналитической химии. Кинетику массообмена между твердой фазой и раствором в процессах ФП и ХП исследовали методом нейтронной активации и γ -спектрометрии.

Результаты

А. Факторы, влияющие на кинетику ФП и ХП. Нижняя температурная граница t_1 макроскопического проявления ФП и ХП зависит от фазового и дисперсного состава $FeOOH$, ионного состава раствора и массовой доли твердой фазы в суспензии, а кинетика и тип превращения – наряду с этим зависят еще и от температуры термообработки. Подтверждением этому являются следующие экспериментальные факты:

а) при приблизительно одинаковых условиях термообработки, включая средний размер кристаллов d , температура t_1 для исследованных $FeOOH$ изменяется в последовательности:

$$t_1(\alpha) > t_1(\gamma) \approx t_1(\delta) [9];$$

по мере увеличения d при фиксированной температуре термообработки уменьшается скорость ФП и ХП и, напротив, возрастает температура устойчивости метастабильной фазы (рис. 1);

б) температура t_1 возрастает, а скорость ФП и ХП, напротив, уменьшается с увеличением массовой доли $FeOOH$ и вязкости суспензии [9];

в) при прочих одинаковых условиях скорость ФП и ХП монотонно возрастает с увеличением температуры термообработки (рис. 2);

г) в системах $\gamma(\delta)-FeOOH-H_2O$ при $t < 80$ °С $FeOOH$ испытывает ФП в $\alpha-FeOOH$, а при более высоких температурах – ХП в $\alpha-Fe_2O_3$ [2]. Это согласуется с диаграммой состояния системы $Fe_2O_3-H_2O$ [10] и свидетельствует о том, что рост кристаллов при ФП и ХП протекает в условиях, близких к равновесным;

д) все исследованные дисперсионные среды по степени инициирующего влияния на кинетику ФП и ХП $FeOOH$, а также в зависимости от протекающих при термообработке элементарных процессов, можно разделить на четыре группы [11,12]: первая – H_2O и растворы H_2SO_4 , $NaOH$ ($C_{NaOH} \leq 0,5$ моль/дм³), $NiSO_4$,

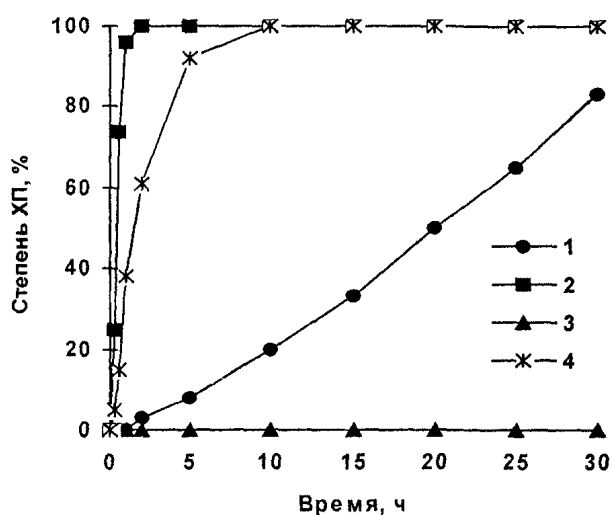


Рис. 1. Кинетика ХП ($t = 95$ °С) образца $\delta-FeOOH(I)$ в H_2O (1), 0,25 М растворе $FeSO_4$ (2) и образца $\delta-FeOOH(II)$ в H_2O (3), 0,25 М растворе $FeSO_4$ (4)

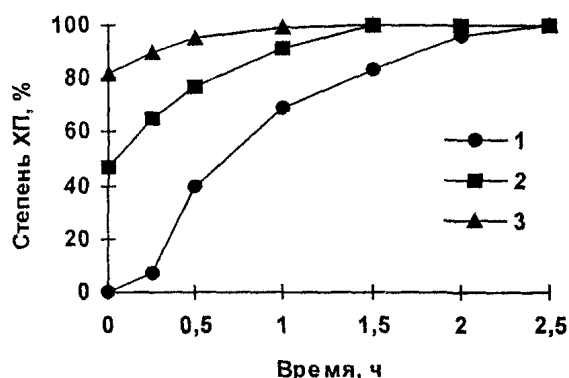


Рис. 2. Влияние температуры термообработки на кинетику химического превращения $\delta-FeOOH(I) \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$: 1– 125; 2– 150; 3– 175 °С

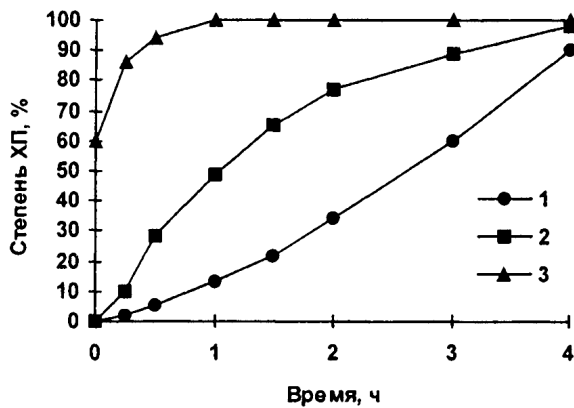


Рис. 3. Влияние ионного состава раствора на кинетику ХП α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ ($t = 200$ °C):
1 – H₂O; 2 – 0,05 М раствор H₂SO₄;
3 – 0,1 М раствор FeSO₄

лентного количества Fe²⁺-ионов; на второй стадии термообработки ($\tau > \tau_1$) оставшаяся часть кристаллов FeOOH испытывают ФП или ХП в фазы α -FeOOH или α -Fe₂O₃ соответственно.

Б. Факторы, влияющие на средний размер и габитус кристаллов α -Fe₂O₃. Фаза α -Fe₂O₃, образующаяся в результате ХП FeOOH в нейтральных, слабокислых и слабощелочных средах (растворы первой, третьей и четвертой групп), характеризуется изометрической формой кристаллов. В одинаковых по составу растворах средний размер d кристаллов α -Fe₂O₃ монотонно возрастает с ростом как температуры термообработки, так и среднего размера кристаллов FeOOH. При фиксированных значениях температуры и дисперсного состава FeOOH величина d кристаллов α -Fe₂O₃, образовавшихся в растворах FeSO₄, в 2...4 раза больше таковых, чем у α -Fe₂O₃, полученных при ХП FeOOH в растворах первой группы. Путем варьирования температуры, дисперсного состава FeOOH и ионного состава раствора можно целенаправленно получать практически монодисперсные порошки α -Fe₂O₃ со средним размером кристаллов от 40 до 500 нм (рис. 4а, б). У кристаллов α -Fe₂O₃ с $d > 150$ нм проявляется огранка в виде кубических и октаэдрических морфологических форм.

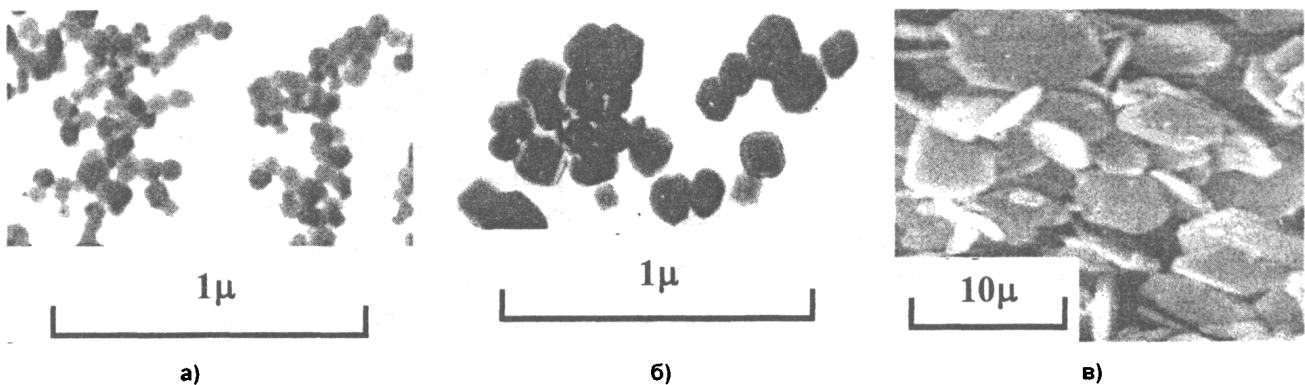


Рис. 4. Микрофотографии образцов α -Fe₂O₃, полученных при ХП δ - (а) и α -FeOOH (б) в дистиллированной воде и α -FeOOH (в) в 3 М растворе NaOH ($t = 210$ °C)

При ХП FeOOH в сильнощелочных растворах ($C_{\text{NaOH}} > 2$ моль/дм³) образуется α -Fe₂O₃ с ярко выраженным таблитчатым габитусом кристаллов [13] (рис. 4в). Из данных рентгенографии следует, что у этих кристаллов плоскость пластины перпендикулярна кристаллографическому направлению {001}. При термообработке смесей α - + δ -FeOOH с увеличением массовой доли фазы δ -FeOOH отмечено монотонное уменьшение средних значений толщины и линейного размера кристаллов α -Fe₂O₃ (рис. 5).

С. Кинетика массообмена между FeOOH и дисперсионной средой. Из данных нейтронной активации и γ -спектрометрии (рис. 6) следует, что при термообработке γ (δ)-FeOOH в растворе

FeSO_4 концентрация C_0 ионов радионуклеида ^{59}Fe с течением времени монотонно возрастает [14]. Зависимость C_0 от τ в системах $\text{FeOOH-H}_2\text{O}$ и $\text{FeOOH-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ носит экстремальный характер: сначала C_0 возрастает, достигает максимального значения C_0^{max} , а затем монотонно уменьшается. По своей величине C_0^{max} в H_2O и растворе H_2SO_4 соответственно в 12 и 3,5 раза меньше, чем в растворе FeSO_4 .

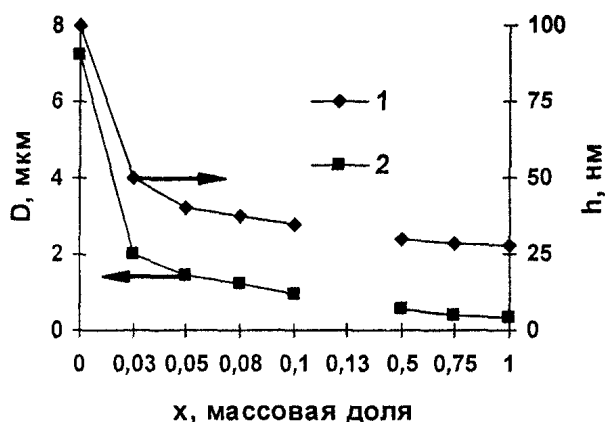


Рис. 5. Зависимости среднего линейного размера D и толщины h пластинчатых кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формирующихся при термообработке смеси фаз $\alpha\text{-} + \delta\text{-FeOOH}$ ($t = 235^\circ\text{C}$; $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/дм³) от массовой доли $\delta\text{-FeOOH}$

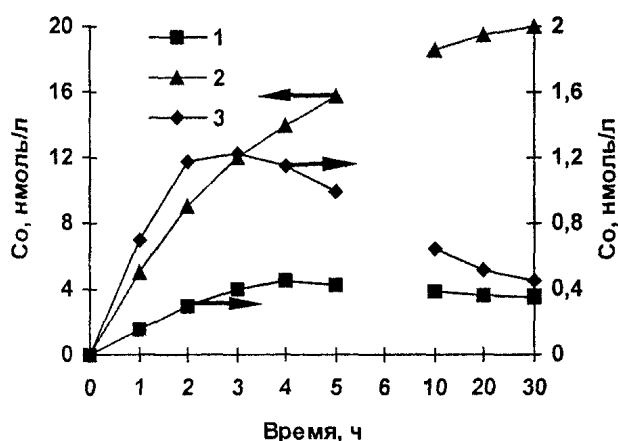


Рис. 6. Кинетика массообмена между твердой и жидкой фазами в системах $\delta\text{-FeOOH(l)} - \text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4$ (а), $\delta\text{-FeOOH(l)} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (б) и $\delta\text{-FeOOH(l)} - \text{H}_2\text{O}$ (в) ($t = 95^\circ\text{C}$)

б) взаимодействия между АГК с образованием зародышей новой фазы и полиядерных кристаллообразующих комплексов (КОК);

в) встраивания КОК в поверхностный слой зародыша (кристалла), осложненное реакциями дегидратации и (или) оляции, и (или) оксоляции [2].

В. Реакции взаимодействия на границе «твердое тело – раствор». Очевидно, что интенсивность массопереноса в МДС во многом зависит от природы дисперсионной среды. В частности, в средах, взаимодействие которых с оксидами металлов пренебрежимо мало (воздух, инертные газы), концентрация атомов, достаточная для активации в МДС процессов коалесценции и спекания, достигается при относительно высоких температурах (например, для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $\sim 500^\circ\text{C}$ [11]). Напротив, в химически активных к МДС средах теплота, выделяющаяся при химической

Обсуждение

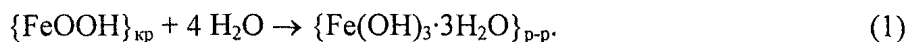
А. Механизм ФП и ХП FeOOH в растворах. Появление в растворе ионов ^{59}Fe и изменение с течением времени их концентрации свидетельствует о наличии массообмена между твердой фазой и раствором. В системах $\text{FeOOH-H}_2\text{O}$ и $\text{FeOOH-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ рост C_0 обусловлен процессом растворения FeOOH , а экстремальный вид зависимости C_0 от τ объясняется меньшей величиной растворимости $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по сравнению с FeOOH [15] и увеличением со временем массовой доли этой фазы в суспензии. Отсутствие экстремума на кривой зависимости C_0 от τ в системе $\text{FeOOH-H}_2\text{O-FeSO}_4$, монотонное увеличение C_0 , в том числе и по окончании ХП, при практически постоянной общей концентрации Fe^{2+} в растворе связано с тем, что в данной системе наряду с процессами растворения и конденсации имеет место обмен стабильными и радиоактивными изотопами между FeOOH и раствором FeSO_4 .

Совокупность экспериментальных данных о наличии массообмена между твердой фазой и раствором, взаимосвязи между его интенсивностью и кинетикой ФП и ХП, зависимости морфологии и среднего размера кристаллов равновесных фаз от состава раствора и др. позволяет сделать вывод о том, что ФП и ХП FeOOH в растворах осуществляется по механизму «растворения – осаждения» (РОМ). В качестве элементарных РОМ включает следующие процессы:

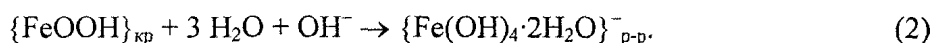
а) растворения кристаллов неравновесной фазы с образованием аквагидрокомплексов (АГК) железа (III);

реакции, приводит к локальному перегреву КОК поверхности кристалла и разрыву его связей с кристаллической решеткой и, как следствие, к снижению температуры макроскопического проявления РОМ [16].

Проанализируем возможные химические реакции между FeOОН и исследованными растворами. В растворах первой группы на поверхности кристаллов может протекать реакция гидратации иона железа (III), в результате которой Fe(III) из кристалла переходит в раствор:



В концентрированных растворах NaOH, по-видимому, протекает реакция взаимодействия FeOОН со щелочью, приводящая к увеличению концентрации АГК железа (III) в растворе и, как следствие, к ускорению ФП и ХП FeOОН по сравнению с растворами первой группы:



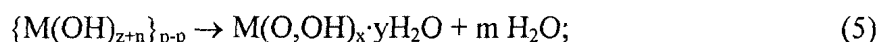
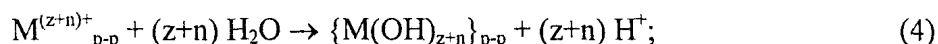
Рассмотрим возможный механизм каталитического влияния Fe²⁺-ионов на ФП и ХП неравновесных FeOОН. Изменение состава твердой и жидкой фаз на первой стадии термообработки FeOОН в растворах Ti₂(SO₄)₃ и SnCl₂ позволяет сделать вывод о протекании в системе следующих взаимодействий:

а) окислительно-восстановительной реакции, локализованной на границе раздела кристалл – раствор:

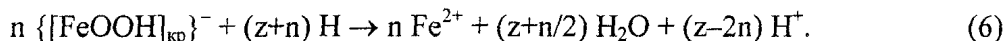


где M^{z+} – Ti³⁺, Sn²⁺; n = 1(2) для Ti³⁺ (Sn²⁺) соответственно;

б) гидролиза и поликонденсации M^{(z+n)+}-ионов:

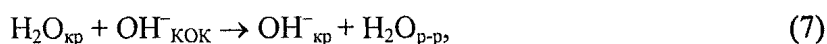


в) растворения комплексов {[\text{FeOОН}]_{кр}}⁻:

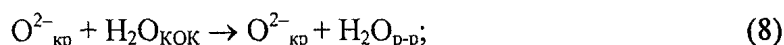


С точки зрения термодинамики реакция (3) дозволена для любых M^{z+}-ионов, имеющих неотрицательную алгебраическую сумму окислительно-восстановительных потенциалов с ионами Fe(III)_{кр}, а следовательно, и для Fe²⁺-ионов. Совокупностью реакций (3)–(6), в которых M^{z+} = Fe²⁺, а n = 1, и объясняется каталитическое влияние Fe²⁺-ионов на ФП и ХП FeOОН в растворах.

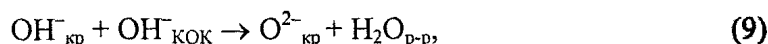
С Структура КОК и рост кристаллов. Согласно представлениям, разработанным в работе [17], рост кристаллов оксидных соединений железа (III) в растворах осуществляется путем встраивания в их поверхностный слой КОК, состав и структура которых определяется состоянием Fe³⁺-ионов в растворе. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах (3 < pH < 10) с учетом электронейтральности кристалла атомно-гладкая грань {100} α-Fe₂O₃ состоит (рис. 7а) из чередующихся слоев молекул воды (слой I) и анионов кислорода (слой II), а грань {001} – только из OH⁻-групп, которые образуют на ней плоскую гексагональную сетку (рис. 7б). В вышеуказанных растворах АГК железа (III) имеет состав [Fe(OH)₃·3H₂O]⁰ [18]. Согласно модели [17] из этих ФГК формируется биядерный электронейтральный КОК-1, состоящий из двух сочлененных по ребру октаэдров (рис. 7в), следующего состава: [Fe₂(OH)₆·4H₂O]⁰. При встраивании КОК-1 в грань {100} в точках 1–3 протекают реакции оляции



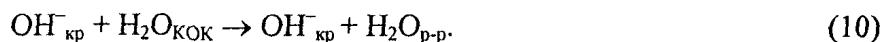
в точках 4 и 5 – реакции дегидратации



на грани {001} в точках 1–3 – реакции оксоляции



а в точках 4 и 5 – реакции оляции



При ХП FeOOH в растворах с $3 < \text{pH} < 10$ формируются изометричные по форме кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о близких значениях как констант скорости роста граней $\{100\}$ и $\{001\}$, так и сопутствующих процессу встраивания КОК химических реакций.

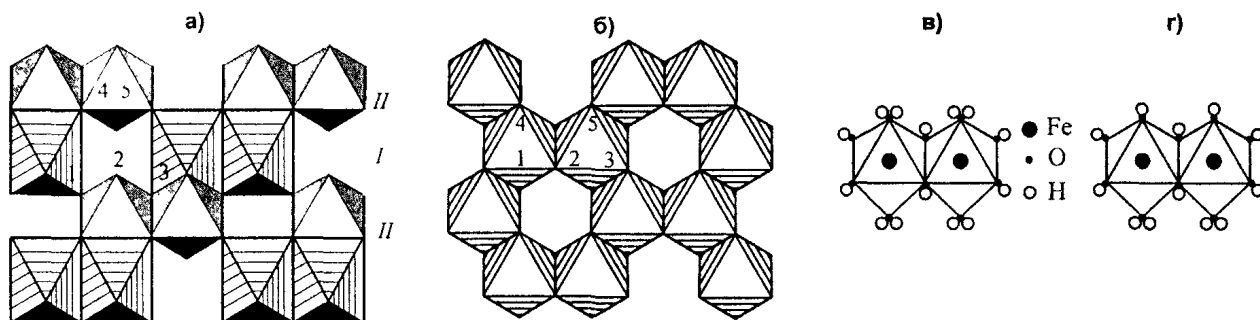
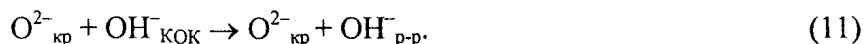


Рис 7 Фрагменты плоскостей $\{100\}$ (а) и $\{001\}$ (б) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полиэдрической интерпретации и структура кристаллообразующих комплексов $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в) и $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ (г)

В концентрированных растворах NaOH ($\text{pH} > 10$) щелочь может вступать в реакцию как с поверхностью кристалла, так и с КОК. По данным работы [19] в таких растворах формируется АГК железа (III) состава $[\text{Fe}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$. По аналогии с работой [17] можно предположить, что в этом случае образуется биядерный КОК-1' состава $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ (рис. 7г). В свою очередь на поверхности кристалла возможны следующие реакции взаимодействия со щелочью: на грани $\{001\}$ – оксоляции с образованием мостиковых оксосвязей между ионами железа (III); на грани $\{100\}$ – замещения молекул воды на OH-группы гидроксида натрия.

В связи с этим в растворах NaOH изменяется тип реакций, протекающих при встраивании КОК-1'. В частности, на грани $\{100\}$ в этом случае в точках 1–3 реализуется реакция оксоляции (9), а в точках 4 и 5 – реакция дегидратации (8). На грани $\{001\}$ в точках 4 и 5 также протекает реакция дегидратации (8), а в точках 1–3 – реакция дегидроксилирования:



Наиболее выгодными с термодинамической точки зрения являются реакции оксоляции и дегидратации, сопровождающиеся установлением прочных оксосвязей между ионами железа (III) поверхности кристалла и КОК и, как следствие, уменьшением свободной энергии системы «кристалл – КОК». Для активации реакции дегидроксилирования (11) необходимо затратить энергию на разрыв связи Fe–OH, которая по величине близка к энергии оксосвязи. Вследствие этого константа скорости реакции (11) по сравнению с реакциями (7)–(10) пренебрежимо мала. Этим объясняется преимущественный рост кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в сильнощелочных средах в направлениях типа $\{100\}$, а, следовательно, и формирование анизометричных по форме кристаллов.

Выводы

1 Фазовые (в $\alpha\text{-FeOOH}$) и химические (в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) превращения неравновесных FeOOH при термообработке в растворах реализуются по механизму «растворение – осаждение» и сопровождаются массообменом между твердой фазой и раствором. Выявлены основные параметры (температура, ионный состав раствора, фазовый и дисперсный состав FeOOH), влияющие на кинетику и тип превращения, средний размер и габитус кристаллов равновесной фазы.

2 Рассмотрены вопросы о возможном составе и конфигурации кристаллообразующих комплексов, реакциях, протекающих на границе «раствор – кристалл» и при встраивании кристаллообразующих комплексов в различные атомно-гладкие грани $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № Р 2001 урчел 03-03, а также при финансовой поддержке Правительства Челябинской области, грант А2003287

Литература

1. Feitknecht W. // *Zs. Elektrochem.* – 1959. – Bd. 63. – № 1. – S. 34–43.
2. Клещев Д.Г., Шейнкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 248 с.
3. Bernal J.D., Dasgupta D.R., Mackay A.S. // *Clay Miner. Bull.* – 1959. – V. 4. – № 1. – P. 15–30.
4. Keller P // *Werkstoffe Korros.* – 1969. – B. 20. – № 2. – S. 102–108.
5. Гипергенные окислы железа. / Под ред. Н.В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 206 с.
6. Hiller J.E. // *Werkstoffe Korros.* – 1966. – B. 17. – № 11. – S. 943 – 951.
7. Bechine K., Subrt J., Hanslik T. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1982. – B. 489. – № 6. – S. 186–196.
8. Krause A., Moroniowna K., Przybylski E. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1934. – B. 219. – № 1–2. – S. 203–212.
9. Факторы, влияющие на кинетику превращения $\alpha(\delta)\text{-FeOОН} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, Р.Н. Плетнев и др. // *Неорган. материалы.* – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 584–586.
10. Langmuir D. // *Amer. J. Sci.* – 1971. – V. 271. – № 2. – P. 147–156.
11. Превращения микрокристаллического $\delta\text{-FeOОН}$ при термообработке на воздухе и в растворах. А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, Краснобай Н.Г. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1988 – Т. 24. – № 6. – С 964–968.
12. Толчев А В , Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе $\gamma\text{-FeOОН-H}_2\text{O-NaOH}$. // *Журн. прикл. химии.* – 2001. – Т. 74. – № 3. – С. 353–356.
13. Фазовые и химические превращения $\gamma\text{-FeOОН}$ в растворах NaOH / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев и др. // *Неорган. материалы.* – 1996. – Т. 32. – № 11. – С. 1377–1380.
14. Кинетика и механизм превращений оксигидроксидов железа в водных растворах / А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, Р.Н. Плетнев и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1993. – Т. 38. – № 4. – С. 625–630.
15. Май Л.А. // *Изв.АН Латв. ССР. Серия химическая наука.* – 1982. – № 2. – С. 292–298.
16. Клещев Д.Г., Плетнев Р.Н., Швейкин Г.П. О фазовых и химических превращениях в труднорастворимых дисперсных системах // *Докл. АН СССР.* – 1990. – Т. 309. – № 3. – С. 645–648.
17. On the mechanism of crystal formation in the $\text{FeSO}_4 - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ system. Yu.G. Raspopov, D.G. Kleschov, N.G. Krasnobai et al. // *Mat. Chem. Phys.* – 1991. – V. 30. – № 1. – P. 25–31.
18. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металла в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
19. Perrin D.D. The Stability of Iron Complexes // *J. Chem. Soc.* – 1959. – № 5. – P. 1710–1719.

Поступила в редакцию 23 апреля 2003 г.