

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Химический факультет

***Нитевидные частицы α - железа при восстановлении
гидрохлоридных форм железа (III)***

курсовая работа по неорганической химии

студентки 109 группы

Барсуковой А.А.

руководитель:

асп. Баронов С.Б.

преподаватель:

к. х. н., ст.н.с. Пресняков И.А.

Москва 2002

Оглавление

1.	Введение	3
2.	Литературный обзор	4
3.	Экспериментальная часть	8
3.1.	Приборы и реактивы	8
3.2.	Получение препаратов гидроксохлорида железа	8
3.3.	Восстановление препаратов	8
3.4.	Сканирующая электронная микроскопия	10
3.5.	Рентгенофазовый анализ образцов	12
4.	Обсуждение результатов	13
5.	Выводы	16
6.	Литература	17

1. Введение

Получение и свойства нитеобразных частиц различных металлов привлекают внимание исследователей на протяжении длительного времени. Так, помимо своей необычной формы (называемой также усами, или вискерами от английского слова “whiskers”), подобные частицы обладают свойствами, которые делают их привлекательными для применения в различных областях науки и техники. На самом деле, первые работы по получению нитеобразных кристаллов привели к началу разработки методов получения “усов” различных материалов и исследованию их физико-химических свойств. К настоящему времени синтезированы нитевидные кристаллы практически всех металлов и некоторых сплавов.[1] Все они обладают гораздо большей прочностью по сравнению с моно- и поликристаллами этих же веществ. Кроме этого, в некоторых случаях нитеобразные кристаллы отличаются существенным снижением электрического сопротивления по сравнению с поликристаллическими образцами этих же веществ.

Большинство аномалий свойств нитевидных кристаллов объясняется с позиций строения кристаллов. Так установлено [2], что механическая прочность вискерообразных кристаллов обусловлена отсутствием или малым содержанием объемных и поверхностных дефектов в материале усов. При этом фазовые переходы в таких кристаллах затруднены, так как именно наличие дефектов в кристаллической решетке существенно снижает потенциальный барьер зародышеобразования для новой фазы.

В лаборатории Гетерогенных процессов в течении последнего времени проводятся исследования образования нитеобразных частиц альфа-железа при восстановлении препаратов гидроксидных форм железа (III), полученных при взаимодействии водных растворов хлорида трехвалентного железа с аммиаком.

Целью данной работы было синтезировать нитеобразные частицы железа и исследовать некоторые их свойства.

2. Литературный обзор

Получение нитевидных частиц α -Fe путем восстановления гидроксохлоридных форм железа (III) можно разбить на несколько отдельных задач:

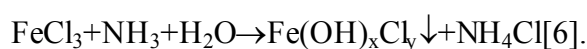
1. Получение гидроксохлоридных форм железа (свойства реагентов, способы получения),
2. Восстановление гидроксохлоридных форм железа и получение микрочастиц железа (условия, уравнения реакций, побочные продукты и т.д.),
3. Методы исследования (описание методов, основы устройства приборов).

В современной научной литературе существует несколько различных точек зрения на процесс образования нитевидных кристаллов. Из них нельзя выделить единственно правильное, или объединить все мнения в одну теорию. В экспериментальной части описано, что получение гидроксохлоридной формы проводилось путем помещения 30-и %-ного раствора FeCl_3 в атмосферу аммиака. Для того, чтобы понять механизм реакции, необходимо рассмотреть несколько возможных вариантов:

1. Взаимодействие хлорида железа с водой с многостадийным образованием гидроксида железа(III), либо с образованием FeOON (вещество, называемое гётитом).
2. Взаимодействие хлорида железа с водой с образованием различных гидроксохлоридных форм железа, при котором газообразный аммиак образует хлорид аммония, а хлор в гидроксохлориде замещается на еще одну OH-группу с образованием гидроксида железа(III).
3. Взаимодействие хлорида железа с водой с образованием различных гидроксохлоридных форм железа, при котором газообразный аммиак образует хлорид аммония, но никак не участвует в реакции образования гидроксохлорида, т.е. в растворе наиболее устойчивы фазы $\text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$.

Судя по литературным данным, первые два случая невозможны, т.к. гидроксид железа(III) в растворе неустойчив и не может осадиться [3-5]. То же можно сказать и о FeOОН . А поэтому образующаяся на поверхности капли пленка – ни что иное, как хлорид аммония, но в таком случае, цвет капли был бы белым. Отсюда можно предположить, что корка на поверхности капли - это различные гидроксохлоридные формы железа переменного состава. Естественно, нельзя отбросить вариант образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эта фаза также будет присутствовать. Поскольку двумя первыми пунктами мы пренебрегаем, следует более подробно рассмотреть последний.

Образование гидроксохлоридных форм железа связано с реакцией:



Эти гидроксохлоридные формы имеют темно-коричневый цвет, похожий на обыкновенную “ржавчину”. Когда частицы оставили сушить на воздухе, из них удалялись остатки непрореагировавшего FeCl_3 , причем вокруг частиц было отмечено образование пятна белого цвета. Судя по всему, это пятно представляет собой хлорид аммония, который не удаляется при промывании капель в растворе спирта. Это важно отметить, так как хлорид аммония может играть не последнюю роль в образовании нитевидных частиц.

Следовательно, после промывания в спирте в капле могут содержаться следующие вещества: хлорид железа III, хлорид аммония, различные гидроксохлоридные фазы железа переменного состава, а также вода.

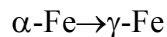
Вторая задача заключается в том, чтобы описать синтез с точки зрения теории, например, почему выбирались те или иные условия синтеза; превращения, происходящие с реагентами при таких условиях проведения синтеза, и прочие аспекты, связанные с самой постановкой синтеза и др.

Как описано в экспериментальной части, а также в литературе [7-9] восстановление гидроксохлоридных форм железа (III) в потоке водорода должно проводиться при температуре от 400° до 750°C . Такой интервал температур выбран неслучайно. Понять это можно с помощью схемы 1, приведенной ниже.

Конечно, данная схема является сильно упрощенной. Ведь при протекании реакций при данных температурах возможно также, например, восстановление трехвалентного железа до двухвалентного железа. Механизм этих реакций очень сложен и в данной работе не рассматривается.

Необходимо отметить, что существуют и другие методы получения нитевидных частиц. В работе [7] описывается восстановление хлорида двухвалентного железа до α -Fe при температуре в 700-800°C.

Переход



осуществляется при температуре около 910°C. α -Fe имеет кубическую объемноцентрированную элементарную ячейку, а γ -Fe имеет кубическую гранецентрированную элементарную ячейку.

Из схемы можно видеть, что из всех твердых фаз, присутствующих в полости частице, осталась только фаза железа. Поскольку продуктами реакций являются, в основном, газообразные вещества, то можно предположить, что образование “усов” связано именно с процессом перехода в газовую фазу продуктов реакций.

В прочитанной литературе нет единого мнения по поводу образования, свойств и строения частиц. Например, в работе [10] говорится, что полученные микрочастицы при нагревании (а точнее - “кубики”, из которых они состоят) способны выстраиваться определенным образом относительно друг друга. Но в этой работе ничего не говорится о конкретном значении температуры, до которой необходимо нагревать нити, чтобы “кубики” перераспределялись в пространстве.

Интересна также мысль, высказанная в работе [9]. В ней говорится о том, что возможность образования нитевидных частиц была исследована и на других соединениях трехвалентного железа, а также при других условиях проведения синтеза. Например: при сливании растворов FeCl_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; при использовании соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ вместо FeCl_3 для помещения в раствор аммиака; при использовании хлорида кобальта II вместо хлорида трехвалентного железа. Ни в одном из случаев образование частиц α -Fe не наблюдалось.

Как уже было отмечено раньше, частицы состоят из мельчайших частиц практически правильной кубической формы. В последнее время уделяется больше внимания исследованию самих кубиков, чем исследованию процесса образования нитевидных частиц. Как говорилось раньше, α -Fe имеет кубическую объемноцентрированную элементарную ячейку. При восстановлении гидроксохлоридных форм железа визуально было отмечено уменьшение объема полости квази-сферической частицы. Судя по всему, при восстановлении гидроксохлоридов происходит образование (до 1 мкм) частиц [9]. Не совсем

понятно, за счет каких взаимодействий между этими кубиками образуются нитевидные частицы. Кроме нитевидных частиц образуется также и корка, состоящая из α -Fe.

Из анализа проведенного обзора литературы можно сделать некоторые выводы:

- 1) Нитевидные частицы образуются, скорее всего, в результате испарения продуктов реакций, при этом маленькие частицы α -Fe переносятся этими газообразными продуктами.
- 2) При нагревании может наблюдаться самоорганизация образующихся частиц с образованием сложных морфологических форм [10].
- 3) Первичные частицы представляют собой кубики вполне правильной формы.
- 4) Явление самоорганизации не наблюдается в отсутствие первичных кубических частиц.

3. Экспериментальная часть

3.1. Приборы и реактивы

В работе использовался шестиводный хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», 16%-ный раствор аммиака марки «ч.д.а.», ацетон марки «х.ч.». Съемка электронных микрофотографий проводилась на электронном растровом микроскопе CamScan, рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре фирмы STOE с медным анодом.

3.2. Получение препаратов гидроксохлорида железа

Сферические частицы гидроксохлорида железа получали следующим образом. Готовили 30%-ный раствор FeCl_3 . Каплю раствора при помощи шприца помещали в бюкс, на дно которого был налит раствор аммиака и выдерживали ее в парах аммиака в течении 5-6 минут. При этом на поверхности капли наблюдалось формирование коричневой корки, иногда капля меняла свою форму. Сформировавшуюся каплю отделяли иглой от основания шприца и помещали на часовое стекло. Полученные препараты промывали спиртом и ацетоном, а затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1-3 суток. При высыхании частиц на стекле вокруг них наблюдалось образование ореола из мелких кристалликов белого цвета.

Приготовленные образцы представляли собой полые квази-сферические частицы гидроксохлорида железа коричневого цвета диаметром 4-6 мм с толщиной стенок не более 1 мм и массой 4-8 мг. По данным проведенных ранее в лаборатории исследований, материал образцов представлял собой аморфную гидроксохлоридную фазу трехвалентного железа.

3.3 Восстановление препаратов

Высушенные образцы в фарфоровой лодочке помещали в трубчатую кварцевую печь (рис.1). К входу печи была подведена система из аппарата Кипа ($\text{HCl}_{\text{aq}} - \text{Zn}$) и двух промывалок (с концентрированной серной кислотой и с водой)

для осушения используемого водорода, а к выходу - одна промывалка с концентрированной серной кислотой для улавливания газообразных продуктов, образующихся при нагревании и восстановлении образцов.

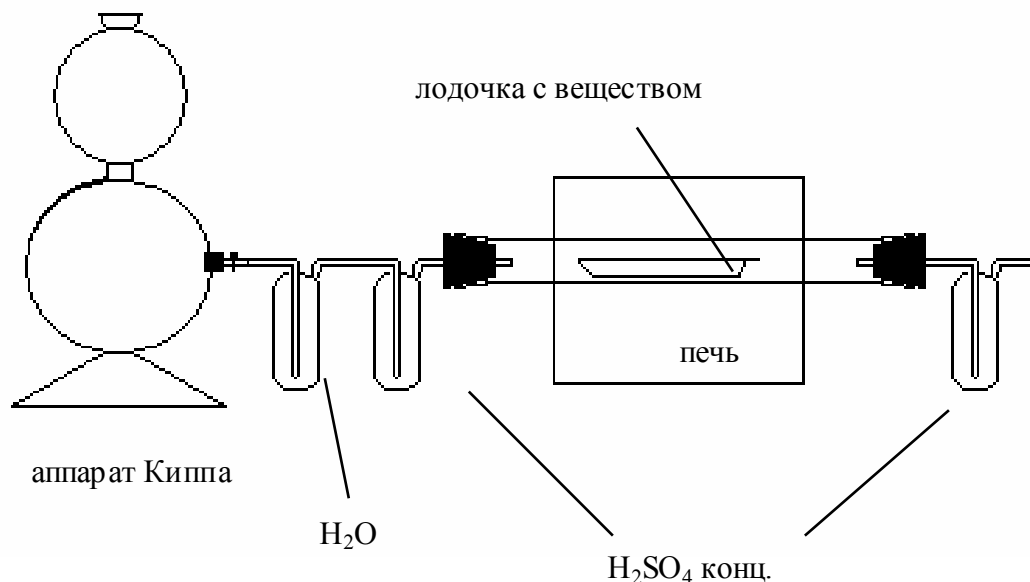


Рис. 1. Схема прибора, использовавшегося для восстановления гидроксохлоридных форм железа (III)

Температуру печи контролировали с использованием прибора “Термодат-14” и хромель - алюмелевой термопары. Температуру в системе поднимали до 550° в течении часа, затем поддерживали на уровне $550^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течении 2 часов. При этом через печь пропускали водород со скоростью 1-2 мл/с. По окончании эксперимента нагревание прекращали и охлаждали прибор в токе водорода до комнатной температуры в течение часа. Затем перекрывали ток водорода и извлекали лодочку с полученным препаратом из печи.

Синтезированный образец представлял собой вещество серого цвета с характерным металлическим блеском. При этом частицы сохраняли свою форму, однако объем их был меньше, чем объем исходных сфер (диаметр сокращался до 3-5 мм). Масса отдельной частицы в среднем составляла 8 мг.

Полученные таким образом препараты были далее охарактеризованы по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Столики для электронной микроскопии готовили следующим образом. Полые сферические частицы полученных препаратов помещали на отрезок двустороннего скотча размером 0,8 см x 0,8 см, который прикрепляли к поверхности столика для электронной микроскопии. При этом часть частиц разрушали с помощью иглы с тем, чтобы внутренняя поверхность частиц стала доступной для электронного луча

Далее на столики напыляли слой металлических платины и паладия со средним размером частиц 3-4 Å. Столики помещали в камеру микроскопа, которую затем вакуумировали и проводили съемку. Полученные микрофотографии приведены на рисунках 2-4.

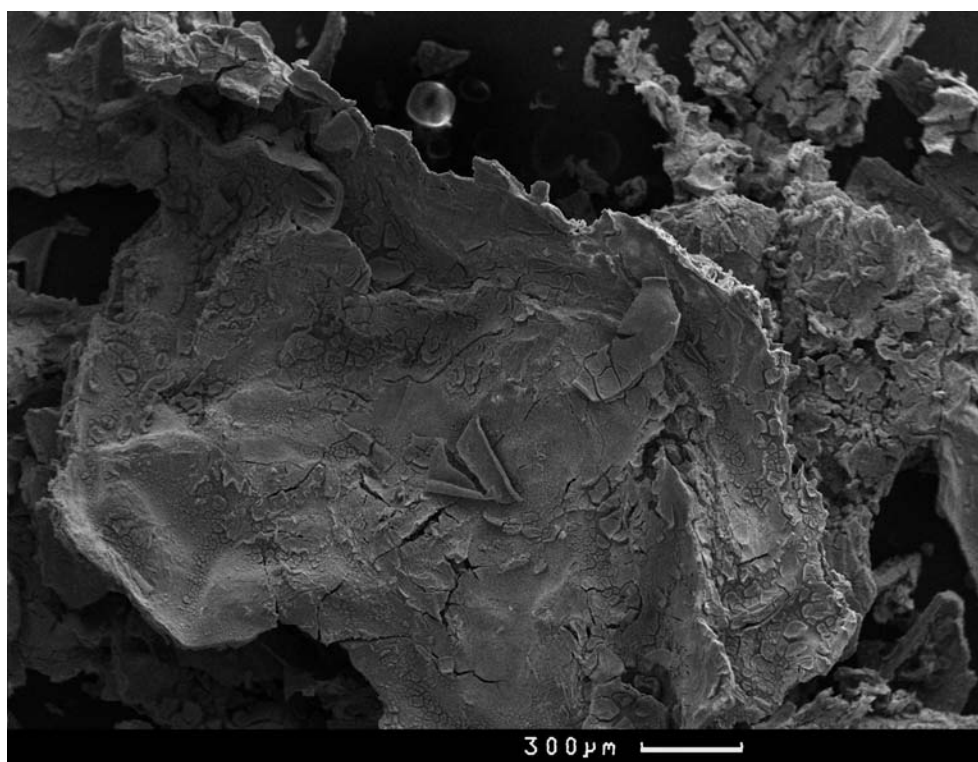
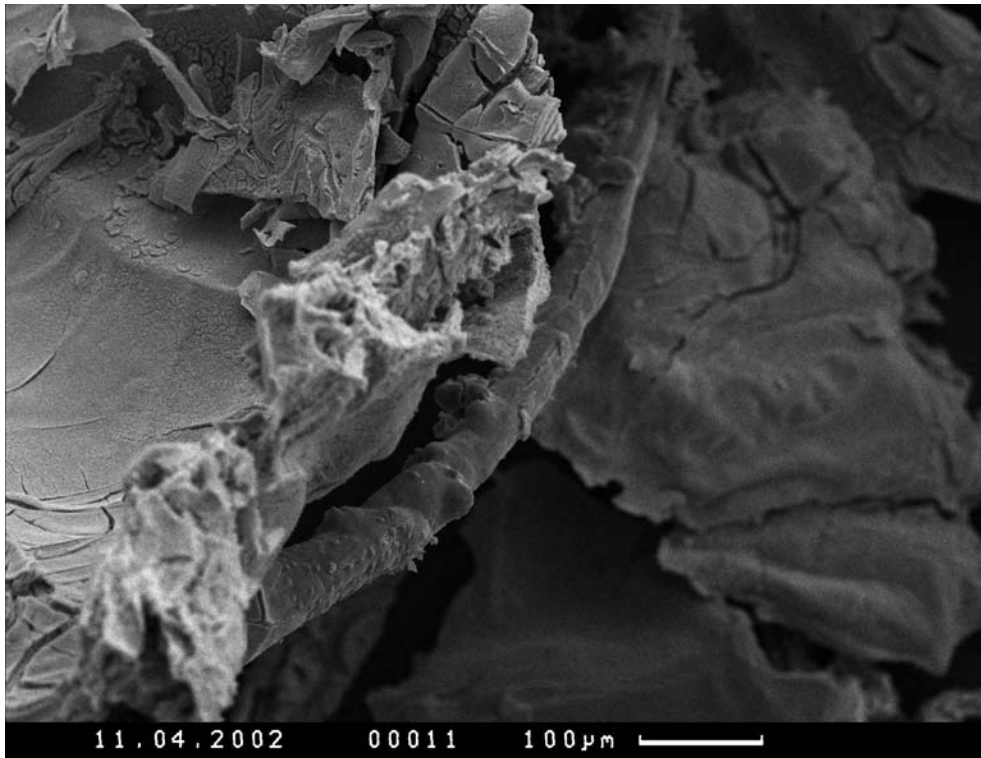


Рис. 2. Общий вид препарата



3. Нитевидная частица железа

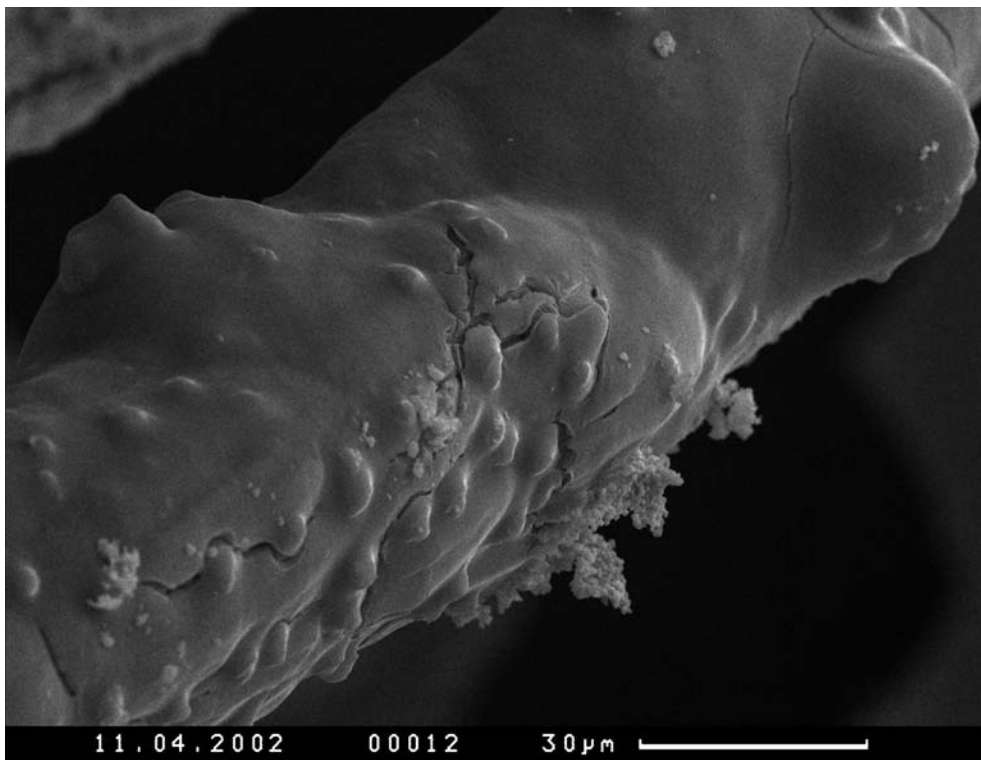


Рис. 4. Полученная частица железа при большем увеличении

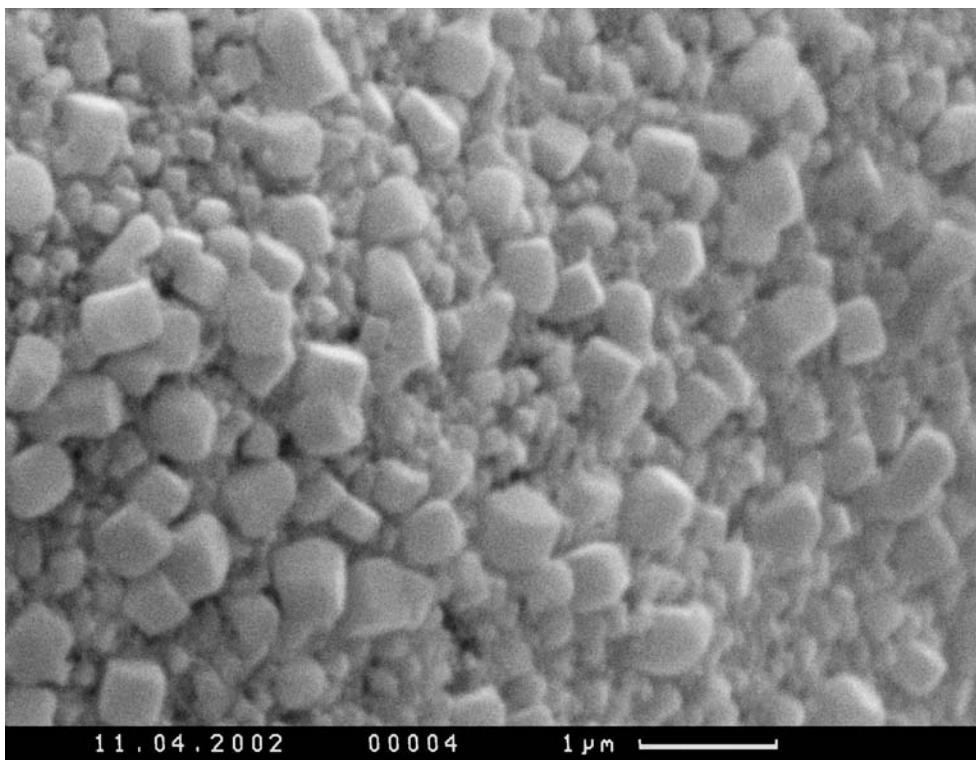


Рис. 5. Кубические частицы железа, присутствующие в образце

3.5. Рентгенофазовый анализ образцов

Для получения рентгенограммы материала полученных препаратов сферические частицы железа измельчали и снимали спектр дифракции рентгеновских лучей. На полученной рентгенограмме наблюдался один максимум при $2\Theta=44,81$ и $Int=35,09$. Согласно литературным данным, эта фаза соответствует α -Fe.

4. Обсуждение результатов

При взаимодействии раствора хлорида железа с аммиаком в системе имеют место следующие равновесия и реакции:

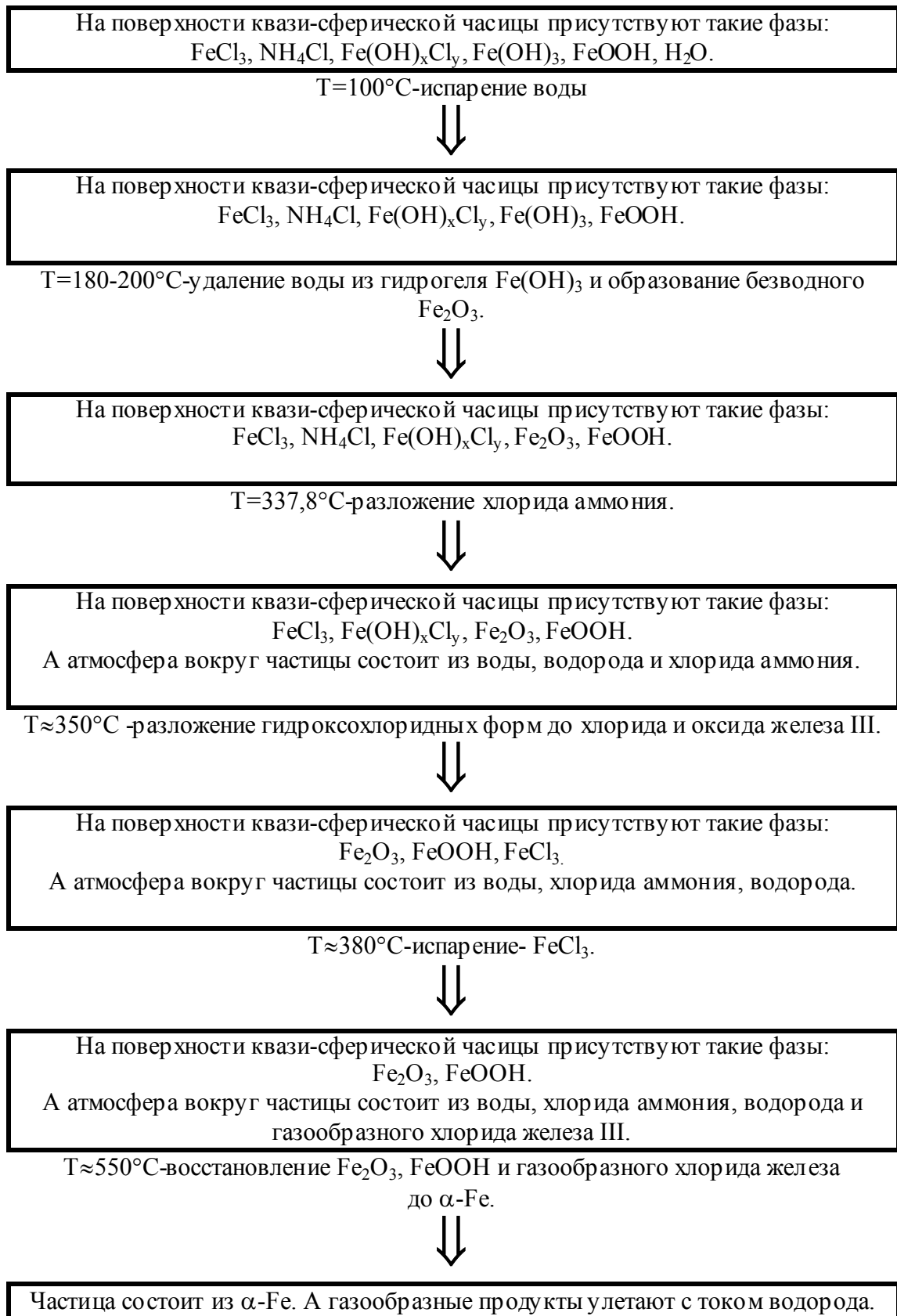
1. $\text{NH}_3 (\text{газ}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{раствор})$
2. $\text{NH}_3 (\text{раствор}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$
4. $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
5. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl}$
7. $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$
8. $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
9. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$
11. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
12. $\text{Fe}^{3+} + x(\text{OH}^-) + y \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$

Именно за счет протекания последней, двенадцатой в этом списке, реакции и образуется плотная корка на поверхности капли. Массовое содержание хлора в получаемых препаратах гидроксохлорида, по данным проведенных ранее в лаборатории исследований, составляет до 30% и зависит от времени выдерживания капли раствора хлорида железа в атмосфере аммиака.

Образование белого налета на часовом стекле вокруг сферической частицы при ее сушке на воздухе можно объяснить кристаллизацией образующегося в системе за счет реакции (10) хлорида аммония NH_4Cl , который нерастворим в спирте или ацетоне.

При нагревании высушенных препаратов в печи в токе водорода протекают следующие превращения.

Схема 1. Процессы, протекающие в системе



Согласно схеме 1, именно нелетучая гидроксохлоридная фаза, восстанавливаемая в токе водорода при высокой температуре, может образовывать зародыш для кристаллизации образующегося впоследствии при восстановлении Fe_2Cl_6 железа. Однако, существенную роль может играть сублимация и разложение NH_4Cl , так как пары этих веществ могут являться носителями наночастиц восстановленного железа, хорошо видных на рисунках 2-5, из которых, возможно, и происходит формирование усов $\alpha\text{-Fe}$, показанных на рисунках 3-4.

5. Выводы

1. Получены квази-сферические частицы гидроксохлорида железа (III) при взаимодействии водного раствора FeCl_3 с парами аммиака.
2. Полученные препараты восстановлены в токе водорода при 550°C , при этом материал исходных частиц перешел в форму α -железа.
3. Синтезированные частицы α -железа охарактеризованы по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

6. Список литературы

1. Труды I научной конференции “Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки”, ч. 1, Воронеж, 1970.
2. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М.: Металлургия, 1969.
3. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А.// Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 2. С. 472-478.
4. Бердоносов С.С., Кабанов И.А., Бердоносова Д.Г. и др. // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63, № 1. С. 5-9.
5. Бердоносов С.С. , Кабанов И.А., Мелихов И.В. и др. // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41, № 3. С. 202-205.
6. Бердоносов С.С., Кабанов И.А., Бердоносова Д.Г., Мелихов И.В. // Неорг. Мат. 1999. Т. 35, № 1. С. 61-63.
7. Бердоносов С.С. , Баронов С.Б. , Кузьмичева Ю.В. и др. // Росс.Хим.Ж. 2001. Т. 1 , N1, С. 35-42.
8. Курагина Т. П. , Кушнир И. П. , Эстрин Э. И. // Доклады АН СССР. 1968. Т. 178, № 4, С. 829-831.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971, с.1032.
10. Криворучко О.П. ,Золотовский Б. П., Буянов Р. А. и др.// Кинетика и катализ, 1977. Т.18, № 1. С.207-211.
11. Золотовский Б. П. , Криворучко О. П. , Буянов Р. А. Вопросы кинетики и катализа, Иваново, 1978 г. ,с.23-27.