

Krátká původní sdělení

DĚLENÍ „AMORFNÍ“ A „KRYS TALICKÉ“ FÁZE OXIDHYDROXIDŮ ŽELEZA

TOMÁŠ HANSLÍK, KAREL BECHINĚ, JAN ŠUBRT, VLADIMÍR ZAPLETAL

Ústav anorganické chemie ČSAV, 250 68 Řež u Prahy

Došlo 30. 8. 1978

Bylo sledováno rozpouštění některých modifikací oxidů a oxidhydroxidů železitých (α -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, γ -FeOOH, δ -FeOOH amorfní „železitý gel“) ve vodných roztocích kyseliny šťavelové a šťavelanu amonného s ohledem na možnost využití pro dělení a čištění jednotlivých fází. Během dvou hodin se v použitém činidle téměř úplně rozpouští tzv. „železitý gel“ a γ -FeOOH, ostatní studované modifikace se téměř nerozpouštějí. Rozdíly v rychlosti rozpouštění neumožnily další dělení v těchto dvou skupinách.

ÚVOD

Produkty vznikající při srážení roztoků železitých solí obsahují v závislosti na podmínkách přípravy různé modifikace krystalických i amorfních oxidů a oxidhydroxidů železitých. Kromě toho velikost částic jednotlivých fází se mění ve velmi širokých mezích, od mikronových krystalků s dobře vyvinutou strukturou až po nedokonalé krystalické shluky o rozměrech několika nm. Toto značně komplikuje fázovou analýzu, zejména kvantitativní, a proto se stále hledají a využívají metody založené na rozdílné rychlosti rozpouštění jednotlivých fází v různých činidlech. Podle literatury byly použity např. roztoky dithioničitanu, citranu a uhličitanu sodného [1], směsi šťavelanu amonného a kyseliny šťavelové [2], [3], [4] a zředěná kyselina solná [5]. Výsledky jsou obvykle interpretovány jako oddělení amorfního podílu od krystalického, z krystalických fází je však uvažován obvykle pouze α -FeOOH a α -Fe₂O₃ a tzv. amorfní fáze není blíže charakterizována.

Tato práce se zabývá studiem rozdílů v rozpouštění fázově čistých oxidů a oxidhydroxidů železitých ve směsi kyseliny šťavelové a šťavelanu amonného s cílem posouzení vhodnosti této metody pro charakterizaci a dělení jednotlivých modifikací.

POKUSNÁ ČÁST

Chemikálie:

Kyselina šťavelová p. a. (Lachema Brno)

amoniak, vodný roztok 25% p. a. (Lachema Brno).

Oxidy a oxidhydroxidy železa použité ke studiu rozpouštění byly jednak komerční železité pigmenty, jednak připravené preparáty. Ve většině případů šlo o fázově velmi čisté vzorky, jejichž čistota byla stanovena práškovou rtg. difrakcí, infračervenou a Mössbauerovou spektroskopií. Podrobná studie zabývající se fázovou analýzou směsí oxidů a oxidhydroxidů železitých je podána v jiné naší práci [6]. Velikost plochy povrchu vzorků byla měřena metodou podle Nelsena a Eggertsena, upravenou Mangelem [7].

Byly studovány vzorky:

1. Transoxide Yellow Green Shade, (Hilton Davis, Cincinnati, USA),
2. žlutý pigment Y 51, (Přerovské chemické závody, n. p.),
3. žlutý pigment Y 53, (Přerovské chemické závody, n. p.),
4. žlutý pigment Y 55, (Přerovské chemické závody, n. p.),
5. transoxide red 5201, (Hilton Davis, Cincinnati, USA),
6. vzorek α -Fe₂O₃, připravený hydrotermální dehydratací [8] žlutého pigmentu Y 51 ve vodě při 300 °C,
7. vzorek α -Fe₂O₃ připravený dehydratací [8] žlutého pigmentu Y 51 v xylenu,
8. vzorek γ -FeOOH připravený oxidačním srážením [9] roztoku FeCl₂,
9. vzorek čís. 8, zahříváný 2 h v destilované vodě při 100 °C,
10. vzorek γ -FeOOH, připravený oxidačním srážením [10] roztoku FeSO₄,
11. vzorek čís. 10 zahříváný 2 h v destilované vodě při 100 °C,
12. amorfni železitý gel připravený srážením roztoku síranu železitého amoniakem,
13. γ -Fe₂O₃ připravený oxidací Fe₃O₄,
14. δ -FeOOH připravený topochemickou oxidací [11] vodné suspenze Fe(OH)₂ peroxidem vodíku při pH 11.

Provedení pokusu: 0,1—0,3 g analyzovaného vzorku bylo přelito 100 ml 0,2M kyseliny šťavelové, jehož pH bylo upraveno amoniakem na 2,9. Směs byla míchána 2 h ve tmě [3], poté byl vzorek zfiltrován, promyt a ve filtrátu stanoven obsah Fe³⁺ komplexometrickou titrací.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Z výsledků uvedených v tabulce I je zřejmé, že použité oxidy a oxidhydroxidy železitě lze podle jejich rozpouštění v roztocích kyseliny šťavelové a šťavelanu amonného

Tabulka I
Rozpouštění oxidhydroxidů železitých v 0,2M roztoku
kyseliny šťavelové

Čís. vzorku	Fáze	Měr. povrch [m ² · g ⁻¹]	Rozp. Fe [%]
1	α -FeOOH	133,4	1,74
2	α -FeOOH	17,9	0,60
3	α -FeOOH	11,6	0,30
4	α -FeOOH	10,1	0,10
5	α -Fe ₂ O ₃	131,0	0,63
6	α -Fe ₂ O ₃	5,7	3,75
7	α -Fe ₂ O ₃	17,3	0,94
8	γ -FeOOH	153,0	95,50
9	γ -FeOOH	146,0	95,70
10	γ -FeOOH	156,0	94,70
11	γ -FeOOH	148,0	97,40
12	amorf. gel	200*	96,00
13	γ -Fe ₂ O ₃	9,5	0,89
14	δ -FeOOH	100*	26,00

pH roztoku kyseliny šťavelové upraveno amoniakem na 2,9
doba rozpouštění 2 h

teplota 20 °C

* Velký rozptyl naměřených hodnot.

rozdělit na dvě skupiny. Během dvou hodin se prakticky úplně rozpouští tzv. „železitý gel“ a γ -oxidhydroxid železitý (lepidokrokrit).

Mezi fáze, které se prakticky nerozpouštějí patří α -oxidhydroxid železitý (goethit), α -oxid železitý (hematit), γ -oxid železitý (maghemit) a pravděpodobně také δ -oxidhydroxid železitý. Poslední modifikaci je však obtížné připravit ve fázově čistém stavu a získané preparáty téměř vždy obsahují větší množství amorfního podílu.

¹ Z tabulky I je dále patrný malý vliv velikosti částic (resp. velikosti plochy povrchu vzorků na jejich rozpouštění v použitém činidle).

Lze tedy konstatovat, že frakční rozpouštění ve vodných roztocích šfavelanu amonného a kyseliny šfavelové může být vhodnou doplňkovou metodou při komplexní analýze směsí oxidů a oxidhydroxidů železitých, zejména ve spojení s metodami fázové analýzy (infračervené a Mössbauerovy spektroskopie, rtg. difrakce).

Literatura

- [1] Mehra O., Jackson M. L.: Nat. Conf. Clay Minerals 7, 317 (1960).
- [2] McKeaghe J. A., Day J. H.: Can. J. Soil 46, 13 (1966).
- [3] Landa E. R., Gast R. G.: Clays and Clay Minerals 21, 121 (1973).
- [4] Pawluk S.: Can. J. Soil Sci 52, 119 (1972).
- [5] Malachov V. V., Krivoručko O. P., Lokotko L. F., Truchačeva V. A., Bujanov R. A.: Kinetika i kataliz 19, (2), 447 (1978).
- [6] Hanousek F., Šubrt J. a kol., Chem. listy, v tisku.
- [7] Mangel A.: Silikáty 8, 157 (1964).
- [8] Hanzlík T., Bechyně K., Šubrt J., Zapletal V.: Silikáty 24, 185 (1980).
- [9] Brauer G.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, II. Band, F. Enke Verlag, Stuttgart 1962.
- [10] Šolcová A. a kol.: Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 133 (1980).
- [11] Glemser O., Gwinner E.: Z. anorg. allgem. chem. 240, 161 (1939).

РАЗДЕЛЕНИЕ АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ОКСИДГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Томаш Ганслик, Карел Бехине, Ян Шубрт, Владимир Заплетал

Институт неорганической химии ЧСАН, Ржеж под Прагой

Исследовали растворение некоторых модификаций синтетических окислов и оксид-гидроокислов трехвалентного железа (α -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, γ -FeOOH, δ -FeOOH, аморфный гель трехвалентного железа) в водных растворах павелевой кислоты и оксалата аммония с целью их использования для разделения и очистки отдельных модификаций.

0,1—0,3 г образца перелили 100 мл 0,2 м раствора щавелевой кислоты, рН которого обрабатывали аммиаком на 2,9. Смесь перемешивали 2 часа без доступа света и установили содержание железа во фильтрате и твердой фазе. Получили следующие величины растворенной доли железа у отдельных модификаций: α -FeOОН 0,1—0,74 %, α -Fe₂O₃ 0,63—3,75 %, γ -FeOОН 94,7—97,4 %, γ -Fe₂O₃ 0,89 %, аморфный гель трехвалентного железа 96 %, δ -FeOОН 26 %. Следовательно, в течение двух часов в применяемом растворителе растворяется почти полностью так наз. гель железа и γ -FeOОН, в то время как другие исследуемые модификации практически не растворяются. Разность в скорости растворения не дает возможность дальнейшего разделения в этих двух группах.

SEPARATION OF THE AMORPHOUS AND THE CRYSTALLINE
PHASES OF IRON OXIHYDROXIDES

Tomáš Hanslík, Karel Bechině, Jan Šubrt, Vladimír Zapletal

Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Řež near Prague

The study was concerned with the dissolving of some modifications of synthetic ferric oxides and oxihydroxides (α -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -Fe₂O₃, γ -FeOOH, δ -FeOOH, amorphous ferric gel) in aqueous solutions of oxalic acid and ammonium oxalate with respect to the possibility of utilizing the process for the separation and purification of the individual modifications.

100 ml 0.2 M solution of oxalic acid, the pH of which had been adjusted with ammonia to 2.9, was introduced to 0.1—0.3 g of the sample. The mixture was agitated for 2 hours in darkness and the iron content in the filtrate and in the solid phase was determined. The following values of dissolved proportion of iron for the individual modification were determined: α -FeOOH 0.1—0.74 %, α -Fe₂O₃ = 0.63—3.75 %, γ -FeOOH 94.7—97.4 %, γ -Fe₂O₃ 0.89 %, amorphous ferric gel 96 %, δ -FeOOH 26 %. In the course of 2 hours the agent therefore dissolves almost completely the so-called ferric gel and γ -FeOOH, while the other modifications remain virtually undissolved. The differences in the rate of dissolution do not allow further separation in the two groups.
