

crystal-chemical transformation are investigated. The analytical expression of connection of balanced oxygen pressure over solution with compound and temperature with allow to make synthesis on given program is defined.

1. *А.с. СССР № 756494 / М.А. Зиновик // Открытия. Изобрет.* -1980. -№ 30.
2. *Рабкин Л.И., Саскин С.А., Эпштейн Б.М. Ферриты.* -Л.: Энергия, 1968.
3. *Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганич. материалов.* -1971 -7, № 1. -С. 132.
4. *Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория.* -1974. -4. -С. 49.
5. *Зиновик М.А., Давидович А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26. -№ 6. -С. 1586.
6. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Бобов А.П. // Журн. физ. химии.* -1980. -54, № 2. -С. 526.
7. *Зиновик М.А., Липатов П.В., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР.* -1984. -275, № 2. -С. 397.
8. *Smiltens J. // J. Amer. Chem. Soc.* -1957. -79. -Р. 4881.
9. *Bergstein A. // Mater. Res. Bull.* -1968. -3, № 10. -Р. 787.
10. *Сапожникова Э.Я., Давидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26, № 7. -С. 1751.
11. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М. и др. // Деп. ВИНТИ,* № 619-69, 1969.
12. *Левин Б.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ.* -1954. -18. -С. 519.
13. *Carter R.E., Ruchardson F.D. // Trans. Metallurg. Soc. АIME.* -1954. -200. -Р. 1244.
14. *Третьяков Ю.Д., Хомяков А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1963. -8. -С. 2569.
15. *Третьяков Ю.Д. // Термодинамика ферритов.* -Л.: Химия, 1967.
16. *Forster R.K., Welch A.J.E. // Trans. Forad. Soc.* -1956. -52. -Р. 1636.
17. *Ellis W.C., Greiner E.S. // Trans. A.S.M.* -1941. -29. -Р. 415.
18. *Браховецкий Б.Г., Балакирев В.Ф., Попов Г.П. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* -1972. -15, № 4. -С. 5666.
19. *Маскутов И.А., Лыкасов А.А. // Изв. вузов. Черн. мет.* -1974. -№ 2. -С. 1820.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 03.04.2003

УДК 541.18.043

**В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило**

## **ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАХМАЛА**

Исследован процесс формирования гидроксидов и оксидов железа в растворе крахмала и сахаров при различных рН среды. Показано, что в растворе крахмала размер дисперсных частиц практически не меняется до рН среды, близкого к 11, а затем снижается, тогда как в растворе сахарозы размер частиц гидроксидов железа увеличивается с возрастанием рН до 8, а затем снижается в результате образования оксидов железа. При взаимодействии крахмала с ионами железа (III) протекает окисление концевых альдегидных групп крахмала и образование комплексов железа с крахмалом. Предложен механизм формирования частиц оксидов железа при изменении рН среды.

Использование магнитных частиц в носителях информации привело к интенсификации исследований в области их получения и изучения процесса образования оксидов металлов [1]. Магнитные свойства частиц зависят от их размеров и условий получения [2, 3]. Для частиц малых размеров магнитный момент доменов пропорционален их размеру [2], а для частиц с количеством атомов металла менее 5 магнитные свойства практически исчезают. Коллоидные частицы магнитных материалов, стабилизированные в жидкой фазе, используют как магнитные жидкости [4]. Для стабилизации частиц оксидов металлов используют стабилизаторы [5] и дифи-

льные полимеры, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные блоки в полимерной цепи [1, 6]. Наиболее распространенным методом получения магнитных коллоидов является химический синтез [1, 7] (подщелачивание растворов солей металлов в присутствии стабилизаторов, растворов полимеров и латексов). Исследование формирования частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из растворов, содержащих Fe (III)—Fe (II) в мольном соотношении, равном 2, показало, что увеличение рН среды приводит к уменьшению размеров магнитных частиц [8]. Следует учитывать, что очень часто протекает окисление ионов железа (II) до ионов железа (III) в процессе

© В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило, 2005

синтеза, что снижает качество получаемых магнитных материалов [9]. Однако механизму получения таких материалов уделяется мало внимания и он описан в основном схематически.

Данная работа посвящена исследованию образования частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в растворе крахмала при различных рН среды.

Для исследований использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , глюкозу, сахарозу марки х.ч. и промышленный картофельный крахмал. Изучение процесса формирования частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проводили в 10 %-м водном растворе крахмала и сахарозы, предварительно подкисленным ледяной уксусной кислотой до рН 2. Растворы подогревали на водяной бане до температуры 95—97 °С, при этом раствор крахмала разжижался, и затем к ним прибавляли 10 %-й раствор солей железа (III) и железа (II) в мольном соотношении, равном 2, при постоянном перемешивании. Полученную смесь подщелачивали 10 %-м раствором гидроксида натрия. После охлаждения смеси измеряли ее рН на рН-милливольтметре рН-673, разбавляли ее дистиллированной водой и методом светорассеивания [10] измеряли размер дисперсных частиц.

Исследование комплексообразования между ионами железа и гидроксилсодержащим соединением проводили при рН 12. Измеряли оптическую плотность растворов после полного осаждения коллоидных частиц и массу образовавшегося осадка после его фильтрации и многократной промывки дистиллированной водой.

Незначительное увеличение рН раствора

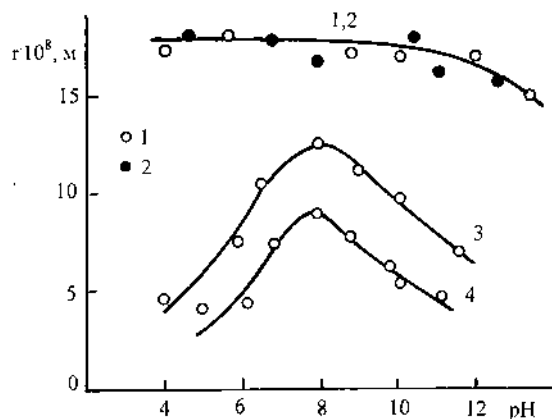


Рис. 1. Зависимость размера частиц гидроксида—оксида железа в растворе крахмала (1, 2) и сахарозы (3, 4) от рН среды при концентрации крахмала и сахарозы 100 г/л и начальных концентрациях солей железа (III) и железа (II), равных 0.184 и 0.094 моль/л (1, 3) и 0.276 и 0.141 моль/л (2, 4) соответственно.

солей железа в присутствии крахмала или сахаров приводило к образованию дисперсии светло-коричневого цвета, обусловленного, очевидно, выпадением основных солей железа (III). Лишь при рН смеси выше 10 наблюдалось образование дисперсии черного цвета, что свидетельствовало о начале образования частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из рис. 1, размер частиц дисперсии в растворе крахмала практически не изменялся до рН, близкого к 11, а затем несколько снижился. В растворе глюкозы и сахарозы размер частиц дисперсии увеличивался с возрастанием рН до 8, что, очевидно, обусловлено агрегацией обводненных частиц гидроксидов железа. Дальнейшее увеличение рН смеси приводило к снижению размеров частиц. Стабильность полученных дисперсий уменьшалась с увеличением содержания дисперсной фазы в них. При выдерживании дисперсий в течение нескольких дней они разделялись на две фазы — обводненный осадок и раствор от темно-красного до черного цвета. При взаимодействии полученного раствора с гексацианоферратом калия выпадает осадок темно-синего цвета, что свидетельствует о наличии в растворе ионов железа (II), в то время как с раствором гексацианоферрита калия образования осадка не наблюдалось. Последнее свидетельствует об образовании комплекса ионов железа (II) с крахмалом.

Исследование взаимодействия ионов железа с глюкозой при различных концентрациях ионов железа и постоянной концентрации сахаров в смеси показало, что масса осадка оксида железа в смеси снижается до соотношения глюкоза—ионы железа, близкого к 3, а при больших соотношениях она практически равна нулю (рис. 2). Это позволило предположить, что в результате реакции образуется комплекс, в котором один атом железа связан с тремя молекулами глюкозы. При взаимодействии ионов железа с сахарозой оптическая плотность раствора над осадком увеличивалась до мольного соотношения сахароза—ион железа, близкого к 3. Проведенные эксперименты позволяют предположить, что ионы железа (III) окисляют концевые альдегидные группы сахаров до карбоксильных групп, которые и стабилизируют образующийся комплекс. Ионы железа, очевидно, также являются катализаторами окисления альдегидных групп сахаров кислородом воздуха. Следует отметить, что в реакции практически не участвует и не разрушается глюкозидная связь цепи, о чем свидетельствует одина-

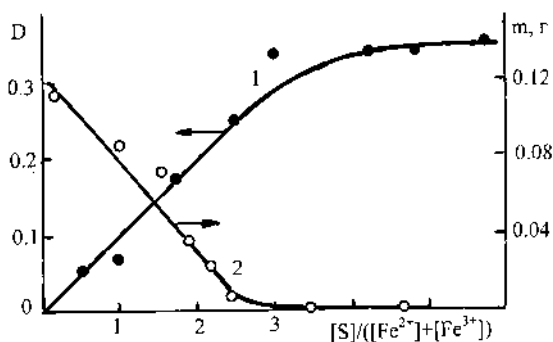
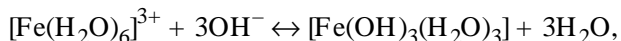
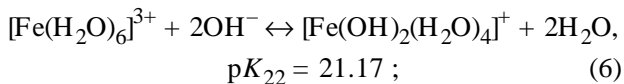
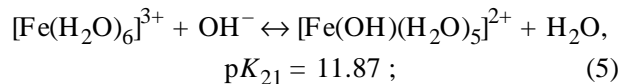
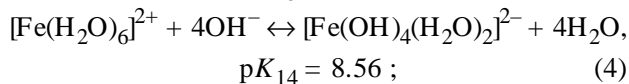
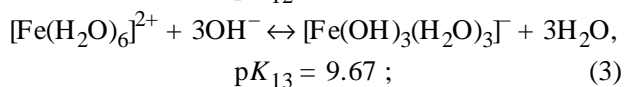
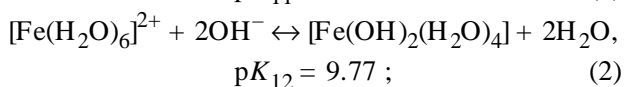
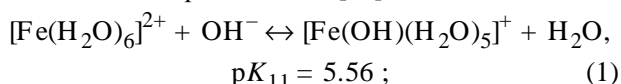


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора над осадком (1) и массы осадка оксидов железа (2) от мольного отношения глюкозы (1) и сахарозы (2) к начальной концентрации ионов железа.

ковое мольное соотношение сахаров к ионам железа в комплексе с глюкозой и сахарозой. Таким образом, при взаимодействии ионов железа с крахмалом подвергаются окислению в основном концевые альдегидные группы крахмала, которые и участвуют в образовании комплексов с ионами железа. Стабилизация дисперсных частиц оксидов железа крахмалом частично осуществляется за счет адсорбции этих комплексов на поверхности частиц и частично за счет взаимодействия гидроксильных групп крахмала в положении 2 и 3 с частично ионизированными гидроксильными группами на поверхности частиц оксида железа [11].

Первой стадией образования частиц гидроксидов/оксидов железа является формирование гидроксильных комплексов ионов железа из их аквакомплексов, которое протекает в соответствии с реакциями [12]:



$$pK_{23} = 30.67, \quad (7)$$

где  $K_{1i}$  и  $K_{2i}$  — константы нестойкости гидроксильных комплексов железа.

В состоянии равновесия из уравнений (1)—(4) можно записать выражение для равновесных концентраций аквакомплексов и гидроксильных комплексов железа (II):

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_0 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^4 10^{pK_{1i} + i \lg [\text{OH}^-]} \right) \quad (8)$$

и аквакомплексов и гидроксокомплексов железа (III):

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^3 10^{pK_{2i} + i \lg [\text{OH}^-]} \right), \quad (9)$$

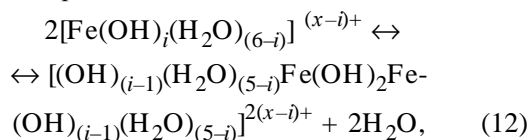
где  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_0$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$  — начальные и текущие концентрации аквакомплексов железа (II) и железа (III) в смеси.

Выражения (8) и (9) позволяют рассчитывать концентрацию аквакомплексов железа (II) и железа (III) в растворе. Концентрация гидроксокомплексов может быть рассчитана по формулам:

$$[\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(2-i)+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \cdot 10^{pK_{1i} + i \lg [\text{OH}^-]}, \quad (10)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(3-i)+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] \cdot 10^{pK_{2i} + i \lg [\text{OH}^-]}. \quad (11)$$

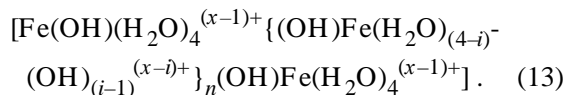
В работе [13] показано, что гидроксокомплексы железа могут связываться кислородными мостиками в соответствии с реакцией (12), причем равновесие смещено в сторону образования димеров:



где  $x=2$  для ионов железа (II) и  $x=3$  для ионов железа (III).

Поскольку гидроксокомплексы железа, содержащие один гидроксильный ион, образуют кислородные мостики только с одним гидроксокомплексом железа, а содержащие два и больше гидроксильных иона — связи с двумя соседними гидроксокомплексами железа, продуктом ре-

акций, аналогичных (12), могут быть полиионы:



Количество ионов железа в цепи ( $n+2$ ) можно рассчитать по формуле (14), с учетом того, что основная часть гидросокомплексов железа связана в цепочки:

$$n = \left( \sum_{i=2}^4 [\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(2-i)+}] + \sum_{i=2}^3 [\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(3-i)+}] / ([\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] \right) \quad (14)$$

Расчет количества ионов железа в полиионе показал (рис. 3), что лишь при pH выше 4 наблюдается значительный рост величины  $n$ . Следует отметить, что максимальное количество ионов железа в цепочке может достигать 8—11, о чем свидетельствуют экспериментальные данные [13]. Заряд полииона увеличивается с ростом pH среды (рис. 3, кривая 2), однако отношение заряда полииона к количеству ионов железа в нем значительно снижается в диапазоне pH от 3 до 6 (кривая 3), снижая его растворимость в воде и способствуя агрегации полиионов в растворах сахаров с образованием первичных частиц. В присутствии агрегатов макромолекул крахмала полиионы, очевидно, адсорбируются на этих агрегатах и размер измеряе-

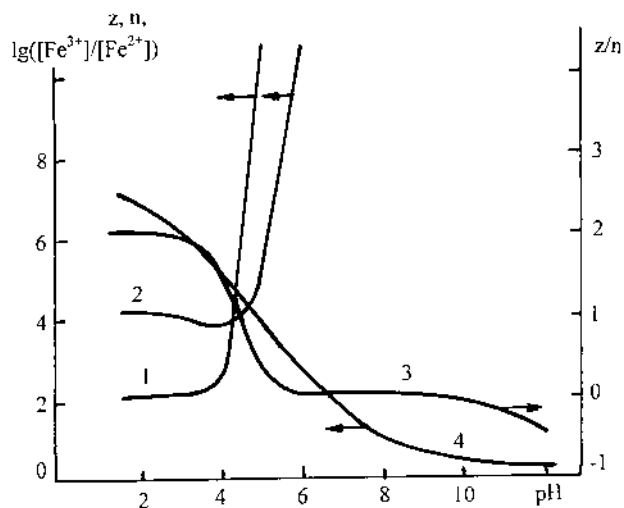
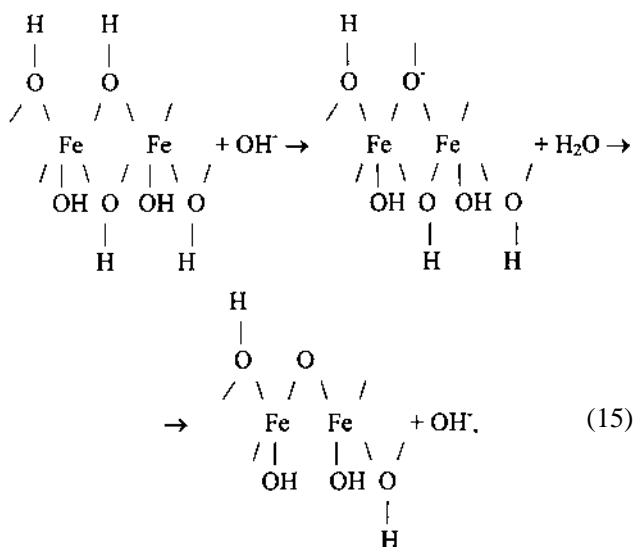


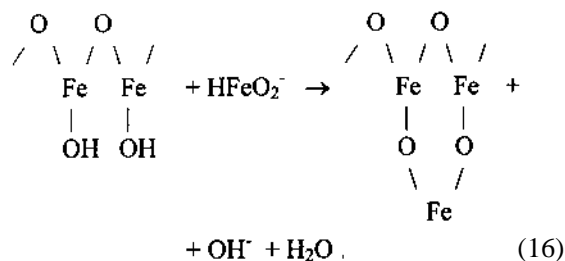
Рис. 3. Зависимость количества ионов железа (1) в полиионе, заряда полииона (2), логарифма отношения концентраций ионов железа (III) к ионам железа (II) в полиионе (4) и отношение заряда полииона к количеству ионов железа в нем (3) от pH среды.

мых частиц гидроксида металла близок к размеру агрегата. Это обуславливает постоянство размеров частиц в присутствии крахмала при изменении pH среды. Следует отметить, что образующиеся частицы состоят из полиионов, лабильно связанных между собой, и насыщены молекулами воды. Соотношение ионов железа (III) и железа (II) (рис.3, кривая 4) снижается с увеличением pH среды и достигает значения отношения начальных концентраций этих ионов в растворе лишь при pH выше 11. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными в работе [14]. Увеличение pH среды выше 6 приводит к дегидратации частиц гидроксидов железа по реакции (15), катализируемой ионами  $\text{OH}^-$ , и упорядо-



чению полиионов, сопровождающемуся уменьшением размеров частиц (рис. 4).

Как видно из рис. 4, наибольшая концентрация продукта реакции (15) наблюдается при pH 10, что подтверждается экспериментальными данными работы [14]. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксильных ионов в растворе, очевидно, приводит к ионизации гидроксильных групп  $\text{FeO}(\text{OH})$ , удалению молекул воды и формированию частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по реакции:



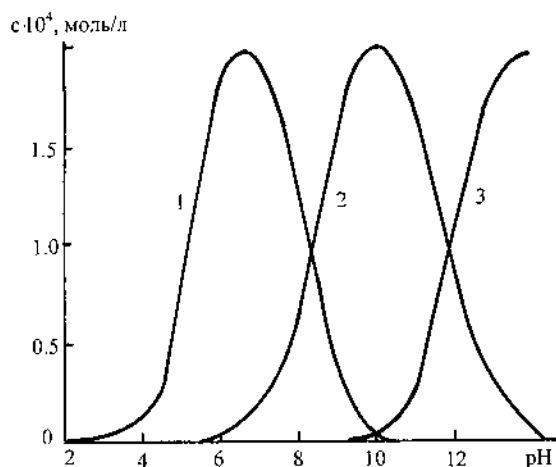


Рис. 4. Влияние pH среды на концентрацию  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (1),  $\text{FeO}(\text{OH})$  (2) и  $\text{FeO}_2^-$  (3) в системе, рассчитанное по формулам при исходной концентрации ионов железа  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Следует отметить, что на поверхности частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  часть атомов кислорода остается ионизированной, придавая частице отрицательный заряд.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено процес формування гідроксидів та оксидів заліза в розчині крохмалю та цукрів при різних pH середовища. Показано, що в розчині крохмалю розміри дисперсних частинок практично не змінюються до pH середовища, близького до 11, а потім зменшуються, тоді як в розчині сахарози розмір частинок гідроксидів заліза збільшується зі зростанням pH до 8, а потім зменшується як результат утворення оксидів заліза. При взаємодії крохмалю з йонами заліза (III) відбувається окиснення кінцевих альдегідних груп крохмалю та утворення комплексів заліза з крохмалом. Запропоновано механізм утворення частинок оксидів заліза при зміні pH середовища.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 30.04.2004

**SUMMARY.** The process of formation of ferrous hydroxides and oxides in the solution of starch and saccharides at different pH of medium were investigated. The size of dispersed particles in starch solution does not change practically till pH close to 11, then decreases. At the same time, the size of particles of ferrous hydroxides in saccharose solution increases when pH increases till 8, then it decreases as the result of ferrous oxides formation. At the treatment of starch with ferric ions, the oxidation of the end aldehyde groups of starch takes place and ferrous complex with starch forms. The mechanism of formation of ferrous oxide particles at the change of pH is proposed.

1. Cahoil V. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. A. Hubbard. -New-York: Marcel Dacker, 2002. -P. 4306.
2. Kinel C. Introduction in solid state physics. -New-York: J. Willey and sons, 1976.
3. Scholton P.C. // Chem. Ing. Commun. -1988. -**67**. -P. 231—233.
4. Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. -Cambridg Univ. Press, 1985.
5. Lefebure S., Dubois E., Cabuil V. et al. // J. Magn. Matter. -1990. -**85**. -P. 27—30.
6. Zinyi M. // Colloid Polym. Sci. -2000. -**278**, № 2. -P. 98—1005.
7. Charles S., Massart R. // Magnetic fluids and applications handbook / Ed. B. Berkovski. -New-York: Begell House Inc., 1996. -P. 4.
8. Massart R., Cabuil V. // J. Chim, Biol. -1987. -**84**. -P. 967—972.
9. Lefebure S., Dubois E., Cabuil V. et al. // J. Mater. Res. -1998. -**13**, № 10. -P. 2975—2987.
10. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972.
11. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. -М.: Мир, 1974.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
13. Kislenko V.N., Oliylyk L.P. // J. Colloid. Interface Sci. -2004. -**269**. -P. 388—393.
14. Zhon H., Wang J., Leon X., Chan H.S.O. // J. Matter. Chem. -2001. -**11**. -P. 1704—1709.