

УДК 549.057 : 546.72-31

**Б.М. Мицюк, Н.В. Гузь, В.А. Куц**

Институт магнетизма НАН и МОН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, бульв. Вернадского, 36-б  
E-mail : ostap@imag.kiev.ua

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА СИНТЕЗ МАГНЕТИТА**

---

Разработан новый метод синтеза магнетита в процессе органотермальной обработки гематита в присутствии органических реагентов разной природы (бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота, амид муравьиной кислоты). Показано, что оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в присутствии бензола температура — 450—500, для ледяной уксусной кислоты — 300—340 °С, в водосодержащих растворах этилового спирта она составляет 300—340, в растворах ацетона — 340—400 °С. Установлено, что наличие воды в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит. Обнаружено, что магнетит успешно образуется также при органотермальной обработке вюстита в бензоле.

**Введение.** Магнетит в последнее время широко применяется в науке и технике как компонент феррожидкостей, катализаторов, биомедицинских препаратов, в печати, в устройствах для магнитной записи [2, 3, 9]. В связи с этим разработаны различные методы синтеза магнетита. Следует выделить два направления: восстановление исходного гематита в разных *PT* условиях в присутствии водорода, оксидов углерода, металлического железа [1, 4, 6, 8, 10] и химический синтез магнетита путем соосаждения солей разновалентного железа в щелочных водных растворах органических производных аммония [9, 13] или путем термического разложения органометаллических соединений железа [11, 12].

**Цель** этой работы — разработка нового метода синтеза магнетита путем органотермальной обработки гематита в присутствии органических соединений разного типа. Этот метод позволит в перспективе получать монофазные нано- и микрокристаллы магнетита заданных размеров относительно простым и надежным способом. При этом размеры кристаллов магнетита будут определяться размерами исходных кристаллов гематита (или других оксидов железа), поскольку процесс реконструктивных

фазовых превращений происходит в твердой фазе без переноса вещества через раствор. Синтезированные таким способом кристаллы магнетита могут найти широкое применение в технике и при разработке медицинских препаратов.

**Экспериментальная часть.** Опыты проведены при температуре 300—500 °С и давлении насыщенных паров органических реагентов и воды (в отдельных опытах) в автоклавах, изготовленных из жаропрочной стали ЭИ-437Б, с внутренним рабочим объемом около 12 см<sup>3</sup>. В качестве органических реагентов были использованы бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота и амид муравьиной кислоты. Гематит был синтезирован методом осаждения гидроксида железа из истинных водных растворов азотнокислого железа Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при обработке его раствором гидроксида аммония NH<sub>4</sub>OH [5]. Полученный золь-гель при старении в нейтральной среде с последующим нагреванием в течение 12 ч при температуре около 70 °С превращался в кристаллы гематита размером 1—5 мкм. Синтезированные образцы проанализированы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK<sub>α</sub>, напряжение на трубке 30 кВ при токе на трубке 20 мА, скорость снятия 2°/мин).

© Б.М. МИЦЮК, Н.В. ГУЗЬ, В.А. КУЦ, 2011

**Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.** Полученные результаты исследований приведены в табл. 1–4. Как следует из табл. 1, в которой представлены результаты синтеза магнетита при органотермальной обработке гематита в присутствии бензола в реакционной камере, исходная фаза гематита оставалась неизменной в области температуры 340–400 °С при объеме бензола от 0,5 до 1,5 мл. Однако увеличение объема бензола до 2,0 мл и продолжительности эксперимента от 14 до 24 ч при температуре 400 °С привело к частичному фазовому превращению гематита в магнетит (опыт 7, табл. 1), а повышение температуры до 450 °С даже при меньшем количестве бензола и меньшей продолжительности опыта ускорило превращение гематита в магнетит (опыт 8, табл. 1). Полное фазовое превращение в магнетит происходит при температуре около 500 °С даже в опытах с меньшими продолжительностью и содержанием бензола.

Необходимо отметить, что при загрузке в реакционную камеру в отдельных контейнерах гематита и вюстита в присутствии 2,0 мл бензола при температуре 500 °С и продолжительности опыта 44 ч в обоих контейнерах образовался магнетит. Это свидетельствует о

том, что одновременно происходили два процесса: частичное восстановление ионов трехвалентного железа в гематите и частичное окисление ионов двухвалентного железа в вюстите с образованием в обоих случаях магнетита. При этом источником кислорода, необходимого для формирования магнетитовой структуры в закисном оксиде вюстита, мог служить кислород гематита. В опыте, в котором исходным материалом был вюстит без примесей гематита, практически в тех же условиях (температура 500 °С, продолжительность опыта 22 ч в присутствии 1,5 мл бензола) конечной фазой был магнетит. Дефицит кислорода, который при этом возникает, компенсируется восстановлением части ионов железа до атомарного состояния. Полученные данные свидетельствуют о том, что в заданных органотермальных условиях в присутствии бензола устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие, что способствует образованию магнетита, в структуре которого присутствуют ионы двух- и трехвалентного железа. Атомно-молекулярный механизм этих процессов в каждом частном случае будет определяться природой органического реагента.

Магнетит из исходного гематита был получен также и в присутствии 2,0 мл толуола (гомолога бензола) в опыте продолжительностью 46 ч, проведенном при температуре 500 °С. Аналогично магнетит был синтезирован и в присутствии 1,5 мл насыщенного углеводоро-

**Таблица 1. Влияние бензола на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)**

**Table 1. Influence of benzene on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)**

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит</i>			
1	1,0	340	18
2	1,5	340	18
3	0,5	400	7
4	0,5	400	14
5	1,5	400	7
6	1,5	400	14
<i>Гематит + магнетит</i>			
7	2,0	400	24
<i>Магнетит + гематит</i>			
8	1,4	450	19
<i>Магнетит</i>			
9	0,5	500	21
10	1,5	500	6

**Таблица 2. Влияние этилового спирта на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)**

**Table 2. Influence of ethanol on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)**

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит + магнетит</i>			
1	1,5	300	44
<i>Магнетит</i>			
2	1,5	340	18
3	1,5	340	20
4	1,5	400	7
5	1,5	400	1
6	1,0	400	2

да гексана  $C_6H_{12}$  в опытах продолжительностью 13 ч при температуре 450 °С и продолжительностью 22 ч при температуре 500 °С.

Следовательно, оптимальная для фазового превращения гематита (и вюстита) в магнетит в присутствии бензола, толуола, гексана температура — около 500 °С. Процесс трансформации кристаллов оксидов железа в магнетит носит исключительно органотермальный характер и происходит в углеводородной среде при полном отсутствии воды в реакционной смеси.

В то же время в присутствии этилового спирта фазовый переход гематита в магнетит происходит при более низкой температуре (табл. 2). Уже при температуре 300 °С наблюдается превращение части гематита в магнетит в присутствии 1,5 мл спирта в опыте продолжительностью 44 ч. При повышении температуры всего на 40 °С происходит полная трансформация гематита в магнетит уже через 18 ч. При температуре 400 °С процесс завершается всего за 1–2 ч, несмотря на снижение количества спирта в реакторе. Необходимо отметить, что процесс фазовых превращений в этом случае имеет как органотермальный, так и частично гидротермальный характер, поскольку спирт-ректификат содержит

**Таблица 3. Влияние ацетона и его смесей с этиловым спиртом и водой на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)**

**Table 3. Influence of acetone and its mixtures with ethanol and water on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)**

Номер опыта	Условия проведения опыта			
	Реагент	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит</i>				
1	Ацетон	1,5	300	44
<i>Гематит + магнетит</i>				
2	"	1,5	340	20
<i>Магнетит</i>				
3	"	1,5	400	1
4	"	1,0	400	20
5	"	0,5	400	23
6	Ацетон/этиловый спирт (1 : 2)	1,5	400	20
7	Ацетон/вода (2 : 1)	1,5	400	20
8	" (1 : 1)	1,5	400	20

обычно не менее 4 % воды. Поэтому следует считать, что имеет место органо-гидротермальное фазовое превращение оксидов железа.

В присутствии чистого ацетона в реакционной смеси магнетит синтезируется при температуре 340 °С (табл. 3), а полный фазовый переход гематита в магнетит происходит при температуре 400 °С в опыте продолжительностью около 1 ч. При этой температуре реакция успешно завершается при содержании ацетона в реакционной камере 0,5–1,5 мл.

Для выяснения влияния воды на скорость фазовых превращений гематит — магнетит нами были использованы в качестве реакционной среды смеси ацетона с водой в объемных соотношениях 2 : 1 и содержанием воды около 30 % (опыт 7, табл. 3) и 1 : 1 при содержании воды около 50 % (опыт 8, табл. 3), а также смесь ацетона с этиловым спиртом в соотношении 1 : 2 (опыт 6, табл. 3). Опыты проводились в одинаковых условиях: температура 400 °С, объем органического реагента 1,5 мл и продолжительность 20 ч.

Оказалось, что независимо от содержания воды реакция во всех трех случаях завершалась полным фазовым переходом гематита в магнетит. Показано, что присутствие воды в смеси даже в количестве 50 % (опыт 8, табл. 3) не тормозит реакцию превращения гематит — магнетит, хотя в чистой воде гематит при этих условиях остается стабильным и не трансформируется в магнетит даже при температуре 1050 °С [7]. Следовательно, основной фактор успешного синтеза магнетита при термальной

**Таблица 4. Влияние уксусной кислоты на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита (по данным рентгенофазового анализа продуктов реакции)**

**Table 4. Influence of acetic acid on magnetite synthesis in the process of thermal treatment of hematite (from data of X-ray phase analysis of products of reaction)**

Номер опыта	Условия проведения опыта		
	Объем реагента, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
<i>Гематит + магнетит</i>			
1	1,5	300	44
3	1,0	400	1
<i>Магнетит</i>			
2	1,5	340	20
4	1,3	400	23
5	1,0	400	20

обработке гематита — присутствие в реакционной среде органических реагентов, благоприятствующих восстановлению части трехвалентного железа гематита до двухвалентного состояния в процессе формирования магнетитовой структуры.

Кроме того, было изучено также влияние безводной уксусной кислоты на синтез магнетита в процессе термальной обработки гематита в зависимости от температуры и продолжительности экспериментов (табл. 4). Опыты проводились в отсутствие воды, как и в случае с бензолом, однако температура фазовых превращений в уксусной кислоте была намного ниже, чем в бензоле. Так, присутствие уксусной кислоты в реакции способствовало образованию магнетита в продолжительных опытах уже при температуре 300 °С (опыт 1, табл. 4). Полное превращение гематита в магнетит наблюдается при температуре 340 °С в опыте продолжительностью 20 ч, хотя оно не заканчивается и при температуре 400 °С в кратковременном опыте продолжительностью 1 ч даже если содержание уксусной кислоты составляет 1,0 мл (опыт 3, табл. 4). Однако увеличение продолжительности опытов до 20 и 23 ч приводит к полному завершению реакции независимо от количества реагента.

Необходимо отметить, что магнетит был успешно синтезирован также в присутствии в реакционной среде 1,4 мл амида муравьиной кислоты  $\text{HCONH}_2$  при температуре 400 °С и продолжительности опыта 21 ч.

Таким образом, оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в безводных чисто органотермальных условиях в присутствии углеводородов бензола и гексана температура — 450—500, а для безводной уксусной кислоты — 300—340 °С. В опытах, проведенных в органотермальных условиях в присутствии небольшого и умеренного количества воды в реакционной смеси в этиловом спирте, она составляла 300—340, а в ацетоне и в водно-спиртовых его растворах — 340—400 °С. Наличие большого количества воды в смесях с ацетоном в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит, хотя в чистой воде в указанном интервале температуры гематит вполне устойчив. Следовательно, необходимое условие успешного синтеза магнетита из исходного гематита — присутствие органических реагентов,

которые при нагревании в закрытом автоклаве распадаются за счет пиролиза и восстанавливают часть ионов трехвалентного железа в гематите, способствуя тем самым его трансформации в магнетит.

**Выводы.** 1. Разработан новый метод синтеза микрокристаллов магнетита на базе кристаллов гематита в присутствии органических реагентов разной природы (бензол, толуол, гексан, этиловый спирт, ацетон, уксусная кислота, амид муравьиной кислоты) в органотермальных условиях в автоклавной технике. Установлены оптимальные режимы синтеза фазово-чистых микрокристаллов магнетита в зависимости от природы реагента.

2. Установлено, что оптимальная для фазового превращения гематита в магнетит в чисто органотермальных условиях в присутствии углеводородов бензола и гексана в реакционной камере автоклава температура — 450—500, для водяной уксусной кислоты — 300—340 °С.

3. Показано, что для синтеза магнетита в водных растворах этилового спирта оптимальная температура 300—340, а в растворах ацетона — 340—400 °С. Наличие воды в достаточном количестве (около 30 и 50 об. % в растворах ацетона) в реакционной среде не влияет на температуру фазового перехода гематит — магнетит. Основной фактор успешного синтеза магнетита — присутствие органических реагентов, которые в температурных условиях опытов служат восстановителями ионов трехвалентного железа в структуре гематита.

4. Установлено, что магнетит успешно образуется также при органотермальной обработке в бензоле вюстита, в котором ионы железа двухвалентны. При этом в условиях проведенных опытов устанавливается окислительно-восстановительное равновесие, способствующее окислению двухвалентных ионов железа с формированием магнетитовой структуры и образованием атомарного железа.

*Эта работа стала возможной благодаря постановке задачи и непосредственному участию в решении ряда проблемных вопросов эксперимента известного ученого в области экспериментальной минералогии доктора геол.-минерал. наук, профессора Георгия Тихоновича Остапенко. Светлой его памяти авторы посвящают эту статью.*

1. *Alcala M.D., Criado J.M., Real C. et al.* Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite // *J. Mater. Sci.* — 2004. — **39**. — P. 2365—2370.
2. *Bocanegra-Dias A., Mohallem N.D.S., Sinisterra R.D.* Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite // *J. Braz. Chem. Soc.* — 2001. — **14**, No 6. — P. 1—11.
3. *Breitzer J., Lisensky G.* Synthesis of aqueous ferrofluid // *J. Chem. Educ.* — 1999. — **76**. — P. 943—948.
4. *Endom A., Hedden K., Lenmann G.* Reduction of hematite with hydrogen // *Arch. Eisenh. u. Hüttenw.* — 1964. — **35**. — P. 577—584.
5. *Fischer W.R., Schwertmann U.* The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide // *Clays and Clay Miner.* — 1975. — **23**, No 1. — P. 33—37.
6. *Kawaski E., Sanscrainte J., Walsh T.J.* Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen // *Amer. Inst. Chem. Eng.* — 1962. — **8**. — P. 48—52.
7. *Kolb E.D., Caporaso A.J., Laudise R.F.* Hydrothermal growth of hematite and magnetite // *J. Cryst. Growth.* — 1973. — **19**. — P. 242—246.
8. *Matthews A.* Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions // *Amer. Miner.* — 1976. — **61**. — P. 927—932.
9. *Mendoza M.E., Donado F., Silva R., Perez M.A.* Magnetite microcrystals for magneto-rheological fluids // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 2005. — **66**. — P. 927—931.
10. *Nabi G., Lu W.K.* Reduction kinetics of hematite to magnetite in hydrogen water vapour mixtures // *Trans. Metall. Soc. Amer. Inst. Mech. Eng.* — 1968. — **242**. — P. 2471—2477.
11. *Roca A.G., Morales M.P., Serna C.J.* Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors // *IEEE Trans. Magn.* — 2006. — **42**, No 10. — P. 3025—3029.
12. *Sun S., Zend H.* Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, No 28. — P. 8204—8205.
13. *Tang J., Myets M., Bosnick K.A., Brus L.E.* Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals : spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — **107**, No 30. — P. 7501—7506.

Поступила 10.02.2011

*Б.М. Мицюк, Н.В. Гузь, В.О. Куц*

#### ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ НА СИНТЕЗ МАГНЕТИТУ

Розроблено новий метод синтезу магнетиту в процесі органотермальної обробки гематиту в присутності органічних реагентів різної природи (бензол, толуол, гексан, етиловий спирт, ацетон, оцтова кислота, амід мурашиної кислоти). Показано, що оптимальною для фазового перетворення гематиту в магнетит у присутності бензолу є температура 450—500, для льодяної оцтової кислоти — 300—340 °С, у водовмісних розчинах етилового спирту — 300—340, в розчинах ацетону — 340—400 °С. Встановлено, що присутність води в реакційному середовищі не впливає на температуру фазового переходу гематит — магнетит. Виявлено, що магнетит успішно утворюється також внаслідок органотермальної обробки вюститу в бензолі.

*В.М. Mitsyuk, N.V. Guz, V.A. Kuts*

#### EFFECT OF THE NATURE OF ORGANIC REAGENTS ON MAGNETITE SYNTHESIS

The authors have developed a new method of magnetite synthesis in the process of organo-thermal treatment of hematite in the presence of various organic reagents such as benzene, toluene, hexane, ethanol, acetone, acetic acid and amido-formic acid, and determined the optimum physico-chemical conditions of magnetite phase-pure microcrystals synthesis with the dimensions similar to those of the initial hematite crystals (1—5 μm).

The optimal temperature for hematite — magnetite phase transformation under water-free organo-thermal conditions in the presence of benzene is 450—500 °C and of glacial acetic acid is 300—340 °C. In water-containing ethanol solutions, the optimal temperature is 300—340 °C and in acetone solutions — 340—400 °C. Presence of sufficiently large amounts of water (about 30 and 50 % mixed with acetone) in the reaction medium does not influence the temperature of hematite — magnetite phase transformation. Consequently, the main condition of successful synthesis of magnetite is the presence of organic reagents — reducers of ferric iron ions in the hematite structure.

It was also determined that magnetite is successfully formed in the process of organo-thermal treatment of wustite benzene containing ferrous ions. It indicates that under the experimental conditions, the oxid-redox equilibrium is established promoting partial oxidation of ferrous ions and formation of the magnetite structure.