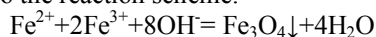


# Thermodynamic and Kinetic Analysis of Reaction of FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formation

Zoya Barsova, Mykola Iluykha,  
Iryna Tsyukhanovska

Department of Chemistry, Oil-Organic Synthesis and Chemical Technologies, Ukrainian Academy of Engineering and Pedagogy, 16 Universytetska Str., Kharkiv, UKRAINE,  
E-mail: zoya\_barsova@mail.ru

Magnetite synthesis has been carried out by chemical condensation method from aqueous solution of the salts of two- and three-valent iron in alkaline medium according to the reaction scheme:



black precipitate

In order to prevent iron hydroxide formation and other undesirable side processes, one can use mostly iron (III) chloride and iron (II) sulphate, and aqueous ammonia solution instead of alkali sodium hydroxide. The application of ammonia solution allows providing mild conditions for oxides co-precipitation, which favours the reaction of formation of fine-grained magnetite of composition Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·FeO, possessing better magnetic properties in comparison with magnetite obtained by other methods. Ammonium salt NH<sub>4</sub>Cl, formed in the synthesis process, is easily decomposed at heating with gaseous ammonia release. Cl<sup>-</sup> ions and soluble salts are extracted by multiple rinsing with distilled water.

The thermodynamic parameters of possible reactions were calculated in order to justify the possibility of reaction running in the direction of magnetite formation. The probability of formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH) under the studied conditions was estimated.

The concentrations of [Fe<sup>3+</sup>], [Fe<sup>2+</sup>], [OH<sup>-</sup>], the product of equilibrium concentrations of ions in the solution after the formation of expected product (black precipitate Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were determined under the magnetite synthesis conditions and compared to the values of the solubility-product constant ( $SPC_{\text{Fe(OH)}_2}$ ,  $SPC_{\text{Fe(OH)}_3}$ ,  $SPC_{\text{FeO(OH)}}$ ). The results of thermodynamic analysis are corroborated by the kinetic data.

Based on the performed thermodynamic and kinetic studies, optimal synthesis conditions, optimal ratio Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>, required amount of ammonium hydroxide were selected and the possibility of magnetite synthesis by co-precipitation method was proved.

The executed studies are important from the point of view of the application of magnetite in metallurgy and chemical industry for the design of catalytic masses.

Translated by Polyglot Translation Bureau  
<http://www.polyglot-lviv.com>

# Термодинамічна та кінетична оцінка реакції утворення FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Зоя Барсова, Микола Ілюха,  
Ірина Цихановська

Кафедра хімії, нафтоорганічного синтезу та хімічних технологій, Українська інженерно – педагогічна академія, УКРАЇНА, м. Харків, вул. Університетська, 16,  
E-mail: zoya\_barsova@mail.ru

*Проведено синтез магнетиту та термодинамічно обґрунтовано можливість його синтезу за методом хімічної конденсації. Результати термодинамічного аналізу підтверджуються кінетичними даними. Проведені дослідження мають значення для використання в металургійній та хімічній промисловості.*

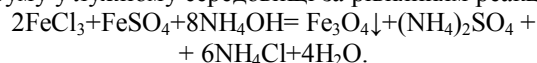
**Ключові слова** – термодинаміка, кінетика, магнетит, енергія Гіббса, синтез.

## I. Вступ

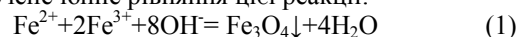
В даній роботі магнетит одержували методом хімічної конденсації з водних розчинів солей дво- та тривалентного феруму у лужному середовищі. Для обґрунтування можливості перебігу реакції у напрямку отримання магнетиту були розраховані термодинамічні характеристики можливих реакцій. Оцінювалась вірогідність утворення Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH) в умовах досліджуємої реакції. В результаті проведених термодинамічних досліджень та підтверджуючих їх кінетичних досліджень було підібрано оптимальне співвідношення Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>, та необхідна кількість осаджуючого реагенту – амоній гідроксиду.

## II. Термодинамічні та кінетичні дослідження процесу синтезу магнетиту

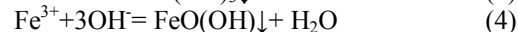
Для обґрунтування можливості перебігу реакції у напрямку отримання магнетиту були розраховані термодинамічні характеристики можливих реакцій. Оцінювалась вірогідність утворення Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH) в умовах досліджуємої реакції. Згідно методу конденсації магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) отримували із водних розчинів солей дво- та тривалентного феруму у лужному середовищі за рівнянням реакції:



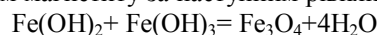
Скорочене іонне рівняння цієї реакції:



Побочні продукти можуть бути отримані за рівняннями реакцій (2) – (4):



Враховуючи перебіг реакції за умов лужної реакції середовища передбачаємо існування катіонів Fe(II) та Fe(III) у вигляді відповідних гідроксидів Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH). Таким чином реакція перебігає з утворенням магнетиту за наступним рівнянням:



Зміна енергії Гіббса реакції, ентальпії та ентропії реакції розраховувались по наслідку із закону Гесса:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{реак.}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{(прод.реак.)}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{(вих.реч.)}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реак.}} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{(прод.реак.)}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{(вих.реч.)}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реак.}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{(прод.реак.)}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{(вих.реч.)}}$$

Стандартна зміна енергії Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги реакції наступним рівнянням:

$$\Delta G = -2.313RT \lg K$$

де  $R=8.134$  Дж/(моль·К),  $T=298$  К.

Результати розрахунків наведено в таблиці.

### Розрахункові термодинамічні характеристики

№ реакції	$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}}$ кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}}$ кДж/моль	$K_p$	$\Delta S_{\text{реак.}}$ Дж/(моль·К)
1	-760.1	-238.56	$10^{133}$	1210.48
2	-93.46	-25.31	$10^{16}$	226.95
3	-234.19	-106.57	$10^{41}$	421.12
4	-270.76	-107.24	$10^{47}$	462.22

Аналіз таблиці свідчить про перевагу протікання реакції (1) – рівновага даної реакції зсунута праворуч, в бік утворення досить стійкої сполуки – магнетиту.

Відомо, що осад випадає тоді, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у розчині більше величини ДР осаду.

Припустимо, що концентрації Fe (II) та Fe (III) згідно реакції (1) знаходяться в еквімолярному співвідношенні:  $[\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Fe}^{3+}]$  або  $0.5[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ , а так як  $\text{pH}=11$ , тоді  $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$  моль/л.

Виходячи з виразів для констант рівноваги реакцій (1)-(4) було розраховано рівноважні концентрації похідних речовин. Розрахунки показали, щоб зсунути рівновагу реакції (2) праворуч – в бік утворення  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , необхідна  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 10^{-10}$  моль/л.

Для зміщення рівноваги реакції (3) праворуч – в бік утворення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  необхідна  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 10^{-32}$  моль/л.

Для зміщення рівноваги реакції (4) праворуч – в бік утворення  $\text{FeO}(\text{OH})$  потрібна  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 10^{-33}$  моль/л.

У побічній реакції (2) має утворитися ферум (II) гідроксид. Із концентрації феруму (II), що дорівнює  $0.49 \cdot 10^5$  моль/л та більшої буде випадати осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; в нашому розчині  $[\text{Fe}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-34}$  моль/л, що значно менше за  $0.49 \cdot 10^5$  моль/л.

Добуток рівноважних концентрацій іонів у водному розчині:  $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \ll \text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4.8 \cdot 10^{-16}$ . Тобто осад  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  не утворюється, синтез у напрямку реакції (2) не йде.

У побічній реакції (3) має утворюватися ферум (III) гідроксид. Починаючи із концентрації феруму (III), що дорівнює  $0.2 \cdot 10^9$  моль/л та більшої буде випадати осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , в нашому розчині  $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-34}$  моль/л, що значно менше за  $0.2 \cdot 10^9$  моль/л. Добуток рівноважних концентрацій іонів у водному розчині (в умовах синтезу магнетиту):  $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \ll \text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3.8 \cdot 10^{-38}$ . Що свідчить о неможливості утворення осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , і відповідно синтез у напрямку реакції (3) не йде.

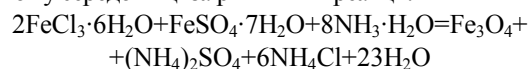
У побічній реакції (4) має утворюватися осад  $\text{FeO}(\text{OH})$ , так як  $\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} < \text{ДР}_{\text{FeO}(\text{OH})}$ . Очевидно, що

утворення осаду  $\text{FeO}(\text{OH})$  за реакцією (4) проблематично.

В результаті проведених термодинамічних розрахунків виявлені концентрації іонів феруму (II) та феруму (III) у розчині:  $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-34}$  моль/л,  $[\text{Fe}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-34}$  моль/л. При таких концентраціях не досягаються умови утворення осадів за побічними реакціями  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , магнетит є основним продуктом реакції.

### III. Технологія синтезу магнетиту

Магнетит одержували методом хімічної конденсації з водних розчинів солей дво- та тривалентного феруму у лужному середовищі за рівнянням реакції:



Готували суміш  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (марки чда) і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марки ч), взятих у вигляді їх 10% водних розчинів. Для запобігання окиснення Fe(II) киснем повітря, вода для приготування розчину ферум (II) сульфату підкислювалась 0.03-0.06 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Суміш розчинів додавалась до 25% розчину аміаку при інтенсивному перемішуванні механічною мішалкою, яке продовжувалося ще 20-25 хвилин після закінчення реакції. Осадження проводили до лужного середовища. Чорний осад, який утворювався в наслідок реакції відмивали дистильованою водою методом магнітної декантації до слабколужного середовища. Потім розчин фільтрували та висушували при кімнатній температурі.

Одержаний в результаті синтезу магнетит відрізняється монодисперсністю частинок (розмір частинок 100 – 200 нм), високими магнітними властивостями.

### Висновок

Найбільш прийнятним способом одержання магнетиту є метод конденсації. Проведено термодинамічні розрахунки імовірності утворення магнетиту за реакцією співосадження. Розраховано добуток розчинності  $\text{FeO}(\text{OH})$ , концентрації іонів ферум (II) та ферум (III) у розчині, при яких не досягаються умови утворення осадів за побічними реакціями, а магнетит є основним продуктом реакції. Найбільш вірогідно утворення магнетиту за вищевказаним методом синтезу. Отримані результати досліджень рекомендовано для впровадження в технологію фармації та харчову галузь.

### Література

- [1] Ілюха М. Г., Барсова З. В., Ведерникова І. О. та інш. Нанохімічна технологія магнетиту / Хімічна промисловість України. – 2009. – № 5(94). – С. 33-36.