

А. С. ПЛАЧИНДА, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО,  
Е. Ф. МАКАРОВ, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, Ю. В. БАЛДОХИН,  
И. П. СУЗДАЛЕВ

**О ВОССТАНОВЛЕНИИ Fe(III) В Fe(II) ПРИ НАГРЕВАНИИ  
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ВАКУУМЕ**

При исследовании дегидратации железосодержащих глинистых минералов при помощи гамма-резонансной (г.р.) спектроскопии мы обнаружили, что нагревание этих минералов в вакууме приводит к восстановлению части ионов трехвалентного железа в двухвалентное. Образовавшееся при термовакuumной обработке двухвалентное железо весьма стабильно: пребывание восстановленных образцов на воздухе в течение 2 мес. не приводит к его окислению.

Были исследованы два минерала — монтмориллонит и гидрослюда Черкасского месторождения. Порошкообразные образцы подвергались нагреванию в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) или на воздухе при различных температурах в течение 9 час. После этого были получены г.р. спектры минералов на воздухе при температурах 93 и 293° К. В качестве источника использовался  $Co^{57}$  в Sr. Величины изомерных сдвигов приведены по отношению к нитропрусситу натрия.

Как известно (<sup>1</sup>), ионы  $Fe^{3+}$  изоморфно замещают ионы  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях монтмориллонита и гидрослюда. Четыре из шести мест в координационной сфере  $Fe^{3+}$  ионов заняты атомами кислорода, а два — гидроксильными группами. Действительно, параметры г.р. спектров исходных монтмориллонита и гидрослюда соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях с ионами кислорода или гидроксила в качестве лигандов (табл. 1). В случае монтмориллонита спектр представляет собой

Таблица 1

Параметры гамма-резонансных спектров монтмориллонита и гидрослюда при 93° К

Условия предварительного прогрева	$\delta E_I$ , мм/сек ( $\pm 0,03$ )	$\Delta E_Q$ , мм/сек ( $\pm 0,03$ )	Ион
<b>Монтмориллонит</b>			
Исходный	0,72	0,49	$Fe^{3+}$
115° С на воздухе	0,72	0,49	$Fe^{3+}$
115° в вакууме	0,73	0,52	$Fe^{3+}$
300° на воздухе	0,72	0,56	$Fe^{3+}$
300° в вакууме	{ 0,70 1,73	{ 0,70 2,53	{ $Fe^{3+}$ $Fe^{2+}$
<b>Гидрослюда</b>			
Исходный	0,74	0	$Fe^{3+}$
115° С на воздухе	0,70	0	$Fe^{3+}$
115° в вакууме	0,71	0	$Fe^{3+}$
300° на воздухе	0,72	0,64	$Fe^{3+}$
300° в вакууме	{ 0,72 1,63	{ 0,90 2,65	{ $Fe^{3+}$ $Fe^{2+}$

Примечание.  $\delta E_I$  — изомерный сдвиг,  $\Delta E_Q$  — квадрупольное расщепление.

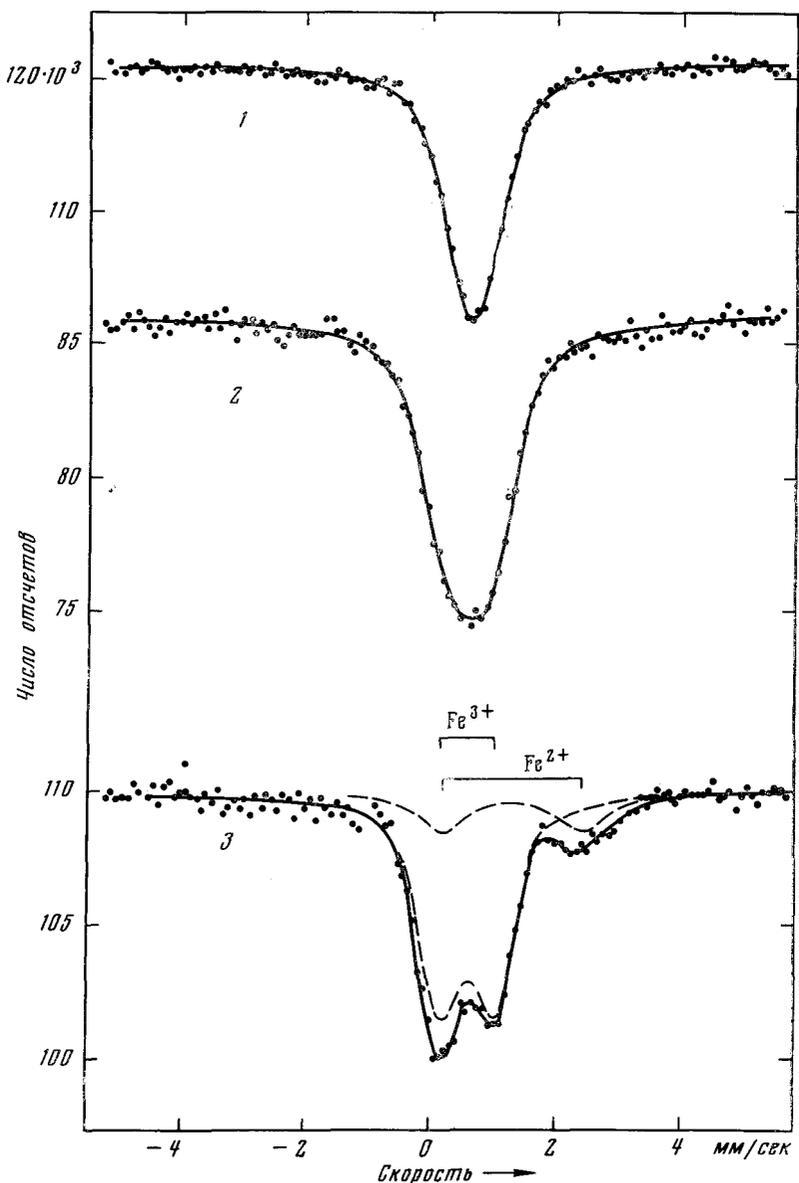


Рис. 1. Гамма-резонансные спектры гидрослюда при 293° К исходного образца (1) и образцов, подвергшихся нагреванию при 300° С на воздухе (2) и в вакууме (3)

очень широкий синглет нелоренцевой формы, который может быть разложен на две широкие линии лоренцевой формы с небольшим квадрупольным расщеплением; спектр гидрослюда (рис. 1) — широкая синглетная линия, по форме близкая к лоренцевой.

Нагревание обоих минералов в вакууме при 300° С приводит к появлению в спектре дублета, соответствующего ионам  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 1, рис. 1). В спектре образцов, нагревавшихся на воздухе, линии  $\text{Fe}^{2+}$  отсутствуют. Таким образом, нагревание в вакууме приводит к восстановлению части (в монтмориллоните 7%, в гидрослуде 17%)  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ .

Ранее в нашей работе (2) и в работах других авторов (3-5) при помощи г.р. спектроскопии было показано, что нагревание цеолитов в вакууме приводит к восстановлению части введенных в них обменных ионов  $\text{Fe}^{3+}$

до  $\text{Fe}^{2+}$ . Недавно такое же восстановление наблюдалось для тонкодисперсной окиси трехвалентного железа в порах силикагеля (<sup>6</sup>). Известно также, что для тонкодисперсных окислов некоторых других металлов, таких как  $\text{TiO}_2$  (<sup>7, 8</sup>) и  $\text{MoO}_3$  (<sup>9</sup>), также наблюдается при нагревании в вакууме частичное восстановление ионов металла до более низких окислительных состояний. Выказывалось предположение (<sup>8</sup>), что этот процесс связан с адсорбцией паров органических веществ из вакуумной системы или с примесями углерода в исследованных образцах, т. е. по существу с недостаточной чистотой эксперимента.

Однако в работе (<sup>6</sup>) было показано, что восстановление окиси железа происходит лишь в присутствии воды, существующей вероятно в виде поверхностных структурных гидроксильных групп, на основании чего сделан вывод о том, что структурные гидроксильные группы являются активными центрами для восстанавливающего действия органических молекул. Наконец, в работе (<sup>3</sup>) восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в цеолите связывается с отщеплением гидроксильных групп от гидролизированных ионов железа.

Наши данные свидетельствуют против предположения о том, что восстановление осуществляется в результате реакции с участием органических молекул или примесных атомов углерода. Действительно, в монтмориллоните и гидрослюдю ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и ближайшие к ним кислородные и гидроксильные ионы находятся внутри кристаллической решетки и не контактируют с адсорбированными молекулами. С другой стороны, ранее мы показали (<sup>10</sup>), что в цеолите восстановление обменных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходит даже при нагревании на воздухе, т. е. в условиях, когда адсорбция значительных количеств органических веществ, по-видимому, исключена. Примесные атомы углерода в обоих случаях также отсутствуют. Поэтому представляется наиболее вероятным, что восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в монтмориллоните и гидрослюдю связано с удалением из этих минералов структурных гидроксильных групп.

Известно, что на воздухе (т. е. в присутствии паров воды) удаление структурных гидроксильных групп из гидрослюдю происходит в основном в интервале температур 400—500°, а из монтмориллонита — при 450—750°, хотя оно может начинаться при более низких температурах (<sup>4</sup>). По-видимому, в вакууме этот процесс в обоих минералах идет с достаточной скоростью уже при 300°, поскольку скорость и величина энергии активации дегидроксигирования — функция давления паров воды (<sup>11</sup>). Это подтверждается различием величины квадратурного расщепления  $\Delta E_Q$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в образцах, нагревавшихся при 300° на воздухе и в вакууме: в последнем случае значение  $\Delta E_Q$  значительно больше (табл. 1). Ранее мы установили, что к резкому возрастанию  $\Delta E_Q$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  приводит именно удаление структурных гидроксильных групп из октаэдрического слоя. Заметим, что нагревание в вакууме при 415° (когда из минералов удаляется лишь адсорбированная вода) не приводит к восстановлению  $\text{Fe}^{3+}$  и г.р. спектры минералов остаются без изменений. Нагревание минералов на воздухе при температурах до 800° (т. е. вплоть до полного удаления гидроксильных групп из их структуры) также не сопровождается появлением линий  $\text{Fe}^{2+}$  в г.р. спектре. Следовательно, при достаточно больших давлениях кислорода восстановление подавляется противоположно направленным окислительным процессом.

Для выяснения механизма восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  требуются дополнительные исследования, однако можно предположить, что восстановление происходит при отрыве гидроксильного радикала от иона металла, подобно тому как восстановление  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$  при нагревании происходит в результате отрыва радикала хлора (<sup>12</sup>). Нам представляется весьма вероятным, что такой механизм является общим для рассмотренных выше систем, поскольку все они имеют в своем составе структурные гидроксильные группы. Действительно, в неотожженных дисперсных окислах металлов, находившихся в контакте с молекулами воды, гидроксильные груп-

пы находятся на поверхности и, возможно, даже в объеме решетки; что касается обменных ионов  $Fe^{3+}$ , то присоединение к ним гидроксильных групп в результате гидролиза их связей с ионообменником также хорошо известно (<sup>13</sup>). Выше уже отмечалось, что предварительная гидратация дисперсной окиси железа является условием ее восстановления при последующем нагревании (<sup>6</sup>). Этот факт также согласуется с предположением о механизме восстановления вследствие отрыва гидроксильного радикала. Если это предположение верно, то можно ожидать восстановления по аналогичному механизму и в других веществах, где структурные гидроксильные группы связаны с ионами металла, находящимися в высших степенях окисления.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 V 1972

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Е. Грим, Мипералогия глин, ИЛ, 1959. <sup>2</sup> В. И. Гольданский, И. Е. Неймарк и др., В сборн. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе, «Наука», 1970, стр. 155. <sup>3</sup> J. A. Morice, L. V. C. Rees, Trans. Farad. Soc., **64**, 1388 (1968). <sup>4</sup> R. W. J. Wedd, B. W. Liengme et al., Solid State Commun., **7**, 1091 (1969). <sup>5</sup> R. L. Ganter, W. N. Delgase, M. Boudart, J. Catal., **18**, 90 (1970). <sup>6</sup> T. Tachibana, T. Ohya et al., Bull. Chem. Soc. Japan., **42**, 2180 (1969). <sup>7</sup> R. Wyss, Ann. chim., **3**, 215 (1948). <sup>8</sup> J. Gebhardt, K. Herrington, J. Phys. Chem., **62**, 120 (1958). <sup>9</sup> M. Onchi, I. Kusunoki, Nippon Kagaku Zasshi, **85**, 612 (1964). <sup>10</sup> W. Meisel, A. S. Platschinda, I. P. Susdalev, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **382**, 188 (1971). <sup>11</sup> G. W. Brindley, J. H. Sharp et al., Am. Mineral., **52**, 201 (1967). <sup>12</sup> R. R. Hammer, N. W. Gregory, J. Phys. Chem., **66**, 1705 (1962). <sup>13</sup> Б. Н. Ласкорин, И. А. Логвиненко и др., ЖПХ, **42**, 1320 (1969).