

УДК 661.872

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРАТОВ(VI) ИЗ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

Д. А. ГОЛОВКО^{1*}, И. Д. ГОЛОВКО²

¹Кафедра Технологий неорганических веществ и экологии, ГВУЗ "УГХТУ", Днепрпетровск, УКРАИНА

²Кафедра Аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, ГВУЗ "УГХТУ", Днепрпетровск, УКРАИНА

*e-mail: golovkod@mail.ru

АННОТАЦИЯ Исследованы особенности получения ферратов(VI) щелочных и щелочноземельных металлов из сульфата железа(II) гипохлоритным способом. Изучено влияние некоторых факторов (концентраций OH^- и ClO^- -ионов, температуры, мольного соотношения $[\text{ClO}^-]/[\text{Fe(II)}]$) на выход целевого продукта. Установлено, что с ростом температуры выход ферратов(VI) уменьшается, поэтому синтез рекомендовано проводить в области низких температур. Выявлено, что степень превращения солей Fe(II) в Fe(VI) растет в ряду $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что часть железа(II) переходит в магнетит. Показано, что при получении твердых K_2FeO_4 , CaFeO_4 и BaFeO_4 они загрязняются анионами SO_4^{2-} . Предложены технологические решения для увеличения эффективности процесса синтеза и снижения содержания примесей в целевом продукте.

Ключевые слова: синтез ферратов(VI), сульфат железа(II), гипохлоритный метод, ферраты калия и бария.

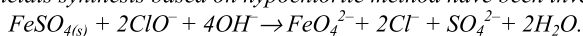
PECULIARITIES OF FERRATES(VI) SYNTHESIS FROM FERROUS SULFATE

D. GOVLOVKO^{1*}, I. GOLOVKO²

Department of Inorganic Technology Department, USUCT, Dnepropetrovsk, UKRAINE

Department of Analytical Chemistry and Chemical Technology of food additives and cosmetics, USUCT, Dnepropetrovsk, UKRAINE

ABSTRACT High cost of ferrates(VI) – new promising oxidants – stimulates enhancement of Fe(VI) derivatives obtaining technology based on usage of available cheap raw materials. In present paper peculiarities of ferrates(VI) of alkaline and alkaline-earth metals synthesis based on hypochlorite method have been investigated:



This reaction should be quantitative based on thermodynamic analysis. Nevertheless it was found during carried out experiments that yield of Fe(VI) compounds less than 100%. Influence of operating parameters (hydroxide and hypochlorite concentrations, temperature, molar ratio $[\text{ClO}^-]/[\text{Fe(II)}]$) on yield of product has been investigated. It was found out that generation of ferrate decreases with increase of temperature so it is advisable to carry out synthesis in low temperature field (0-5 °C). It is necessary at least twice greater excess of oxidant comparing to stoichiometry to achieve the completeness of the conversion raw material to wanted product. It was found that degree of conversion ferrous salts to ferrates during hypochlorite oxidation increases in row ferrous sulfate - ferrous chloride - ferrous nitrate. It was stated by experiment that magnetite formation occurs (no more 7% of total Fe) during ferrate synthesis from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by hypochlorite way. It was demonstrated solid ferrates (K_2FeO_4 , CaFeO_4 и BaFeO_4) have been wasted by sulfate anions during synthesis, lowest (<4%) content of it ones has been fix in potassium ferrate, highest (~18%) – in barium salt. New technological decisions for synthesis efficiency improvements and decreasing impurities content (mainly sulfates) have been proposed.

Keywords: ferrate(VI) synthesis, ferrous sulfate, hypochlorite method, potassium and sodium ferrates

Введение

Ферраты(VI) – это уникальный класс новых перспективных окислителей с широким спектром применения для очистки воды и воздуха, органического синтеза, производства источников тока и др. [1 – 4]. Однако все еще высокая себестоимость ферратов, сдерживающая их широкомасштабные выпуск и применение, стимулируют совершенствование технологий получения производных Fe(VI), основанных на доступном и дешевом сырье. Последним критериям вполне удовлетворяет сульфат железа (II), который в больших объемах производится из отходов

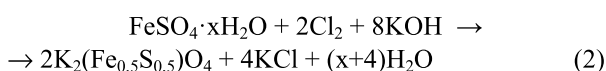
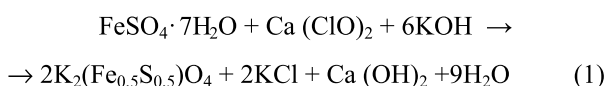
металлообрабатывающих заводов и предприятий сернокислотной переработки ильменитовых руд. В литературе описано несколько примеров синтеза ферратов на его основе, в частности: окисление твердого $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ газообразным хлором [5], электрохимический синтез в растворе сульфата железа на модифицированном алмазном электроде [6], твердофазная реакция кристаллогидрата с гипохлоритом кальция [7], окисление анионом гипохлорита в концентрированном щелочном растворе [3, 8]. Важно отметить, что гипохлорит также является достаточно дешевым реагентом и в силу ряда причин ему можно отдать предпочтение по сравнению с такими распространенными для синтеза

ферратов окислителями, как хлор, озон или пероксид натрия.

Изучение условий синтеза ферратов, основанных на применении доступных, недорогих и безопасных веществ, широко выпускаемых отечественной промышленностью, стали предметом данного исследования.

Анализ литературных данных, постановка цели и задач исследования

Поскольку ферраты относительно стабильны в твердом состоянии или в щелочной среде с высоким содержанием OH^- ионов, то для промышленного применения синтез, основанный на водном растворе сульфата железа(II) [6], не пригоден. Известно [5, 7], что при получении производных Fe(VI) в твердой фазе с применением сульфатов железа, образуются не чистые ферраты, а т.н. смешанные сульфатоферраты:



Однако, для классического гипохлоритного метода в концентрированных щелочных растворах такие данные отсутствуют вовсе. Так, в [8] сообщается только о высоком выходе ферратов, но нет информации об их чистоте. Более того, нет даже сведений о возможном загрязнении синтезированных ферратов сульфатами, а последнее можно было бы предположить, принимая во внимание высокую концентрацию сульфатов в растворе и учитывая изоструктурные свойства анионов FeO_4^{2-} и SO_4^{2-} . Поэтому представляло интерес установить количественные характеристики возможного загрязнения кристаллических ферратов щелочных и щелочноземельных металлов сульфатами.

Кроме сульфата железа (II), для синтеза ферратов, также широко используются и соединения Fe(III) [1, 3]. Однако, до настоящего времени отсутствуют данные для солей Fe(II) и Fe(III), полученные в сравнимых условиях, на основании которых можно было бы судить о целесообразности применения тех или иных веществ, анализируя, например, степень превращения их в ферраты, качество целевого продукта, состав отходов и т.п. Кроме того, причины относительно невысоких выходов Fe(VI) и существенные различия в порядке этих величин для гипохлоритного метода синтеза, полученные разными авторами, до сих пор не установлены.

Множество нерешенных вопросов, связанных со спецификой синтеза ферратов гипохлоритным

методом, обуславливают продолжение исследований в данном направлении.

Целью данной работы было изучение особенностей синтеза ферратов щелочных и щелочноземельных металлов из сульфата железа(II) гипохлоритным методом. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать влияние различных факторов на процесс окисления сульфата железа анионом ClO^- ,
- сравнить выход Fe(VI) для некоторых соединений Fe(II) и Fe(III)
- разработать практические рекомендации для синтеза ферратов щелочных и щелочноземельных металлов на основе сульфата железа(II).

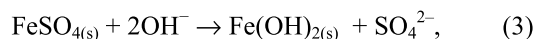
Материалы и методы для получения и исследования ферратов

Ферраты(VI) синтезировали из реактивов FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BaCl_2 , CaCl_2 , KOH , NaOH квалификации х.ч. гипохлоритным способом по методикам, описанным в [1, 3].

Концентрацию анионов FeO_4^{2-} в растворе устанавливали спектрофотометрически при длине волны $\lambda=505$ нм. Методика определения концентрации аниона гипохлорита принципиально не отличалась от приведенной в [9]. Содержание сульфатов в синтезированных ферратах определяли гравиметрическим способом.

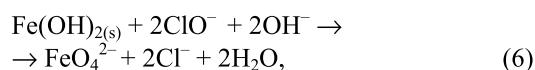
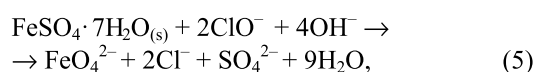
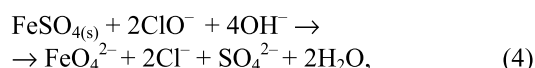
Результаты исследований по изучению синтеза ферратов(VI) гипохлоритным способом

При внесении навески твердого сульфата железа в водный раствор, содержащий кроме аниона гипохлорита значительное количество анионов OH^- (14–16 М), следует учитывать протекание химической реакции, в результате которой образуется гидроксид железа(II):



который далее взаимодействует с ClO^- .

Теоретическое значение степени превращения безводного сульфата Fe(II), его кристаллогидрата и гидроксида железа(II) в анион FeO_4^{2-} при окислении их гипохлорит-анионом в ходе реакций:



оценивали по значению стандартной константы равновесия, которую рассчитывали по уравнению:

$$K^0 = \exp(-\Delta G^0_{\text{T}}/RT) \quad (7)$$

с использованием известных значений изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G^0_{298} = \sum n_i \Delta G^0_{298, \text{f прод.}} - \sum n_i \Delta G^0_{298, \text{f исх.}} \quad (8)$$

Значения термодинамических величин, вычисленных по (7, 8) приведены в табл. 1

Таблица 1 – Термодинамические характеристики реакций образования ферратов(VI)

Термодинамические характеристики	№ реакции		
	(4)	(5)	(6)
ΔG^0_{298} , кДж	-279,75	-248,9	-192,06
$\ln K^0$	112,9	100,46	77,5

Опытным путем зафиксированы существенно меньшие значения выхода целевого продукта, что согласуется с данными, ранее полученными в [3, 8].

Для оптимизации процесса синтеза было изучено влияние некоторых факторов, в частности концентраций ионов OH^- и ClO^- , температуры, мольного соотношения $[\text{ClO}^-]/[\text{Fe(II)}]$ и времени синтеза. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 и рис. 2.

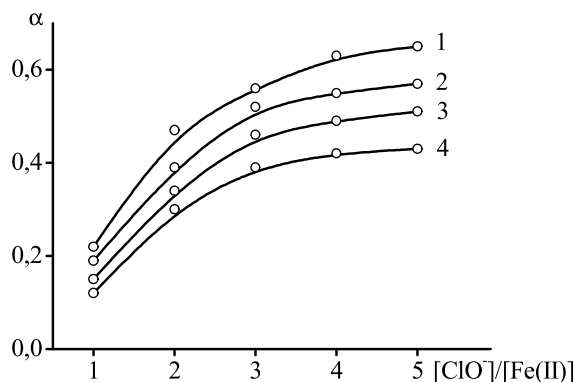


Рис. 1 – Зависимость степени превращения α $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в Fe(VI) от соотношения концентраций реагентов при различных температурах: 1–0°С, 2–10°С, 3–20°С, 4–30°С. 14,2 М NaOH.

Следует заметить, что независимо от условий эксперимента некоторая часть железа так и не переходит в раствор в виде аниона FeO_4^{2-} , а сосредоточена в мелкодисперсном буром осадке, который ускоряет разложение как Fe(VI) , так и ClO^- .

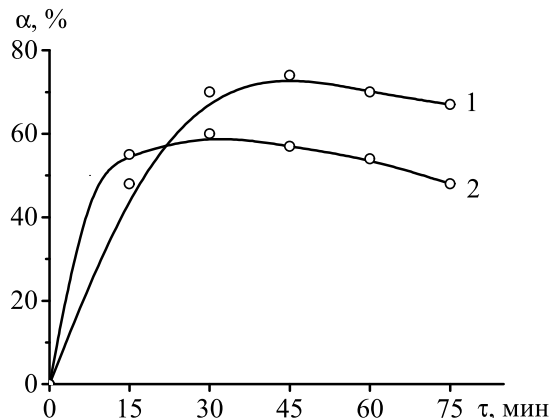


Рис. 2 – Зависимость степени превращения α , % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в Fe(VI) от времени синтеза в 14,2 М NaOH при двух температурах: 1–0°С, 2–20°С.

Полученный осадок с помощью магнитной сепарации был разделен на две части. Одна из них – рентгеноаморфная и с учетом данных, изложенных в [10], предположительно состоит из основных солей и оксигидроксидов железа(III). А вторая – черного цвета, тяжелая фракция, обладающая ярко выраженными ферромагнитными свойствами, может быть идентифицирована, как магнетит Fe_3O_4 , что подтверждено с помощью рентгенофазового анализа.

Представляло интерес сравнить выход Fe(VI) при использовании наиболее востребованных для синтеза ферратов гипохлоритным способом солей железа (сульфатов, хлоридов и нитратов). В табл. 2 приведены значения выходов ферратов и магнетита, которые получены при окислении одинакового количества молей некоторых солей двукратным избытком ClO^- в 14,2 М NaOH.

Таблица 2 – Выход ферратов и магнетита при окислении некоторых солей Fe(II) анионом ClO^-

Соль Fe(II)	FeSO_4	FeCl_2	$\text{Fe(NO}_3)_2$
$\alpha(\text{Fe(VI)})$, %	62	66	73
$\alpha(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, %	6,9	5,2	3,4

Естественно, что образование магнетита является особенностью только синтезов, основанных на соединениях железа(II) и не наблюдается при использовании солей Fe(III) . Следует добавить, что выход Fe(VI) в последнем случае всегда выше: например, при использовании сульфатов он больше на 5–9 % для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, чем для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий синтеза.

Как было упомянуто выше, в процессе синтеза ферратов из сульфата железа(II) в качестве промежуточных продуктов образуются такие соединения, как гидроксид железа(II), магнетит и оксигидроксид железа(III), поэтому изучено их окисление анионом ClO^- в изолированных условиях (табл. 3).

Таблица 3 – Степень превращения некоторых соединений Fe в Fe(VI)

Вещество	Fe(OH) ₂	Fe ₃ O ₄	FeO(OH)
α	0,48	0,01	0,56

При анализе синтезированных на основе сульфата железа(II) твердых ферратов в них было зафиксировано повышенное содержание сульфат-аниона (табл. 4).

Таблица 4 – Содержание SO₄²⁻ в твердых ферратах

Вещество	K ₂ FeO ₄	CaFeO ₄	BaFeO ₄
[SO ₄ ²⁻], %	3,7	9,2	17,8

Очевидно, что включение сульфатов в кристаллические ферраты обусловлено наличием анионов SO₄²⁻ в исходном растворе, источником которых служил сульфат железа.

Обсуждение результатов

Очевидно, что большие значения константы равновесия (табл. 1) должны свидетельствовать о количественном протекании предполагаемых реакций (4)–(6). Однако, как видно из рис. 1 и рис. 2, значения выхода Fe(VI) не достигают и 80% даже в лучших опытах. Исходя из данных приведенных выше, можно предположить, что это является следствием образования промежуточных нерастворимых соединений, переход которых в ферраты затруднен. Одним из таких соединений, которое удалось идентифицировать, является магнетит. Несмотря на то, что факт образования магнетита в ходе химических синтезов ферратов ранее не упоминался, появление Fe₃O₄ в системе можно объяснить если принять во внимание последовательный механизм окисления железа(II), например по схеме: FeSO₄·7H₂O → Fe(OH)₂ → Fe₃O₄ → FeO(OH) → FeO₄²⁻. Подобные превращения имеют место при электрохимических синтезах ферратов [1]. Кроме того, образование магнетита широко известно при осаждении его аммиаком или щелочами из растворов, одновременно содержащих соли Fe(II) и Fe(III). В [10] приводятся также сведения об образовании примесей магнетита при получении различных модификаций FeO(OH) из производных Fe(II) путем окисления последних кислородом или пероксидом водорода.

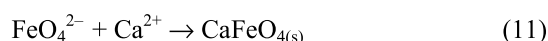
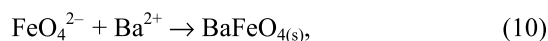
В результате экспериментов установлено (табл. 3), что в изученных условиях магнетит практически не переходит в ферраты, а выход Fe(VI) при окислении гипохлоритом увеличивается в ряду Fe₃O₄ – Fe(OH)₂ – FeO(OH). Кроме того, было зафиксировано, что магнетит и другие компоненты осадка, образующегося в системе при внесении сульфата железа(II) в гипохлоритный раствор с высоким содержанием OH⁻ ионов (14–16 М), способствуют ускорению разложения ферратов и снижению концентрации ClO⁻. При сравнении эффективности процесса окисления для различных

солей железа(II) (табл. 2) было выявлено, что степень превращения солей Fe(II) в Fe(VI) растет в ряду FeSO₄ – FeCl₂ – Fe(NO₃)₂. Причем в такой же последовательности снижается количество образовавшегося магнетита. Таким образом прослеживается обратно пропорциональная зависимость между количеством магнетита и выходом ферратов. Однако было бы неверно связывать значения степени превращения <100% только с накоплением Fe₃O₄ в системе, поскольку и для соединений Fe(III) выход ферратов, хотя и выше, но также не достигает 100%.

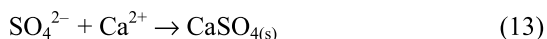
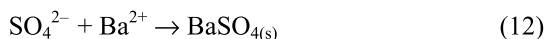
Изучение влияния различных факторов на выход FeO₄²⁻ (рис. 1 и рис. 2) позволили установить оптимальные условия для синтеза ферратов(VI) из сульфата железа(II) гипохлоритным способом. Показано, что с ростом температуры выход ферратов(VI) уменьшается, поэтому синтез рекомендовано проводить в области низких температур (0–5° С). Для повышения полноты превращения исходного сырья в целевой продукт необходим как минимум двукратный избыток окислителя по сравнению со стехиометрическим количеством. В классических химических синтезах [3] рекомендуется выдерживать навески соответствующих солей в гипохлоритном растворе в течение 1–2 часов. Однако, как следует из рис. 2, этот интервал не является оптимальным в изучаемых условиях – так после 30–45 минут (в зависимости от температуры) наблюдается заметное снижение выхода целевого продукта. Поэтому рекомендуется время контакта железосодержащего сырья с окислителем поддерживать в указанном интервале.

По данным [3], в качестве источника железа предпочтение отдано нитратам перед хлоридами и сульфатами, что объясняется большей их устойчивостью к воздействию анионов FeO₄²⁻. Действительно, при использовании нитратов железа выход продукта максимален (табл. 2), однако, это связано не со стабильностью рассматриваемых анионов (ни один из них не окисляется в условиях эксперимента), а с образующимися осадками основных солей, количество которых минимально при использовании нитратов.

При анализе твердых ферратов, получаемых в результате следующих реакций:



в них выявлено повышенное содержание сульфатов (табл. 4). Следует заметить, что анионы FeO₄²⁻ и SO₄²⁻ присутствуют в системе в соизмеримых количествах, поэтому образование малорастворимых ферратов бария и кальция сопровождается также образованием их сульфатов:



Вероятно, что меньшее количество побочных продуктов в феррате кальция связано с меньшим значением произведения растворимости CaSO_4 по сравнению с ПР BaSO_4 . Небольшое количество примесных сульфатов в феррате калия возможно обусловлено проявлением изоморфных свойств у анионов SO_4^{2-} и FeO_4^{2-} . Для уменьшения негативного влияния сульфатов на качество целевого продукта необходимо ввести в технологический цикл дополнительные стадии перекристаллизации в органических и неорганических растворителях (для K_2FeO_4) и исключить получение ферратов щелочноземельных металлов путем непосредственного взаимодействия реакционной массы с солями бария или кальция.

Важно заметить, что немаловажную роль играет также чистота применяемого сульфата железа(II), который в зависимости от условий получения может быть загрязнен различными солями тяжелых металлов, в частности марганца, хрома, никеля, кобальта и др. [1, 11, 12]. Даже незначительные примеси этих металлов оказывают ощутимое влияние: так, Mn и Cr переходя в раствор в виде MnO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , осаждаются вместе с FeO_4^{2-} и снижают устойчивость кристаллических ферратов; напротив, Co и Ni, не загрязняя ни раствор, ни твердые ферраты, уменьшают выход Fe(VI) в процессе синтеза.

Выводы

Экспериментально установлено, что при получении ферратов(VI) из сульфата железа(II) гипохлоритным способом образуется магнетит Fe_3O_4 в количестве не превышающем ~7% от общего Fe.

Выведено, что степень превращения солей Fe(II) в Fe(VI) при окисления гипохлоритом растет в ряду $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

Показано, что в процессе синтеза твердых K_2FeO_4 , CaFeO_4 и BaFeO_4 целевые продукты загрязнены анионами SO_4^{2-} . Наименьшее содержание зафиксировано в феррате калия (<4%), а наибольшее в феррате бария (~18%).

Для увеличения выхода ферратов синтез рекомендуется проводить в области низких температур при наличии как минимум двукратного избытка окислителя.

В заключение следует отметить, что сульфат железа(II) по многим характеристикам подходит в качестве доступного сырья для синтеза ферратов(VI) щелочных и щелочноземельных металлов гипохлоритным способом. В дальнейшем актуальными представляются эксперименты, направленные на получение оксогидроксида

железа(III) из $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для последующей его переработки в ферраты. В перспективе планируется провести полный факторный эксперимент для построения математической модели процесса синтеза соединений Fe(VI).

Благодарности

Авторы статьи признательны инженеру Арлекинову Э.А. за помощь в создании пилотной установки для получения ферратов.

Список литературы:

1. **Sharma, V. K.** Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment / **V. K. Sharma.** – ACS Symposium Series. – 2008. – 524 p.
2. **Yang, X.** Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in ferrate(VI) pre-oxidation and subsequent chlorination / **X. Yang, W. Gan, X. Zhang** [et al.] // *Separ. Purif. Tech.* – 2015. – vol.156, part 3. – P. 980-986
3. **Delaude, L.** Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) / **L. Delaude, P.A. Laszlo** // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61, № 18. – P. 6360 – 6370
4. **Farmand, M.** Super-iron nanoparticles with facile cathodic charge transfer / **M. Farmand, D. Jiang, B. Wang** [et al.] // *Electrochem. Comm.* – 2011. – vol.13, №9. – P. 909-912.
5. **Kanari, N.** Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas-solid reactions / **N. Kanari, I. Filippova, F. Diot** [et al.] // *Termochim. Acta.* – 2014. – vol. 575. – P.219-225.
6. **Lee, J.** Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron doped diamond electrodes / **J. Lee, D. Truk, A. Fujishima** [et al.] // *Chem. Commun.* – 2002. – №5. – P. 486-487.
7. **Aubertin, N.** Synthèse d'un sulfatoferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux / **N. Aubertin, N. Neveux, R. Gerardin** [et al.] // *Rev. Sci. Eau* – 1996. – vol. 1. – P.17-30.
8. **Maghraoui, A.** Effect of degree of ClO⁻ hypochlorite on the wet synthesis of ferrate(VI) / **A. el Maghraoui, A. Zerouale, M. Ijjaali** // *Adv. Mat. Phys. Chem.* – 2015. – vol.5. – P.133-139.
9. **Golovko, D.** Determination of submillimolar concentration of ferrate(VI) in alkaline solutions by amperometric titration / **D. Golovko, V.K. Sharma, O. Pavlova** [et al.]. // *Centr. Europ. J. Chem.* – 2011. – vol. 9, №5. – P.808-812.
10. **Чальий, В. П.** Гидроокиси металлов. – К.: Наукова думка. – 1972. – 159 с.
11. **Licht, S.** Toward efficient electrochemical synthesis of Fe(VI) Ferrate and super-iron battery compounds / **S. Licht, R. Tel-Vered, L. Halperin** // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – 151(1). – P. A31-A39.
12. **Головко, Д. А.** Влияние соединений марганца на синтез ферратов(VI) / **Д. А. Головко, И. Д. Головко** // *Технол. аудит и резервы производства.* – 2015. – №3/4 (23). – С. 69-73.

Bibliography (transliterated):

1. **Sharma, V. K.** Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment ACS Symposium Series, 2008, 524 p.

2. Yang, X., Gan, W., Zhang, X. [et al.] Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in ferrate(VI) pre-oxidation and subsequent chlorination *Separ. Purif. Tech.*, 2015, **156**(3), 980-986
3. Delaude, L., Laszlo, P. A. Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) *J. Org. Chem.*, 1996, **61** (18), 6360 – 6370
4. Farmand, M., Jiang, D., Wang, B. [et al.] Super-iron nanoparticles with facile cathodic charge transfer. *Electrochem. Comm.*, 2011, **13**(9), 909-912.
5. Kanari, N., Filippova, I., Diot, F. [et al.] Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas-solid reactions *Termochim. Acta.*, 2014, **575**, 219-225.
6. Lee, J., Truk, D., Fujishima A., [et al.] Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron doped diamond electrodes. *Chem. Commun.* 2002, **5**, 486-487.
7. Aubertin, N., Neveux, R., Gerardin, R. [et al.] Synthèse d'un sulfatoferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux. *Rev. Sci. Eau*, 1996, **1**, 17-30.
8. el Maghraoui, A., Zerouale, A., Ijjaali, M. Effect of degree of ClO^- hypochlorite on the wet synthesis of ferrate(VI). *Adv. Mat. Phys. Chem.* 2015, **5**, 133-139.
9. Golovko, D., Sharma, V.K., Pavlova O [et al.] Determination of submillimolar concentration of ferrate(VI) in alkaline solutions by amperometric titration. *Centr. Europ. J. Chem.*, 2011, **9**(5), 808-812.
10. Chalyj, V. Гидроокиси металлов. Киев: Naukova dumka. – 1972, 159 p.
11. Licht, S., Tel-Vered, R., Halperin, L. Toward efficient electrochemical synthesis of Fe(VI) Ferrate and super-iron battery compounds *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(1), A31-A39.
12. Golovko, D., Golovko I. Vlijanje soedinenij marganca na sintez ferratov(VI) *TARP*, 2015, **3/4**(23), 69-73.

Сведения об авторах (About authors)

Головко Дмитрий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение "Украинский химико-технологический университет", доцент кафедры Технологии неорганических веществ, г. Днепропетровск; e-mail: golovkod@mail.ru.

Dmitriy Golovko – Ph. D., Associated Professor, Inorganic Substances Department, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine; e-mail: golovkod@mail.ru.

Головко Игорь Дмитриевич – Государственное высшее учебное заведение "Украинский химико-технологический университет", ассистент кафедры Аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, г. Днепропетровск; e-mail: e20@ua.fm

Пожалуйста ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Головко, Д. А. Особенности синтеза ферратов(VI) из сульфата железа(II) / **Д. А. Головко, И. Д. Головко** // *Вестник НТУ "ХПИ", Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ "ХПИ". – 2015. – №62 (1171). – С. 107 - 112 – ISSN 2079-5459.

Please cite this article as:

Golovko, D., Golovko, I. Peculiarities of ferrates(VI) synthesis from ferrous sulfate. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2015, **62** (1171), 107 - 112, ISSN 2079-5459.

Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Головко, Д. А. Особливості синтезу фератів(VI) із ферум(II) сульфату / **Д. А. Головко, И. Д. Головко** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 107-112. – ISSN 2079-5459.

АНОТАЦІЯ Досліджені особливості отримання фератів(VI) лужних та лужноземельних металів із ферум(II) сульфату гіпохлоритним способом. Вивчено вплив деяких факторів (концентрації OH^- и ClO^- -іонів, температури, мольного співвідношення $[\text{ClO}^-]/[\text{Fe(II)}]$) на вихід цільового продукту. Встановлено, що із зростанням температури вихід фератів(VI) зменшується, тому рекомендовано проводити синтез у низькотемпературній області. Виявлено, що ступінь перетворення солей Fe(II) у Fe(VI) зростає у ряду $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{Fe(NO}_3)_2$. Встановлено, що частина ферум(II) перетворюється на магнетит. Показано, що при отриманні твердих K_2FeO_4 , CaFeO_4 і BaFeO_4 вони забруднюються аніонами SO_4^{2-} . Запропоновано технологічні рішення для підвищення ефективності процесу синтезу та зниження вмісту домішок у цільовому продукті.

Ключові слова: синтез фератів(VI), ферум(II) сульфат, гіпохлоритний метод, калій та барій ферати.

Поступила (received) 08.12.2015