

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ МАГНЕТИТ/РАСТВОР\*

*Аннотация.* На основании электрохимических исследований и данных рентгенофазового анализа изучена природа химических реакций, лежащих в основе ионного обмена и растворения магнетита в серной кислоте, предложена схема растворения оксида и рассчитаны термодинамические параметры процесса.

*Ключевые слова:* рентгенофазовый анализ, ионный обмен, термодинамика, магнетит.

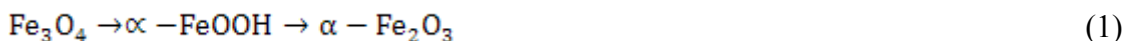
### Введение

Установлено, что при соприкосновении оксидных фаз с переменной степенью окисления с растворами электролитов их поверхностный состав изменяется таким образом, чтобы скачок потенциала на границе раздела фаз «оксид/электролит» принимал минимальное значение. Изменение нестехиометрического состава достигается за счет обратимого перехода поверхностных ионов в раствор электролита. В этом случае на окисной поверхности образуются фазы переменного состава [1; 2].

**Цель работы:** исследовать явления, протекающие на границе «магнетит/раствор» и дать теоретическое обоснование процесса с позиций термодинамики.

### Экспериментальная часть и результаты

Таблетированные образцы  $Fe_3O_4$  помещались в 2М  $H_2SO_4$ , выдерживались в течение 1 часа и затем определяли поверхностный состав оксидной фазы при помощи рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре с  $\theta$ - $\theta$  гониометром Ultima IV (185 mm). Основные результаты представлены в таблице 1. Из анализа данных, представленных в таблице, следует, что поверхностный состав изменяется по схеме:



Несовпадение интенсивности и ширина линий РФА указывает на нестехиометричность поверхностного состава.

Для детализации этого процесса измерялась концентрация ионов железа (II) и (III) в растворах серной кислоты бихроматометрическим методом. Из анализа этих данных следует, что в процессе ионного обмена (адсорбция ионов водорода и переход ионов железа в раствор) происходит непрерывное изменение состава оксида в сторону обогащения поверхностного состава кислородом до  $\alpha - Fe_2O_3$  (или  $\alpha - FeOOH$ ). Следует отметить, что конечный состав раствора при полном растворении магнетита стремится к отношению  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 2$ , что соответствует  $Fe_3O_4$ .

\* © Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Курилкин В.В.

Таблица 1

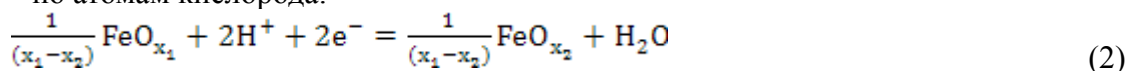
Результаты изучения поверхностного состава магнетита в растворе серной кислоты рентгенофазовым методом

Состав образцов				Эталон сравнения			
Начальный		Конечный		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Å	J/J <sub>0</sub>	Å	J/J <sub>0</sub>	Å	J/J <sub>0</sub>	Å	J/J <sub>0</sub>
4.800	30	3.650	30	4.850	40	3.660	25
2.935	40	2.690	100	2.960	70	2.690	100
2.500	100	2.510	50	2.530	100	2.510	50
2.150	15	2.198	25	2.419	10	2.201	30
1.890	30	1.836	35	2.096	70	1.833	40
1.700	20	1.691	50	1.712	60	1.640	60
1.607	35	1.484	-	1.610	85	1.596	10
1.473	35	1.452	-	1.480	85	1.484	35

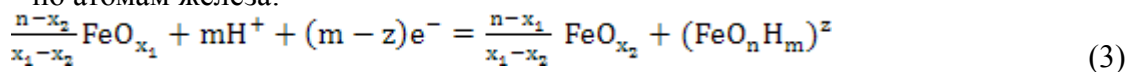
**Обсуждение полученных результатов и их теоретическое обоснование**

При взаимодействии магнетита с серной кислотой происходит изменение его поверхностного состава. Это изменение осуществляется за счет обмена с раствором как ионов железа, так и ионов водорода. Реакции, протекающие на поверхности окисной фазы, можно представить в виде двух суммарных уравнений обмена:

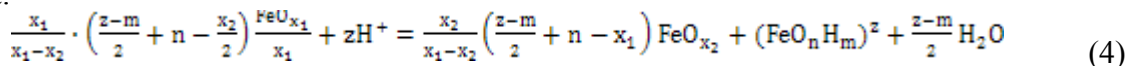
– по атомам кислорода:



– по атомам железа:



Суммарный стехиометрический процесс будет определяться реакцией ионного обмена:



Скорость перехода ионов железа (II) и кислорода неодинакова. Переход ионов железа в электролит будет протекать с большей скоростью, чем ионов кислорода, это приводит к накоплению в поверхностном слое атомов кислорода. Поверхностный состав твердой фазы соответствует оксидам состава FeO<sub>2-n</sub> или FeO<sub>1,5-n</sub>, в зависимости от pH, lg(a<sub>Fe</sub>).

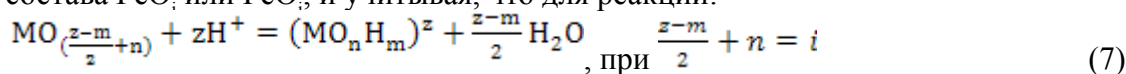
Математическую зависимость вероятности протекания процесса ионного обмена можно представить в виде зависимости изменения свободной энергии Гиббса реакции (4) от стехиометрического состава (x) окисной фазы:

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_{(\text{FeO}_n\text{H}_m)^z}^0 + \frac{z - m}{2} \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2} \left( \frac{\Delta G_{\text{FeO}_{x_1}}^0}{x_1} - \frac{\Delta G_{\text{FeO}_{x_2}}^0}{x_2} \right) - \frac{z - m + n}{x_1 - x_2} (\Delta G_{\text{FeO}_{x_1}}^0 - \Delta G_{\text{FeO}_{x_2}}^0) \tag{5}$$

Учитывая, что зависимость изобарно-изотермического потенциала образования оксида FeO<sub>i</sub> из простых веществ можно представить в виде функции:

$$\Delta G_{\text{FeO}_{x/i}}^0 = \Delta G_{\text{FeO}_{i/i}}^0 - \frac{\Delta G_i^0 (i - \Delta G_i^0) j}{(i - j)} (i - x) \tag{6}$$

где ΔG<sub>i</sub><sup>0</sup>, ΔG<sub>j</sub><sup>0</sup> - изобарно-изотермический потенциал образования окислов известного состава FeO<sub>i</sub> или FeO<sub>j</sub>, и учитывая, что для реакции:



$$\Delta G_p^{01} = \Delta G_{(\text{MO}_n\text{H}_m)^z}^0 + \frac{z - m}{2} \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta G_{\text{MO}_{\left(\frac{z - m}{2} + n\right)}}^0 \tag{8}$$

отсюда:

$$\Delta G^0 = \Delta G_p^{01} - \frac{\Delta G_{FeO_i/j}^0 - \Delta G_{FeO_i/j}^0}{(i-j)} \left( x_1 - \frac{z-m}{2} + n \right) \left( x_2 - \frac{z-m}{2} + n \right) \quad (9)$$

Выбрав  $i=1.33$  и  $j=1.50$ , рассчитаем значение изменения изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^0$ ) для оксидов состава  $FeO_{1.33}$  и  $FeO_{1.50}$  по уравнению (9). Из анализа термодинамических данных зависимости  $\Delta_f G^0(FeO_i/i)$  от  $i$ , которая носит линейный характер и выражается эмпирическим уравнением:

$$\frac{\Delta G_{FeO_i/j}^0 - \Delta G_{FeO_i/j}^0}{(i-j)} = 13.7 \text{ кДж/моль} \quad (10)$$

найдем значение  $\Delta G^0$  для реакции ионного обмена:

$$\Delta G^0 = \Delta G_p^{01} - \frac{\Delta G_{FeO_i/j}^0 - \Delta G_{FeO_i/j}^0}{(i-j)} \left\{ \left( \frac{z-m}{2} + n \right) (x_1 + x_2 - (i-j) - x_1 x_2 + ji) \right\} \quad (11)$$

при  $i = \left( \frac{z-m}{2} + n \right)$  уравнение (11) преобразуется:

$$\Delta G^0 = \Delta G_p^{01} - \frac{\Delta G_{FeO_i/j}^0 - \Delta G_{FeO_i/j}^0}{(i-j)} \left\{ \left( x_1 - \left( \frac{z-m}{2} + n \right) \right) \left( x_2 - \left( \frac{z-m}{2} + n \right) \right) \right\} \quad (12)$$

для  $i=1.33$ ;  $j=1.5$  получим:

$$\Delta G^0 = -14.521 + 13.772 \cdot (x_1 - 1)(x_2 - 1) \quad (13)$$

Из анализа графического решения уравнения (13), представленного на рис. 1, следует, что за счет ионного обмена поверхностный состав магнетита может достигать состава  $FeO_{1.5+x}$ , где  $-0.1 < x < 0.3$

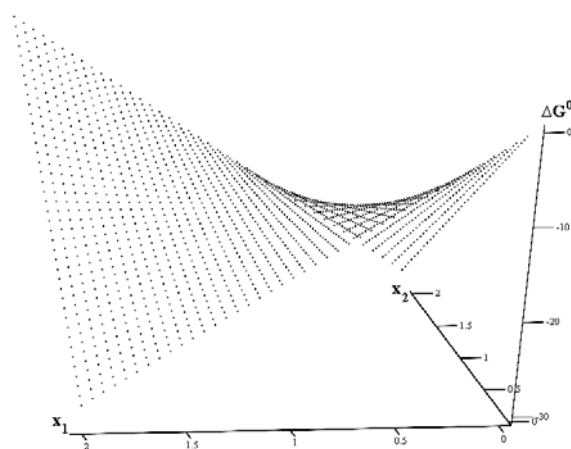


Рис. 1 – Зависимость  $\Delta G^0$  реакции (13) от стехиометрического состава магнетита

## ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных данных выявлены закономерности процессов ионного обмена, происходящих на границе магнетит/раствор, предложена математическая модель, описывающая протекающие реакции, что открывает возможности для регулирования нестехиометрического состава оксидной фазы при растворении железисто-окисных фаз в растворах серной кислоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: учебник для вузов. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
2. Jolivet J. P., Tronc E. Interfacial Electron Transfer in Colloid Spinel Iron Oxide Conversion of  $Fe_3O_4$ -

– Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Aqueous Medium // J. Colloid interface Sci. – 1998. – V. 125. – № 2. – P. 688–701.

I. Gorichev, D. Pankratov, V. Kurilkin

THEORETICAL JUSTIFICATION OF ECOLOGY ION EXCHANGE PROCESSES AT THE INTERFACE MAGNETITE/SOLUTION

*Abstract.* Nature of chemical reactions, which form the basis of ionic replacement and dissolution of ferrihydrous oxide in sulphuric acid solutions, was learned in virtue of electrochemical measurements and data of X-ray phase analysis. Scheme of oxide's dissolution was offered and thermodynamic parameters of process were calculated.

*Key words:* X-ray analysis, ion exchange, thermodynamics, magnetite.