УДК 541.138, 541.183

И. Г. Горичев, Д. В. Панкратов

Теоретическое обоснование процессов ионного обмена на границе магнетит/раствор при его растворении в серной кислоте

*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.*

*Nature of chemical reactions, which form the basis of ionic replacement and dissolution of ferriferrous 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.*

4 страницы

1 таблица

1 рисунок

2 наименования библиографического списка

УДК 541.138, 541.183

**Теоретическое обоснование процессов ионного обмена на границе магнетит/раствор при его растворении в серной кислоте**

**© И. Г. Горичев, Д. В. Панкратов**

*Московский педагогический государственный университет*

Поступила в редакцию

 *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.*

*Nature of chemical reactions, which form the basis of ionic replacement and dissolution of ferriferrous 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.*

*Ключевые слова: магнетит, ионный обмен, граница раздела фаз, рентгенофазовый анализ, нестехиометрический поверхностный состав, свободная энергия Гиббса.*

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 Fe3O4 помещались в 2М Н2SO4, выдерживались в течении 1 часа и затем определяли поверхностный состав оксидной фазы при помощи рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре с θ-θ гониометром Ultima IV (185 mm). Основные результаты представлены в таблице.

Из анализа данных, представленных в таблице, следует, что поверхностный состав изменяется по схеме:

$Fe\_{3}O\_{4}\rightarrow ∝-FeOOH\rightarrow α-Fe\_{2}O\_{3}$ (1)

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 $α-Fe\_{2}O\_{3}$ (или $∝-FeOOH$). Следует отметить, что конечный состав раствора при полном растворении магнетита стремится к отношению [Fe3+]/[Fe2+] = 2, что соответствует Fe3O4.

Таблица - Результаты изучения поверхностного состава магнетита в растворе серной кислоты рентгенофазовым методом

|  |  |
| --- | --- |
| Состав образцов | Эталон сравнения |
| Начальный | Конечный | Fe3O4 | Fe2O3 |
| Å | J/J0 | Å | J/J0 | Å | J/J0 | Å | J/J0 |
| 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:

$\frac{1}{(x\_{1}-x\_{2})}FeO\_{x\_{1}}+2H^{+}+2e^{-}=\frac{1}{(x\_{1}-x\_{2})}FeO\_{x\_{2}}+H\_{2}O$ (2)

* по атомам железа:

$\frac{n-x\_{2}}{x\_{1}-x\_{2}}FeO\_{x\_{1}}+mH^{+}+\left(m-z\right)e^{-}=\frac{n-x\_{1}}{x\_{1}-x\_{2}} FeO\_{x\_{2}}+(FeO\_{n}H\_{m})^{z}$ (3)

Суммарный стехиометрический процесс будет определяться реакцией ионного обмена:

$\frac{x\_{1}}{x\_{1}-x\_{2}}∙\left(\frac{z-m}{2}+n-\frac{x\_{2}}{2}\right)\frac{FeO\_{x\_{1}}}{x\_{1}}+zH^{+}=\frac{x\_{2}}{x\_{1}-x\_{2}}\left(\frac{z-m}{2}+n-x\_{1}\right)FeO\_{x\_{2}}+(FeO\_{n}H\_{m})^{z}+\frac{z-m}{2}H\_{2}O$ (4)

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 FeO2-n или FeO1,5-n, в зависимостиот рН, lg(аFe).

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

$∆G\_{p}^{0}=∆G\_{(FeO\_{n}H\_{m})^{z}}^{0}+\frac{z-m}{2}∆G\_{H\_{2}O}^{0}+\frac{x\_{1}x\_{2}}{x\_{1}-x\_{2}}\left(\frac{∆G\_{FeO\_{x\_{1}}}^{0}}{x\_{1}}-\frac{∆G\_{FeO\_{x\_{2}}}^{0}}{x\_{2}}\right)-\frac{\frac{z-m}{2}+n}{x\_{1}-x\_{2}}\left(∆G\_{FeO\_{x\_{1}}}^{0}-∆G\_{FeO\_{x\_{2}}}^{0}\right)$ (5)

Учитывая, что зависимость изобарно-изотермического потенциала образования оксида FeOx из простых веществ можно представить в виде функции:

$∆G\_{FeO\_{x}/x}^{0}=∆G\_{FeO\_{i}/i}^{0}-\frac{∆G\_{i}^{0}\left(i-∆G\_{i}^{0}\right)j}{\left(i-j\right)}(i-x)$, (6)

где $∆G\_{i}^{0}$, $∆G\_{j}^{0}$ - изобарно-изотермический потенциал образования окислов известного состава FeOi или FeOj, и учитывая, что для реакции:

$MO\_{(\frac{z-m}{2}+n)}+zH^{+}=\left(MO\_{n}H\_{m}\right)^{z}+\frac{z-m}{2}H\_{2}O$, при $\frac{z-m}{2}+n=i$ (7)

$∆G\_{p}^{01}=∆G\_{(MO\_{n}H\_{m})^{z}}^{0}+\frac{z-m}{2}∆G\_{H\_{2}O}^{0}+∆G\_{MO\_{(\frac{z-m}{2}+n)}}^{0}$ (8)

отсюда:

$∆G^{0}=∆G\_{p}^{01}-\frac{∆G\_{^{FeO\_{i}}/\_{i}}^{0}-∆G\_{^{FeO\_{j}}/\_{j}}^{0}}{\left(i-j\right)}(x\_{1}-\frac{z-m}{2}+n)\left(x\_{2}-\frac{z-m}{2}+n\right)$ (9)

Выбрав i=1.33 и j=1.50, рассчитаем значение изменения изобарно-изотермического потенциала (∆G0) для окcидов состава FeO1,33 и FeO1,50 по уравнению (9). Из анализа термодинамических данных зависимости ∆fG0(FeOi/i) от i, которая носит линейный характер и выражается эмпирическим уравнением:

$\frac{∆G\_{^{FeO\_{i}}/\_{i}}^{0}-∆G\_{^{FeO\_{j}}/\_{j}}^{0}}{\left(i-j\right)}=13.7 кДж/моль$ (10)

найдем значение ΔG0 для реакции ионного обмена:

$∆G^{0}=∆G\_{p}^{01}-\frac{∆G\_{^{FeO\_{i}}/\_{i}}^{0}-∆G\_{^{FeO\_{j}}/\_{j}}^{0}}{\left(i-j\right)}\left\{(\frac{z-m}{2}+n)\left(x\_{1}+x\_{2}-\left(i-j\right)-x\_{1}x\_{2}+ji\right)\right\}$ (11)

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

$∆G^{0}=∆G\_{p}^{01}-\frac{∆G\_{^{FeO\_{i}}/\_{i}}^{0}-∆G\_{^{FeO\_{j}}/\_{j}}^{0}}{\left(i-j\right)}\left\{\left(x\_{1}-(\frac{z-m}{2}+n)\right)\left(x\_{2}-(\frac{z-m}{2}+n)\right)\right\}$ (12)

для i=1.33; j=1.5 получим:

$∆G^{0}=-14.521+13.772∙\left(x\_{1}-1\right)(x\_{2}-1)$ (13)

Из анализа графического решения уравнения (13), представленного на рис. 1, следует, что за счет ионного обмена поверхностный состав магнетита может достигать состава FeO1,5+x, где -0.1<х<0.3



Рис. 1 – Зависимость ∆G0 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 железоокисных фаз в растворах серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дамаскин, Б. Б.** Электрохимия: учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - М.: Химия, 2001. – 624 с.: ил.

2. **Jolivet, J. P.** Interfacial Electron Transfer in Colloid Spinel Iron Oxide Conversion of Fe3O4-γFe2O3 in Aqueous Medium / J. P. Jolivet, E. Tronc; J. Colloid interface Sci. 1998. V. 125. №2. P. 688-701.