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:

(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 (или ). 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:

(2)

* по атомам железа:

(3)

Суммарный стехиометрический процесс будет определяться реакцией ионного обмена:

(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:

(5)

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

, (6)

где , - изобарно-изотермический потенциал образования окислов известного состава FeOi или FeOj, и учитывая, что для реакции:

, при (7)

(8)

отсюда:

(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:

(10)

найдем значение ΔG0 для реакции ионного обмена:

(11)

при уравнение (11) преобразуется:

(12)

для i=1.33; j=1.5 получим:

(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

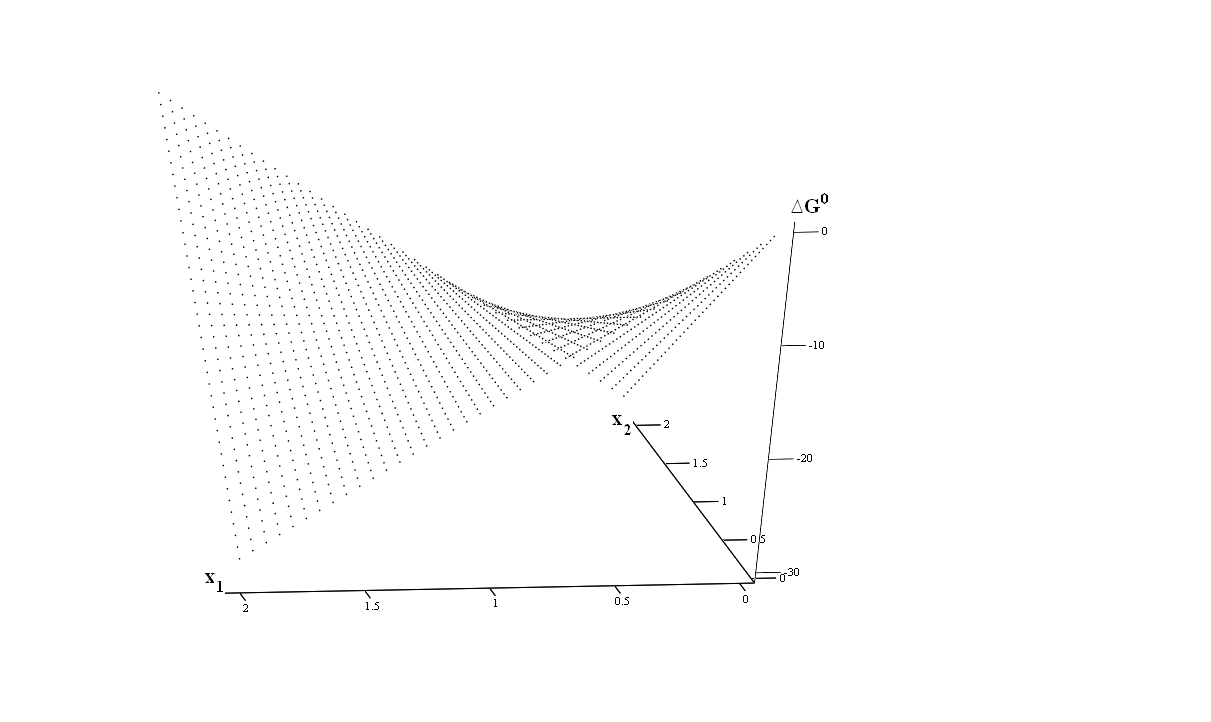


Рис. 1 – Зависимость ∆G0 реакции (13) от стехиометрического состава магнетита

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.