

УДК 544.02+544.2

А.В. Бітнева, М.Б. Квич, С.С. Лісняк, М.П. Матківський
**Кристалоквазіхімічний механізм розчинення та окиснення
вюститу і вплив домішок на його властивості**

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57 Івано-Франківськ, 76000*

В роботі розглянуто кристалоквазіхімічний механізм розчинення та окиснення; вплив нестехіометрії, природи і концентрації дефектів вюститу, а також вплив малих домішок на його властивості. Встановлено, що при розчиненні вюститу в звичайних кислотах в першу чергу відбувається адсорбція H^+ на катіонних вакансіях з наступною взаємодією з киснем вюститу, руйнуванням кристалічної ґратки вюститу та перехід Fe^{2+} і Fe^{3+} в розчин. При окисненні вюститу концентрація катіонних вакансій збільшується, а при подальшому окисненні утворюється фаза магнетиту. Встановлено вплив домішок на природу та концентрацію дефектів.

Ключові слова: вюстит, нестехіометрія, дефекти, кристалоквазіхімічний склад, антиструктура.

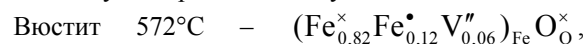
Стаття постуила до редакції 13.05.2002; прийнята до друку 11.09.2002

Розробка принципово нових ресурсо- та енергозберігаючих технологій в хімії вимагає глибоких теоретичних досліджень в галузі нестехіометрії, природи та концентрації дефектів твердих тіл та механізмів взаємодії в гетерогенних системах тверде-газ, тверде-рідина, тверде-тверде [1,2]. Моделлю для вивчення нестехіометричних сполук може виступати їх класичний представник – вюстит ($Fe_{(1-x)}O$). Хімічні властивості вюститу, його розчинність та окиснення не вивчались, особливо з врахуванням дефектності його структури.

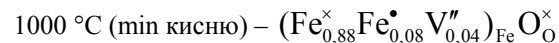
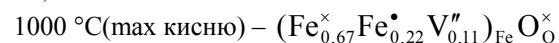
Метою даної роботи є застосування нового теоретичного підходу до вивчення нестехіометричних сполук та механізму реакції розчинення в кислотах та окиснення на прикладі вюститу [3,4], оскільки значна кількість даних є вже застаріла і не відповідає вимогам сучасного рівня науки; не враховувались такі фактори, як нестехіометрія, природа та концентрація дефектів,

які є головними при розробці механізму реакцій [5,6].

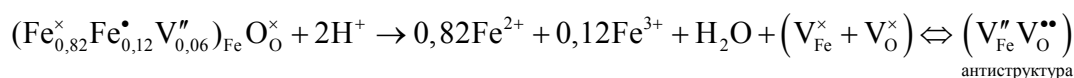
Розглянуто 3 зразки вюститу:



області при температурах вище 572°C будуть містити магнетит та вюстит (склад вюститу буде змінюватись по лінії cd), наступна область пролягає в напрямку збільшення концентрації заліза і є двофазною (склад вюститу змінюється по лінії ce) (рис. 1).



Для першого зразку розчинення в кислоті записуємо:



Перша стадія розчинення – це адсорбція іонів водню H^+ на катіонних вакансіях, на другій стадії – водень взаємодіє з киснем з утворенням води і тоді відбувається руйнування кристалічної решітки

вюститу і перехід Fe^{2+} і Fe^{3+} в розчин.

Механізм вище наведеного процесу виглядає наступним чином:

Перша стадія розчинення – це адсорбція іонів

водню H^+ на катіонних вакансіях, на другій стадії – водень взаємодіє з киснем з утворенням води і тоді відбувається руйнування кристалічної решітки

вюститу і перехід Fe^{2+} і Fe^{3+} в розчин.

Механізм вище наведеного процесу виглядає наступним чином:

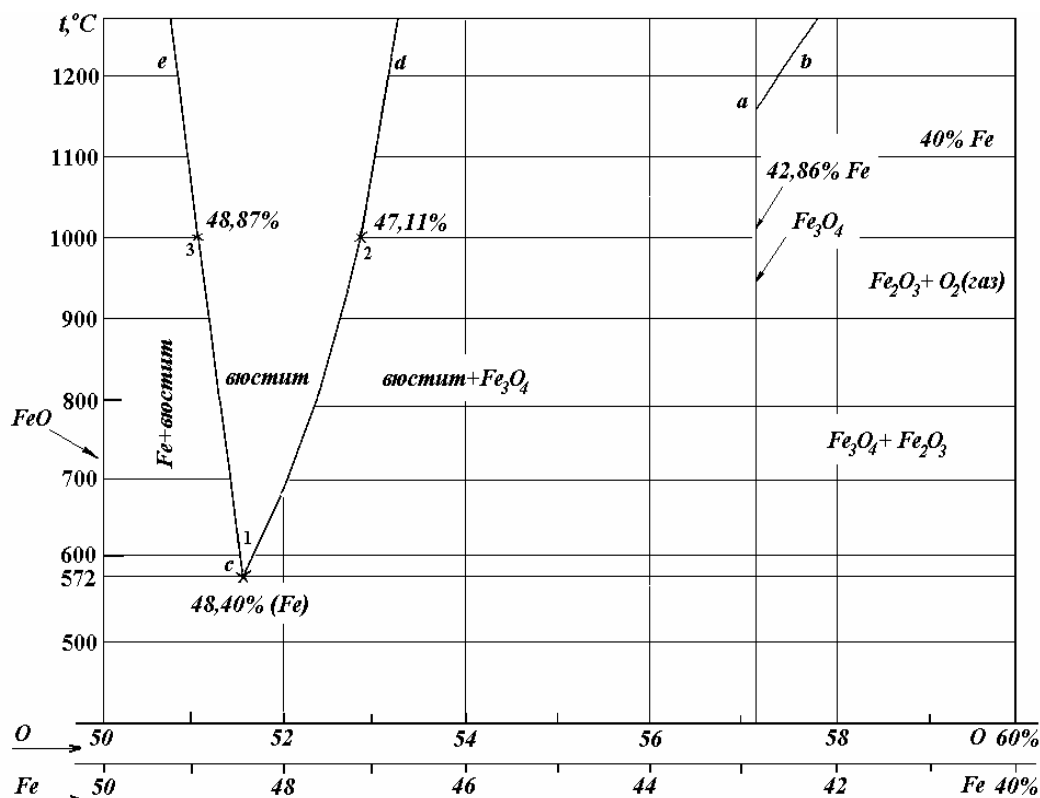
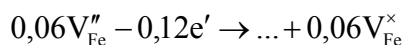
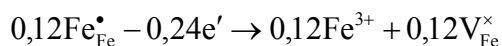
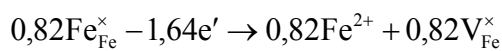
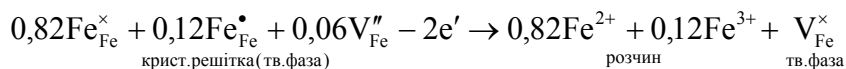


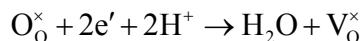
Рис 1. Діаграма стану системи «залізо-кисень».

Сумарний процес на підрешітці заліза запишемо

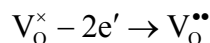
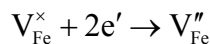
наступним рівнянням:



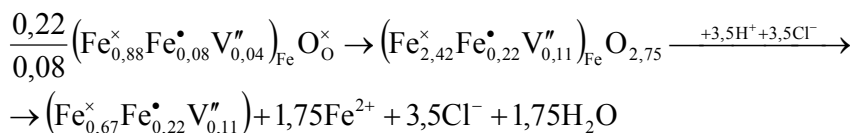
Фаза підрешітки заліза окиснюється, а підрешітка кисню – відновлюється.

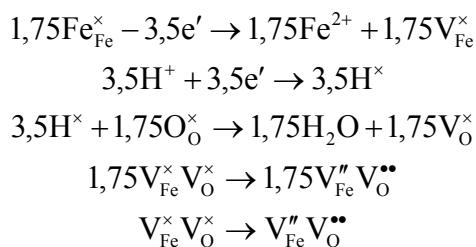


Катіонні вакансії, такі як V_{Fe}^{\times} є акцепторами електронів, аніонні вакансії V_O^{\times} є донорами електронів.



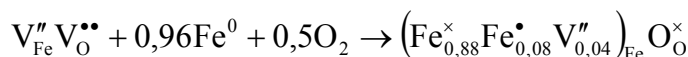
Розглянемо квазіструктурний механізм процесів розчинення вюститу зразка 3 з перетворенням його у вюстит 2.





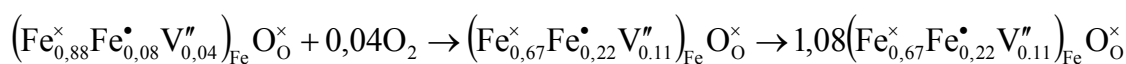
При окисненні металічного заліза в першій фазі утворюється вюстит з мінімальною концентрацією

кисню (зразок 3).



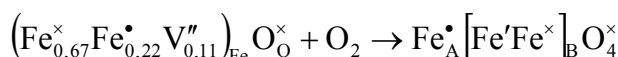
На наступному етапі окиснення утворюється вюстит з максимальною концентрацією кисню

(зразок 2):



При подальшому окисненні утворюється

магнетит:



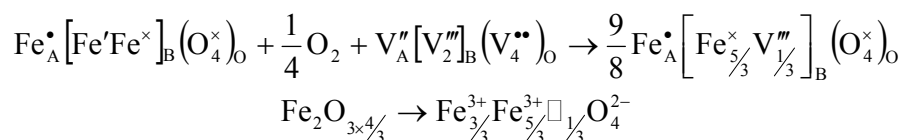
В кристалохімічній формулі магнетиту $\text{Fe}_{\text{A}}^{3+}\left[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\right]_{\text{B}}\left(\text{O}_4^{2-}\right)_{\text{O}}$, склад якого змінюється по лінії ab на два іони Fe^{3+} , припадає один іон Fe^{2+} ,

тому для перетворення вюститу треба співвідношення $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times} : \text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ привести як 1:2.



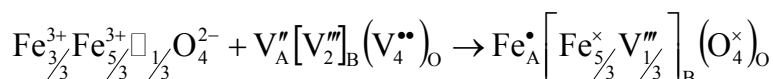
Подальше окиснення, відповідно до діаграми, призведе до утворення фази Fe_2O_3 , яка буває в двох модифікаціях: термодинамічно стійка фаза гематиту ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), яка має структуру корунду (всі іони Fe^{3+} знаходяться в октаедричних позиціях) і утворюється

за рахунок попередньої фази $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, яка має структуру шпінелі (частина іонів Fe^{3+} знаходиться в тетраедричних позиціях).



Експериментально встановлено, що для фази $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ вакансії знаходяться в октаедричних

позиціях.



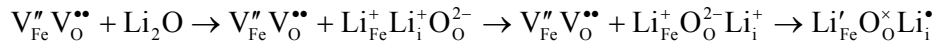
Виходячи з кристалоквазіхімічної формули Fe_2O_3 , ми можемо зробити висновки, до яких не призводять кристалохімічні дослідження. Газо-окисники (O_2 , CO_2 , Cl_2) будуть адсорбуватися на катіонних вакансіях, тобто стає відомою природа активних центрів, газо-відновники (H_2 , CO , CH_4) – на Fe_A^\bullet , оскільки газо-відновники є донорами електронів.

В системі тверда речовина – рідина, в кислому середовищі процес буде починатись на катіонних вакансіях (взаємодія протонів з катіонними вакансіями); γFe_2O_3 є амфотерною сполукою, тому при взаємодії з лугом процес буде починатись на тетраедричному залізі Fe_A^\bullet , за рахунок адсорбції

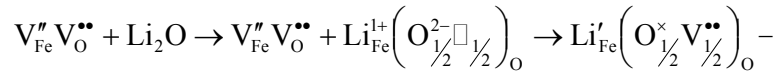
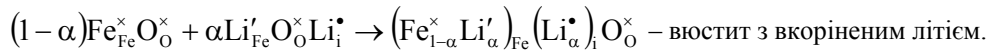
іонів OH^- . Таким чином встановлено активні центри при взаємодії γFe_2O_3 з кислотами та лугами.

Електропровідність γFe_2O_3 буде здійснюватись за рахунок непрямого обміну електронів катіонна вакансія – тетраедричне залізо Fe_A^\bullet . Тоді відстань центр октаедра – центр тетраедра буде менша, ніж відстань центр октаедра – центр октаедра.

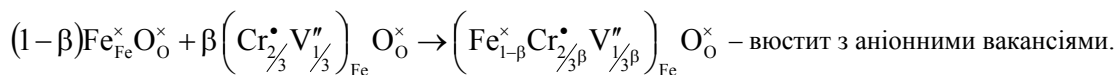
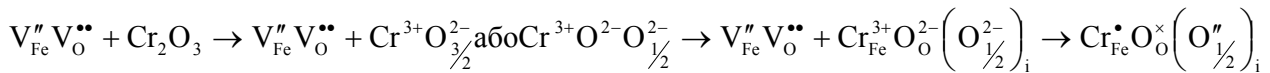
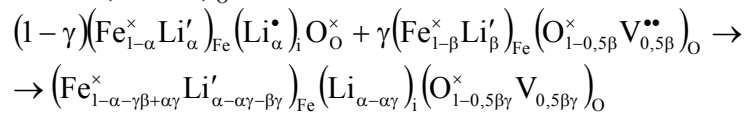
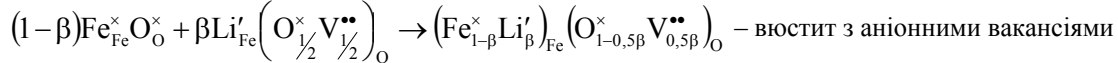
Властивості вюститу, як і інших металоксидів, в значній мірі визначаються наявністю домішок, які створюють активні центри. Активацію будемо проводити катіонами меншої та більшої зарядності, ніж Me^{2+} , домішок Li_2O та Cr_2O_3 на реакційну здатність вюститу.



мольна доля вкорінених Li кластерів.



мольна доля вкорінених Li кластерів з аніонними вакансіями.



Отже, з квазіструктурного складу видно, що вюстит має катіонні вакансії, які негативно заряджені, і Fe^\bullet в свою чергу компенсує заряд вакансій. При розчиненні вюститу в кислотах і при окисненні вюститу киснем повітря іони H^+ та кисень будуть в першу чергу адсорбуватися на катіонних вакансіях, адже H^+ і кисень приймають електрони, тому що вони є акцепторами. Великий вплив на реакційну здатність мають домішки з меншим та більшим ступенем окиснення катіона, ніж Me^{2+}

(Li_2O та Cr_2O_3).

В роботі розглянуто кристалоквазіхімічний механізм адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів та іонів водню поверхнею вюститу. Вперше встановлено механізм розчинення та окиснення вюститу, який може бути використаний для будь-яких нестехіометричних металоксидів при розробці енергетичних та ресурсозберігаючих технологій в гетерогенних системах тверде тіло-газ, тверде тіло-рідина.

- [1] С.С. Лісняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследования в химии твердого тела. // *Неорганические материалы*, **28**(9) сс. 1913 – 1917, (1992).
- [2] С.С. Лісняк. Кристаллоквазіхіміческий механизм высокотемпературных превращений на шпинелидных соединениях. *Диссертация на соискание научной степени доктора хим. наук*. Львов: Университет им. И. Франко, 272 с., (1993).

- [3] С.С. Лісняк, С.М. Нємий, П.Д. Романко Кристалоквазіхімічні дослідження природи шпінелідних дефектів – вакансій. // *Вопросы химии и химической технологии*, **1**, сс.49–51, (2000).
- [4] А.Г. Рябухин, Ю.Н. Тепляков, Т.А. Пушкарева. Окисление железа в районе точки Шадрона. // *Известия Челябинского научного центра*, **1**, сс.34–37, (2001).
- [5] М.Т. Варшавский, В.П. Пашенко, А.Н. Мень и др. *Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей*, М.: Наука, 245с. (1988).
- [6] M.J. Radler, J.B. Cohen, J. Faler. Point defect clusters in wüstite. // *J. Phys. Chem. Solids*, **51**(3), – pp.217-229.

A. Bitneva, M. Kvyach, S. Lisnyak, M. Matkivskyi

Crystalloquasichemical mechanism of solution and oxidation of wustite and the influence of admixtures on the properties of wustite

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In the article the crystalloquasichemical mechanism of dissolution and oxidation, influence of nonstoichiometry, nature and concentration of defects of wustite, and also, the influence of the small impurities on its quality has been considered. It was determined that while wustite dissolving in acids, the H⁺ absorption first takes place on cation vacancies with the consequent interaction with oxygen of wustite, distraction of the crystalline structure of wustite and transition of Fe²⁺ and Fe³⁺ into solution. Free cation concentration increases during the oxidation of wustite, and during further oxidation, the magnetite phase derivates. The influence of admixtures on the nature and concentration of defects was determined.