

Наталія Оринчук, Семен Лісняк

## КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ ГЕМАТИТУ ПРИ ВВЕДЕННІ ДОМІШОК ОКСИДУ МАГНІЮ ТА ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ РОЗЧИНЕННЯ ДЕФЕКТНОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА В КИСЛОТІ

### Вступ

Дослідження є важливими для створення матеріалів із наперед-заданими властивостями. Необхідно зазначити, що більшість властивостей твердих тіл значною мірою залежать від малих відхилень будови їх решітки від ідеальної, в зв'язку з чим для розуміння й керування рядом властивостей твердих тіл потрібно знати характер таких відхилень чи дефектів кристалічної решітки.

В роботі використовується метод кристалоквазіхімії, зміст якого полягає в тому, що кристалохімічна формула сполуки суміщається з антиструктурою, тобто на антиструктуру накладається кристалохімічна у певній відповідності складових частин. Термін кристалоквазіхімії є новим і обґрунтовується тим, що квазіхімія вивчає дефекти незалежно від розташування їх у кристалічній решітці, кристалоквазіхімічні формули дають додаткову інформацію про фізико-хімічні властивості сполук.

### Експериментальна частина

*Природа та концентрація дефектів у гематиті при введенні MgO* При взаємодії  $Fe_2O_3$  із  $MgO$  можливе утворення:

1) аніонних вакансій у підрешітці кисню  $(V^{**})_O$ ;

2) вкоріненого магнію  $(Mg^{**})_Fe$  або заліза  $(Fe^{***})_Fe$ ;

(тут позначення, які використовуються: "хрестик" означає ефективний нульовий заряд, "крапочка" – один плюс, "штрих" – один мінус);

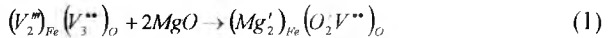
$(Fe^{2+})_Fe(O,^2)_O$  – кристалічна структура гематиту;

$(V^{2-})_O(Fe^{3+})_Fe$  – антиструктура гематиту [1, с.28].

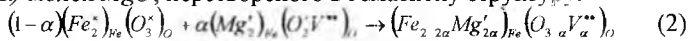
В кристалохімічній формулі гематиту кисень знаходиться в своєму положенні, а у квазіхімічному кластері на місці кисню утворюється вакансія, що має заряд (1/2). Таким чином, кристалохімічна формула, або структура, є протилежною квазіструктурному кластеру. В даному випадку це є антиструктура гематиту. За допомогою антиструктури оксиду заліза

(III) запишемо можливі механізми протікання хімічних реакцій при введенні мікродомішок  $MgO$  у  $Fe_2O_3$ . Для збереження стехіометрії за металом необхідно взяти 2 моля  $MgO$  на 1 моль антиструктури. Тоді два іони магнію займуть дві вакансії у підрешітці заліза, а два іони кисню – два вакантних місця в підрешітці кисню, залишаючи вільною ще одну вакансію по кисню в решітці гематиту [2. с.49].

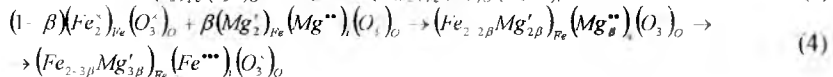
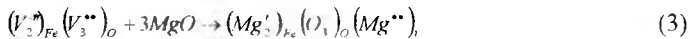
Розглянемо утворення кластеру, за допомогою якого одержимо дефектний гематит.



Для утворення 1 моля дефектного  $Fe_2O_3$  треба взяти  $(1-\alpha)$  молей гематиту і  $(\alpha)$  молей  $MgO$ , перетвореного в гематитну структуру:



Для збереження стехіометрії за киснем візьмемо 3 моля  $MgO$  на 1 моль антиструктури. Тоді два іони магнію займуть у підрешітку заліза на два вакантних місця, три іони кисню займуть відповідно три вакансії у підрешітці кисню і залишиться один іон магнію, який буде вкорінюватись між вузлами решітки гематиту. Але якщо порівняти розміри іонів  $Fe^{+3}$  та  $Mg^{+2}$  (0,2033 і 0,2106 нм відповідно), то  $Fe^{+3}$  має менший розмір, тому можливе і вкорінення заліза. Тобто вкорінений магній переходить в октаедричну позицію заліза, яке в свою чергу переходить в міжвузля решітки, вкорінюючись у ній:



### Результати та обговорення

Відомо, що для одержання сполук із заданою концентрацією дефектів, необхідно знати в якій кількості оксид магнію буде входити в решітку гематиту. Для цього будемо графіки залежностей концентрації дефектів від мольних часток мікро домішок (рис. 1 і 2). Залежності концентрації дефектів  $[Mg_a']$  і  $[V^{\bullet}]$  (табл. 1) та  $[Mg_a^{\bullet}]$  і  $[Mg_b']$  (табл 2) від мольних часток  $\alpha$  приведені в табл. 1 та 2

Таблиця 1

$\alpha$	$[Mg'_{Fe}]$	$[V_o^{**}]$	$[MgO]$	$[Fe_2O_3]$	$\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$
0,00	—	—	—	1,00	—
0,01	0,02	0,01	0,02	0,99	0,0202
0,03	0,06	0,03	0,06	0,97	0,0619
0,05	0,1	0,05	0,1	0,95	0,1053
0,08	0,16	0,08	0,16	0,92	0,1739
0,10	0,20	0,10	0,20	0,90	0,222
0,15	0,30	0,15	0,30	0,85	0,3529

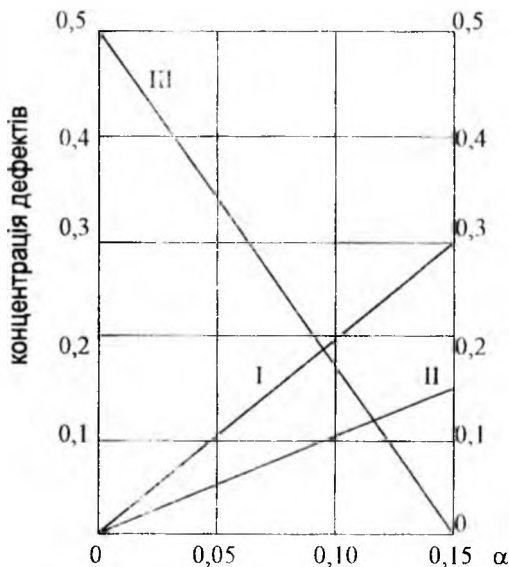


Рис. 1. Залежність концентрації дефектів  $[Mg'_{Fe}]$  та  $[V_o^{**}]$ , від мольних часток мікродомішок  $\alpha$   
 I -  $[Mg'_{Fe}]$ , II -  $[V_o^{**}]$ , III -  $\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$

Таблиця 2

Вплив мольних часток мікродомішок на концентрації дефектів

$\beta$	$[Mg'_{Fe}]$	$[Mg'']$	$[MgO]$	$[Fe_2O_3]$	$\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$
0,00	—	—	—	1,00	—
0,01	0,02	0,01	0,03	0,99	0,030
0,03	0,06	0,03	0,09	0,97	0,093
0,05	0,1	0,05	0,15	0,95	0,158
0,08	0,16	0,08	0,24	0,92	0,261
0,10	0,20	0,10	0,3	0,90	0,333
0,15	0,30	0,15	0,45	0,85	0,529

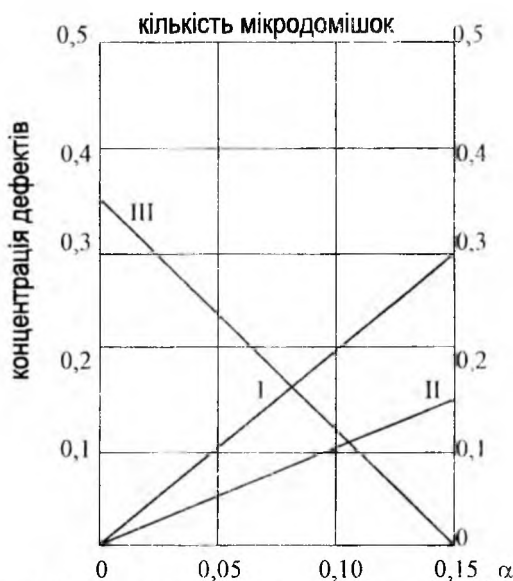


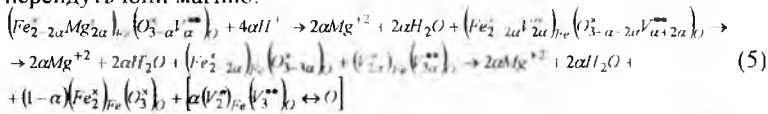
Рис. 2. Залежність концентрації дефектів  $[Mg'']$  та  $[Mg'_{Fe}]_{Fe}$  від мольних часток мікродомішок  $\beta$   
 I  $[Mg'_{Fe}]_{Fe}$ ; II  $[Mg'']$ ; III  $\frac{[MgO]}{[Fe_2O_3]}$

З рис. 1 і 2 видно, що концентрації дефектів змінюються прямо пропорційно, а концентрації  $[Fe^{2+}]_o$  і  $[Mg_{\beta}^{2+}]$  вдвічі менші за концентрації  $[Mg_{\alpha}']_{Fe}$  і  $[Mg_{\beta}']_{Fe}$ .

Отже, користуючись побудованими залежностями можна легко визначити концентрації очікуваних дефектів у залежності від хімічного складу

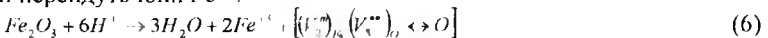
*Механізми реакцій розчинення дефектного гематиту.* Розглянемо процес розчинення гематиту в кислоті. Для прикладу взята соляна кислота, яка взаємодіє з оксидом заліза (III) за кислотно-основним механізмом, оскільки фаза гематиту умовно відноситься до амфотерних оксидів [3, с.43]

*Механізм протікання реакції розчинення дефектного гематиту з вакансіями в підрешітці кисню.* Розглядаючи гематит як сполуку, що складається з основного та амфотерного оксидів, можна передбачити, що з кислотою, перш за все, прореагує оксид магнію (як основний) і в розчин перейдуть іони магнію.

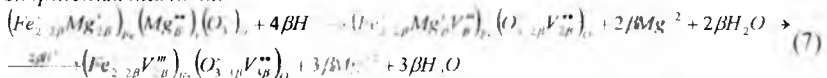


В даному випадку іони водню адсорбуються на  $(Mg'_{2\alpha})_{Fe}$  (тобто на магнії, що заміщує залізо в решітці  $Fe_2(O_3)$ , відновлюються і взаємодіють з киснем гематиту, утворюючи воду

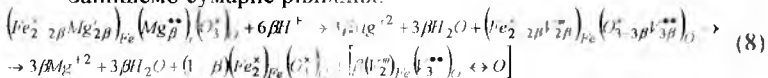
Оксид заліза (III), що входить до складу дефектного гематиту, як амфотерний, також буде взаємодіяти з кислотою, в результаті чого в розчин перейдуть іони  $Fe^{+3}$ :



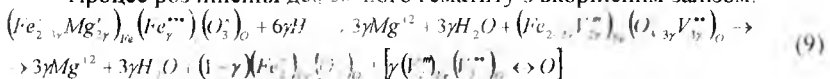
*Механізм протікання реакції розчинення дефектного гематиту з вкоринням магнієм:*



Запишемо сумарне рівняння:



Процес розчинення дефектного гематиту з вкоринням залізом:



### Висновки

1. Встановлено, що при додаванні оксиду магнію в решітці гематиту утворюються такі дефекти:  $(V_{Fe}^{2+})$ ,  $(Mg'_{Fe})$ ,  $(Mg_{Fe}^{2+})$ ,  $(Fe_{Fe}^{3+})$ .
2. Механізм розчинення в кислоті - іони водню адсорбуються на  $(Mg'_{Fe})$ , тобто на магнії, що заміщує залізо в решітці  $Fe_2O_3$ . відновлюються і взаємодіють з киснем гематиту, утворюючи воду а іони магнію переходять у розчин.
3. Отже, як видно з досліджень, практично всі процеси в твердих речовинах здійснюються за рахунок дефектів у кристалічній решітці. Тобто, можна стверджувати, що створені дефекти виступають у ролі активних центрів, завдяки яким значно покращуються фізико-хімічні властивості матеріалу.

1. Лисняк С.С.// Неорганические материалы. - 1992. - № 28 - С. 1913-1917.
2. Лисняк С.С., Нэми́й С.М., Романко П.Д.// Вопросы химии и химической технологии. - 2000. - №1 - С 49-51.
3. Третьяков Ю.Д. //Твердофазные реакции. -М: Химия, 1978 - С.43

Orinchuk N., Lisnyak S. Crystalquasichemical investigation of defects of  $Fe_2O_3$  under influence of admixtures MgO and investigation of mechanism of dissolving defective  $Fe_2O_3$  in the acids. In the article influence of impurities MgO on the nature and concentration of defects in  $Fe_2O_3$  has been investigated. It was considered crystalquasichemical mechanism of dissolution defective  $Fe_2O_3$  in acids, the  $H^+$  absorption on  $Mg'_{Fe}$  interacted with oxygen of  $Fe_2O_3$  and transition of  $Mg^{2+}$  into solution.