

УДК 546.72.76.46+544.022.384

## КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ ФЕРИТ-ХРОМІТІВ МАГНІЮ

Між реакціями, що відбуваються в розчинах, та твердофазними реакціями, існує фундаментальна різниця. Ця різниця в певній мірі зумовлена кількістю часток, що приймають участь в елементарному хімічному акті, крім того, в твердофазних системах поведінка атомів, молекул чи йонів кожного реагенту чи продукту визначається не тільки їх хімічною приналежністю, але й енергетикою зв'язку з іншими частками в межах твердих фаз-реагентів [1]. Твердофазні взаємодії складаються із двох фундаментальних процесів: переносу речовини до реакційної зони і власне хімічної реакції, які детально розглянуті в роботах [2-5]. Теорія твердофазних реакцій, започаткована К.Вагнером та В.Шотке, незважаючи на безсумнівність тверджень, не дає можливості розв'язувати деякі проблеми, пов'язані з формуванням твердофазних матеріалів.

У визначенні реакційної здатності нестехіометричних сполук першочергову роль відіграють дефекти. Вивчати та прогнозувати нестехіометрію, природу дефектних станів як стехіометричних, так і нестехіометричних кристалів, концентрацію точкових дефектів та механізм реакцій за участю твердих кристалічних речовин можна за допомогою кристалоквазіхімічного методу [6]. Квазіструктурний метод досліджень, початок розвитку якого припадає на кінець 80-х років ХХ століття, є принципово новим та перспективним і знайшов застосування не тільки в неорганічній хімії, а й у мінералогії [7-10]. Кристалоквазіхімія, як новий науковий напрямок, базується на кристалохімії та квазіхімії, розвиток яких проходив паралельно, але незалежно [6]. Термін "кристалоквазіхімія" виник через можливу нереальність існування йонів чи атомів в сполуках, що підкреслюється вставкою "квазі" [11]. Використання цього терміну обґрунтоване ще й тим, що один з розділів хімії, який включає дефектні стани (що записуються символікою Вінка – Крегера), називається квазіхімією [12]. Однак в квазіхімії розгляд дефектів залишає поза увагою координаційні поліедри та кристалічну структуру. Квазіструктурний метод дає інформацію про фізико-хімічні властивості сполук, за його допомогою можна вивчати та прогнозувати нестехіометрію, природу дефектних станів як стехіометричних, так і нестехіометричних кристалів, концентрацію точкових дефектів та механізм реакцій за участю твердих кристалічних речовин [11].

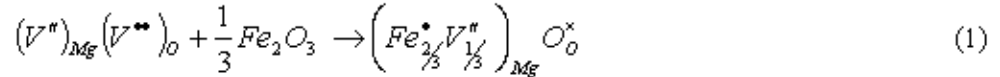
Детально основи теорії кристалоквазіхімії викладені в роботах [6, 11]. В основі досліджуваних неорганічних сполук лежить структура благородної шпінелі  $MgAl_2O_4$ , кристалохімічна формула якої  $Mg_A^{2+} [Al_B^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ , де А і В - відповідно тетра- та октаедричні підґратки. В цілому молекула шпінелі електрично нейтральна, незважаючи на те, що кожна з підґраток має свій електричний заряд. Більш того, якщо в кристалохімії молекула нейтральна, то у квазіхімії кожна з підґраток є умовно нейтральною, що позначається (\*), а негативний та позитивний заряди відповідно "-" і "\*" [6]. Вакансії з точки зору кристалоквазіхімії трактуються її автором як "кристалічний вакуум" - порожні вузли кристалічної ґратки шпінелі. Такий кристалічний "вакуум" було названо антишпінелідом. У вузлах антишпінеліду йони відсутні, тому, заряд вакансій чисельно рівний, але протилежний за знаком кристалохімічним складовим. Такий запис є умовним, оскільки плюс на йонних вакансіях означає зниження електронної густини в кисневому оточенні, а мінус - збільшення електронної густини в металічному тетраедрі. Негативні заряди на атомних вакансіях А і В є наслідком збільшення електронної густини в кисневих поліедрах, а позитивні заряди на кисневих вакансіях – результатом зменшення електронної густини в металічних підґратках [6].

Метою даної роботи є встановлення механізму утворення ферит-хромітів магнію з суміші відповідних оксидів за допомогою кристалоквазіхімічної моделі шляхом накладання кристалохімічних складових з антишпінелідом.

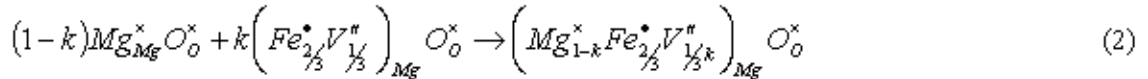
Утворення магнієвого фериту починається з процесів, що відбуваються на поверхні складових оксидів.

На поверхні магній оксиду у випадку стехіометрії по кисню відбувається утворення кластеру з аніонними вакансіями. Для того, щоб даний процес відобразити за допомогою рівняння необхідно взяти  $\frac{1}{3}Fe_2O_3$  або  $Fe_{\frac{2}{3}}O$ , а як матрицю використати антиструктуру магній оксиду  $(V''')_{Mg}(V^{**})_O$ .

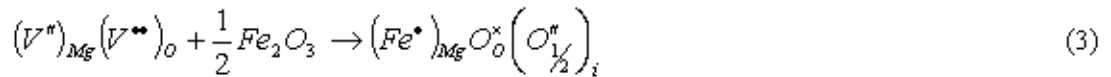
Тоді при резонансі антиструктурного вакууму із стехіометричним за киснем ферум (III) оксидом відбудеться утворення кластеру (1):



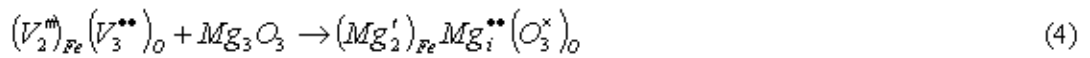
Для одержання оксиду з аналогічним типом дефектів, необхідно взяти  $k$  молей утвореного кластеру та  $(1-k)$  молей матриці:



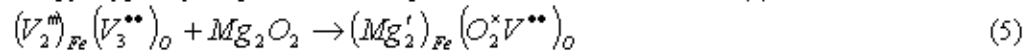
У випадку стехіометрії на метали утворюється дефектний кластер з вкоріненим киснем (3), що на практиці, очевидно, виключене з кристалографічних міркувань, оскільки йон  $O^{2-}$  надто великий, щоб вкоренитись не викликаючи суттєвої деформації ґратки (вважають, що при надлишку кисню у фериті підґратка кисню заповнена, а в катіонній підґратці є катіонні вакансії) [3, 13].



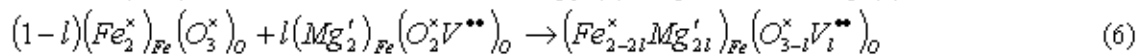
Для моделювання процесів, що відбуваються на поверхні ферум (III) оксиду, як матрицю використовуємо антиструктуру ферум (III) оксиду  $(V_2''')_{Fe}(V_3^{**})_O$ , а магній оксид можна записати як  $3MgO$ , або як  $Mg_3O_3$ . У випадку стехіометрії за киснем відбуватиметься утворення кластеру з вкоріненим магнієм (4), що на нашу думку також мало ймовірно внаслідок великого йонного радіусу  $Mg^{2+}$ .



У випадку стехіометрії за металом магній оксид запишемо як  $2MgO$  або  $Mg_2O_2$ , внаслідок резонансу якого з антиструктурою утвориться кластер з аніонними вакансіями (5):



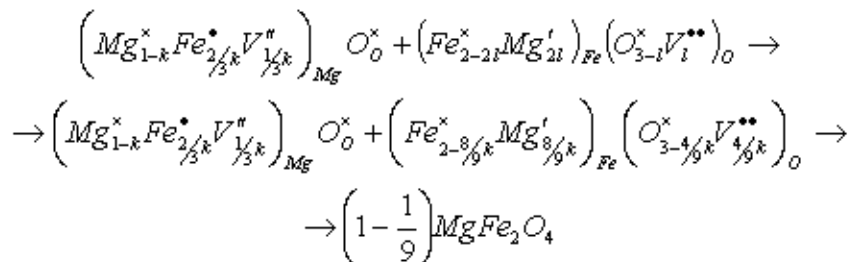
При взаємодії  $(1-l)$  молей матриці з  $l$  молей кластеру (5) одержимо кластер (6):



Таким чином, при проходженні реакцій на поверхні магній оксиду ймовірніше всього утворюються катіонні вакансії (2), а процеси на поверхні оксиду заліза супроводжуються утворенням аніонних вакансій (6).

Внаслідок взаємодії одержаних кластерів проходять реакції утворення шпінельного фериту магнію. Зокрема, кластер з катіонними вакансіями (2) взаємодіє з кластером, що містить аніонні вакансії (6), де  $l$  представлено через  $k$ , зважаючи на те, що на один атом магнію у фериті припадає

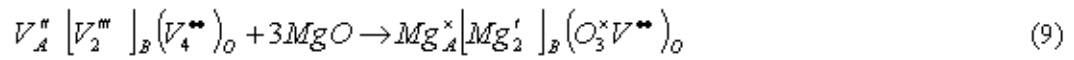
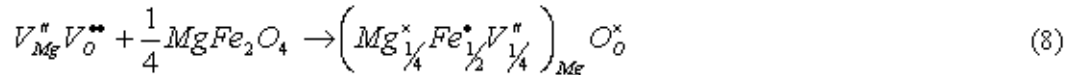
два атоми заліза:  $1-k+2l = \frac{1}{3}k+1-l$ ; звідки  $l = \frac{4}{9}k$ .



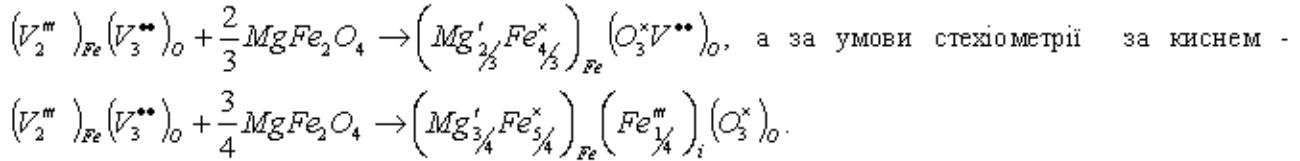
Таким чином, внаслідок взаємодії оксидів з катіонними і аніонними вакансіями утворюється бездефектний магній ферит (7).

Оскільки механізм утворення магній фериту представлено, то необхідно простежити, які процеси будуть відбуватися на двох реакційних зонах  $MgO/MgFe_2O_4/Fe_2O_3$ .

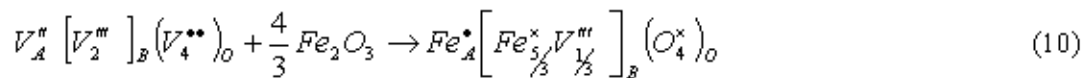
На поверхні магній оксиду утворюватиметься кластер (8), а на поверхні магній фериту – (9)



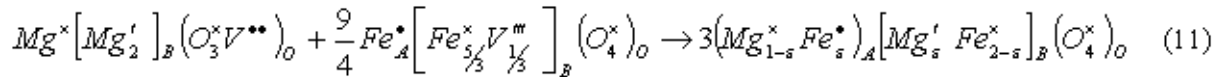
На межі ферум оксиду, у випадку стехіометрії за металом, проходить наступний процес:



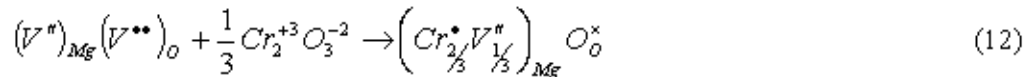
На межі магній фериту, при стехіометрії за киснем, одержуємо кластер з катіонними вакансіями (10):



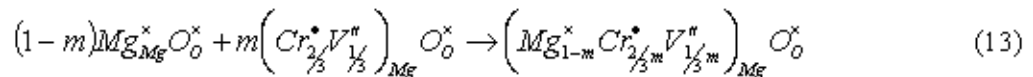
Кластери (9), (10), утворені в результаті процесів на реакційних поверхнях, також взаємодіють між собою з утворенням шпінелей з різним ступенем оберненості  $\varepsilon$  (11):



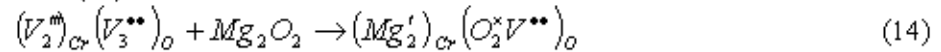
При утворенні магній хроміту на поверхні магній оксиду відбувається утворення кластеру з катіонними вакансіями (12):



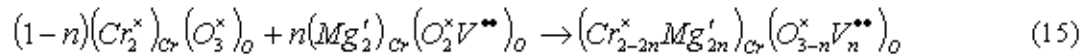
Для одержання оксиду з аналогічним типом дефектів, необхідно взяти  $m$  молей утвореного кластеру та  $(1-m)$  молей матриці:



На поверхні хром (III) оксиду у випадку стехіометрії за металом відбуватиметься утворення кластеру з аніонними вакансіями (14):

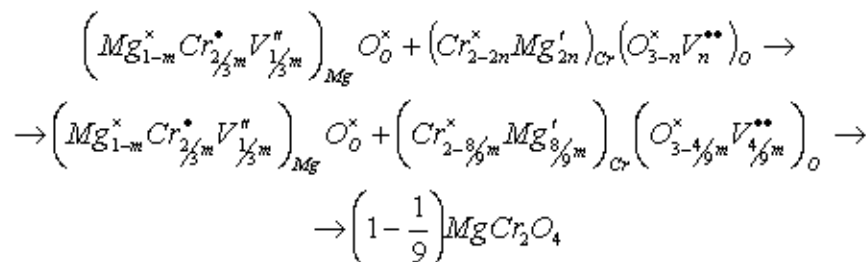


При взаємодії  $(1-n)$  молей матриці та  $n$  молей кластеру одержимо рівняння (15):



При проходженні реакцій на поверхні магній оксиду можливе утворення катіонних вакансій (13), а на поверхні хром (III) оксиду - аніонних вакансій (15).

Внаслідок взаємодії одержаних кластерів проходять реакції утворення шпінельного магній хроміту. Зокрема, кластер з катіонними вакансіями (13) взаємодіє з кластером, що містить аніонні вакансії (15), де  $n$  замінено на  $m$ , зважаючи на те, що на один атом магнію у хроміті припадає два атоми хрому.  $1-m+2n = \frac{1}{3}m+1-n$ ; звідки  $n = \frac{4}{9}m$ .

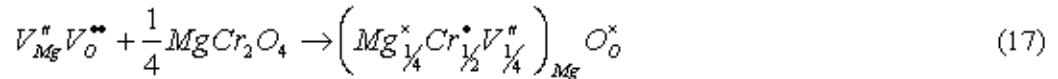


(16)

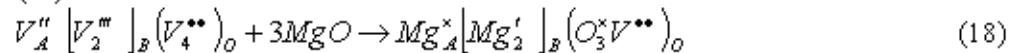
Таким чином, внаслідок взаємодії оксидів з катіонними і аніонними вакансіями утворюється бездефектний магній хроміт (16).

Тепер розглянемо процеси які будуть відбуватися на двох реакційних зонах  $MgO/MgCr_2O_4/Cr_2O_3$ .

На поверхні магній оксиду, при стехіометрії за киснем утворюватиметься кластер з катіонними вакансіями (17):

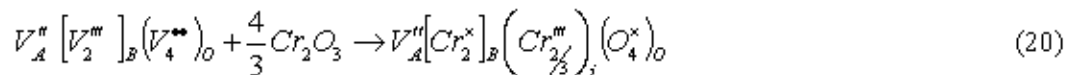
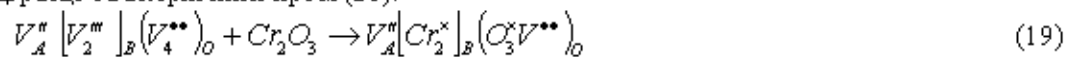


На поверхні магній хроміту, за умови стехіометрії за металом утворюватиметься кластер з аніонними вакансіями (18):



На межі хром оксиду, у випадку стехіометрії за металом проходить реакція  $(V_2^m)_{Fe} (V_3^{**})_O + \frac{2}{3} MgCr_2O_4 \rightarrow (Mg_{\frac{2}{3}}' Cr_{\frac{4}{3}}^x)_{Cr} (O_3^x V^{**})_O$ , а за умови стехіометрії по кисню -  $(V_2^m)_{Cr} (V_3^{**})_O + \frac{3}{4} MgCr_2O_4 \rightarrow (Mg_{\frac{3}{4}}' Cr_{\frac{5}{4}}^x)_{Cr} (Cr_{\frac{1}{4}}^m)_i (O_3^x)_O$ .

На межі магній хроміту і хром оксиду при стехіометрії по металу одержимо кластер з аніонними вакансіями (19), а при стехіометрії по кисню – кластер з катіонними вакансіями в тетраедричній підґратці та вкорінений хром (20):



Кластери, утворені в результаті процесів на реакційних поверхнях, також взаємодіють між собою з утворенням шпінелей з різним ступенем оберненості.

Таким чином, запропонований на основі кристалоквазіхімії механізм утворення ферит-хромітів магнію, а також поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз  $MgO/MgFe_2O_4/Fe_2O_3$ ,  $MgO/MgCr_2O_4/Cr_2O_3$ , дають можливість встановити природу дефектів в оксидах магнію, заліза та хрому при утворенні магній фериту, магній хроміту та ферит-хромітів магнію. Виявлено, що на поверхні оксиду магнію утворюються катіонні вакансії і вкорінений метал (III), а процеси на поверхні тривалентного оксиду супроводжуються утворенням аніонних вакансій. На реакційних поверхнях магнію оксид – шпінель – ферум (III) оксид, хром (III) оксид процес також відбувається за рахунок шпінельних дефектних фаз.

## РЕЗЮМЕ

Запропоновано механізм утворення ферит-хромітів магнію з суміші відповідних оксидів за допомогою кристалоквазіхімічної моделі шляхом накладання кристалохімічних складових з антишпінелідом. Виявлено, що на поверхні оксиду магнію утворюються катіонні вакансії, а процеси на поверхні тривалентного оксиду супроводжуються утворенням аніонних вакансій.

## РЕЗЮМЕ

Описан механизм образования ферит-хромитов магния из смеси соответствующих оксидов с точки зрения теории кристалоквазихимии. Выведено, что на поверхности оксида магния происходит образование катионных вакансий, а процессы на поверхности трехвалентных оксидов сопровождаются образованием анионных вакансий.

## SUMMARY

It was considered process of formation Magnesium Ferrite, Magnesium Chromite and Magnesium Ferrite-Chromites from position of defect state chemistry. It was determined that on the Magnesium oxide surface created defect phases with anion vacancies, Iron (III) oxide - cation vacancies Chromine oxide - cation vacancies and installation Chromine.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции // Соросовский образовательный журнал.-1999.-№4.- С.35-39.

2. Зломанов В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросовский образовательный журнал. -2001.-№5.-С.29-35.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов.-М.: Изд-во МГУ, 1974.-364 с.
4. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов: Учеб. пособие.-М.: Изд-во МГУ, 1985.-256 с.
5. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов.-М.: Изд-во МГУ, 1973.-203 с.
6. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелідних соединениях: Дис... д-ра хим наук / Ивано-Франковский ин-т нефти и газа.-Ивано-Франковск, 1994.-244 с.
7. Немий С.М. Квазіструктурний склад та точкові дефекти мінералів групи шпинелі: Дис... канд. геологічних наук / Львів-2000.-156 с.
8. Кристаллохімічні дослідження хромшпинелідів Білозерського синклінорія (Український щит) / Л.С.Галецький, С.М.Доброхотов, С.С.Лисняк та інші. // Мінералогічний журнал.-2000.-Т.22, №4.-С.139 - 142.
9. Адаменко О. М., Лисняк С. С., Немий С. М. Кристаллоквазіхімічні дослідження природних хромшпинелідів та їх перетворення при нагріванні // Доп. НАН України.-1999.-№ 5.-С. 150-153.
10. Лисняк С. С., Немий С. М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпинелідних дефектів-вакансій // Вопросы химии и химической технологии.-2000.-№1.-С.49-51.
11. Лисняк С. С. Кристаллоквазіхімімічна модель досліджень в хімії твердого тела // Неорганічні матеріали.-1992.-Т.28, № 9.-С. 1913-1917.
12. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов.-М.:Мир.-1969.-654 с.
13. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства.-Л.: Энергия, 1968.-384 с.

*Поступило до Редакції 10.02.2006 р.*

***В.В. Абарбарчук, В.А. Копілевич, Л.М. Абарбарчук,  
Національний аграрний університет, м. Київ***

УДК 546.185

## **ОДЕРЖАННЯ ОРТОФОСФАТУ КОБАЛЬТУ В УМОВАХ САМОВІЛЬНОПРОХОДЯЧИХ РЕАКЦІЙ**

Відомо використання фосфатів кобальту як каталізаторів окиснення вуглеводнів, високоякісних пігментів та складових дермофосфатного декоративного покриття [1-3]. При цьому обмеженням для їх застосування є неоднорідність продуктів за складом та чистотою. Невисокий, застарілий рівень відомих технологій одержання подібних речовин, як з точки зору складу кінцевого продукту, так і належного його виходу, є явно недостатнім і спонукає до розробки нових способів одержання високочистих продуктів. Так, методи, що базуються на осадженні йонів кобальту фосфатами металів або амонію, нині мало використовуються на практиці через забруднення цільового продукту різними домішками; при цьому додаткове очищення є дорогим та неефективним прийомом [4]. При одержанні фосфату кобальту нейтралізацією кобальтвмісного компоненту (оксиду, гідроксиду, карбонату) фосфорною кислотою досі не визначені оптимальні умови одержання, за яких утворюється чисті продукти індивідуального складу [5]. Одночасно подібні методи синтезу фосфатів кобальту потребують великих затрат енергії і часу.

Вказані недоліки можна усунути, якщо синтез проводити за умов самовільнопроходячих реакцій (СПР), де взаємодія реагентів лімітується не дифузною стадією, а швидкопроходячим кінетичним етапом екзотермічної взаємодії між компонентами системи подібно до реакцій горіння. Специфіка СПР потребує наявності у вихідній реакційній суміші окисника і відновника (пального) для здійснення процесу в режимі горіння [6]. Тобто, метод СПР обмежується необхідністю підбору окисника і відновника реакції, які могли б утворювати хімічно чистий цільовий продукт, тоді як методи "мокрого" синтезу завжди будуть давати у складі основного продукту залишкові домішки реагентів та фосфатів різного ступеня заміщення.