
Неорганічна хімія

**Анна Бітнева, Семен Лісняк, Микола Матківський,
Степан Нсмія**

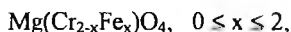
ШПІНЕЛІДИ В СИСТЕМІ: ОКСИД МАГНІЮ – СЕСКВІОКСИДИ ЗАЛІЗА І ХРОМУ, ЇХ КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЯ ТА ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ

Постановка завдання дослідження

У системі $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ існують шпінеліди як стехіометричного, так і нестехіометричного складу. В роботах [4, с.698; 11, с.198; 13, с.183] експериментально доведена наявність шпінелідів у даній системі з відхиленням від стехіометрії як у бік дефіциту кисню, так і в бік його надлишку. Хромшпінеліди магнію є перспективними корозійностійкими, вогнетривкими матеріалами, каталізаторами; застосовуються як ферит-магнітні напівпровідники [2, с.77; 8, с.171; 9, с.13; 10, с.5]. У результаті їх відновлення утворюються металокерамічні композиції [12, с.141]. Розробка нових гнучких технологій вимагає глибоких сучасних наукових даних. Метою роботи є кристалоквазіхімічні дослідження шпінелідів системи $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$, які проводяться вперше. На відміну від інших методів дослідження, кристалоквазіхімія дає принципово нові дані про механізм твердофазних взаємодій та фізико-хімічні властивості матеріалів на підставі визначення природи та концентрації точкових дефектів; вона дозволяє прогнозувати процеси та властивості сполук [1, с.150; 7, с.43].

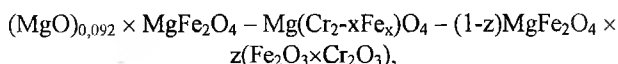
Результати досліджень

У системі оксид магнію та сесквіоксиди заліза і хрому за допомогою керамічної технології при 1250 – 1300°C одержані координаційні сполуки типу шпінелей:



які досліджувались пулоу-рентгенівським методом. Експериментально вивчались процеси їх відновлення твердим вуглецем в атмосфері чадного газу. В умовах дослідів оксид магнію не відновлюється, тому ступінь відновлення визначався відносно кисню, який зв'язаний з залізом та хромом. Кількість кисню, що виходила з твердого металоксиду, визначалась за об'ємом

монооксиду вуглецю, який виділявся в результаті реакції. Установа дозволила безперервно контролювати ступінь відновлення як відношення кисню, який відійшов, до сумарного кисню заліза і хрому у вихідному металоксиді. Кристалоквазіхімічні дослідження проводились у всьому діапазоні хімічного складу:



$$\text{де } 0 \leq x \leq 2; 0 \leq z \leq 0,4 \quad (1)$$

На рис. 1 показана зміна параметра елементарної комірки – періоду ґратки a шпінелей – в залежності від хімічного складу. Ці дані свідчать про те, що параметр елементарної комірки залежить не тільки від хімічного складу, а також і від ступеня оберненості шпінелі (частка Me^{3+} в октаедричних позиціях). За хімічним складом параметр комірки збільшується, а при збільшенні оберненості параметр зменшується. З рис.1 видно, що до $x = 0,5$ превалює хімічний склад; в межах $0,5 \leq x \leq 1,5$ оберненість шпінелі впливає сильніше, а при $1,5 \leq x \leq 2,0$ визначним є ступінь оберненості. При сталому ступені оберненості $I = 0$ параметр змінювався б по лінії АВ, тобто тут впливав би тільки хімічний склад. Аналогічно при ступені оберненості $I = 1$ (лінія СД).

За рахунок зміни хімічного складу при переході $x = 0 \rightarrow x = 2$ параметр ґратки збільшується на 0,92 нм ($8,360 - 8,268 = 0,92$ нм); для $x = 1$ ця зміна складає 0,46нм. Перехід від нормальної структури до оберненої буде зменшувати параметр комірки на 0,66 нм, ($83,34 - 82,68 = 0,66$ нм). Враховуючи одночасну зміну хімічного складу x і оберненості I , одержимо рівняння для періоду ґратки a :

$$A(\text{нм}) = 83,34 + 0,46x - 0,66I$$

Пулоу-рентгенівська густина (рис. 1) змінюється не прямолінійно при прямопропорційній зміні хімічного складу. Це пояснюється зменшенням відносної концентрації магнію при зростанні x .

Таблиця 1. Фазові співвідношення продуктів відновлення

x	Fe	Fe_3C_4	Графіт	Шпінель	MgO
0,25	–	–	30,10	69,90	–
0,50	–	6,47	28,99	62,39	2,16
1,00	6,56	14,05	27,16	45,20	7,03
1,50	17,95	19,23	25,26	24,74	12,82
2,00	29,37	28,02	22,76	–	19,83

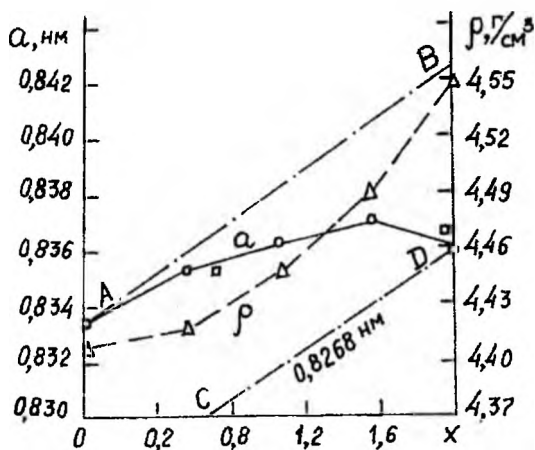


Рис. 1. Період ґратки та рентгенівська густина шпінелей $Mg(Cr_{2-x}Fe_x)O_4$

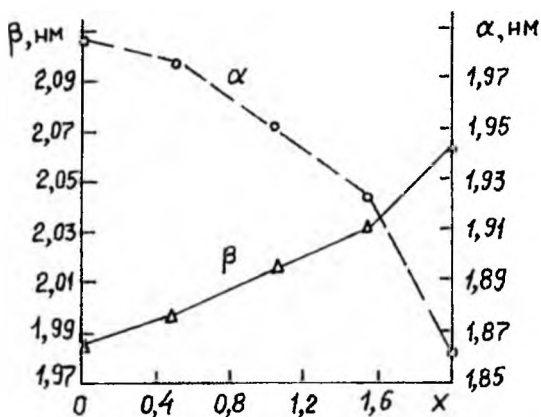


Рис. 2. Іонно-атомні тетра- та октаедричні відстані шпінелей $Mg(Cr_{2-x}Fe_x)O_4$

За експериментально визначеному $a_{(нм)}$ та за хімічним складом знаходимо l , тобто розподіл катіонів по підґратках, який дозволяє обчислити міжатомні відстані [6, с.72] (рис. 2).

Тетраедрична відстань α зменшується, тому що відбувається заміщення тетраедричного магнію залізом, ступінь оберненості l зростає (рис. 3), аніонний параметр U зменшується. Одночасно перехід магнію в октаедричні позиції збільшує октаедричну відстань β . До $x = 1,5$ зростання параметра комірки пояснюється збільшенням октаедричної відстані, але при $x > 1,5$ визначальним є тетраедрична відстань.

Аніонний параметр обчислювався за рівнянням [6, с.72]:

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25 \quad (2)$$

Період елементарної комірки шпінелі та відхилення аніонного параметра δ від ідеального дозволяють розрахувати міжатомні відстані:

$$\alpha = a\sqrt{3}(0,125 + \delta); \quad (3)$$

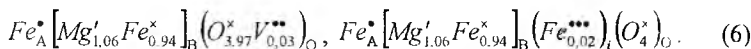
$$\beta = a\left(\frac{1}{16} + 3\delta^2 - \frac{\delta}{2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Сумісний розв'язок цих рівнянь дає наступний вираз:

$$a_{(нм)} = 20,995\alpha + (58,182\beta^2 - 14,107\alpha^2)^{1/2} \quad (5)$$

Відомо [3, с.279], що кут хімічного зв'язку в шпінелях у значній мірі визначає ферімагнітні властивості. На рис. 4 приведені результати розрахунків залежності кутів хімічного зв'язку ξ від хімічного складу хромшпінелідів (x). Встановлено, що при кімнатній температурі, починаючи з $x = 1,00$, шпінелі намагнічувались. При збільшенні x намагніченість посилювалась.

Ферит магнію, синтезований у роботі Паладіно [13, с.183] з надлишком металу, досліджувався кристалоквазіхімічним методом. Встановлено кристалоквазіхімічний склад шпінелей, природу і концентрацію дефектів. Тут одночасно можуть існувати шпінелі з аніонними вакансіями та з вкоріненням залізом (III):



Аналогічне явище спостерігалось і при відновленні вюститу твердим вуглецем [5, с.55] коли поряд з аніонними вакансіями мінімальної концентрації існували аніонні вакансії та вкорінене залізо.

З наведених формул видно, що донорні рівні розташовані на енергетичному рівні октаедричного магнію, акцепторні – відповідно на кисневих вакансіях та на вкоріненому залізі (Fe^{III}). Хімічний склад нестехіометричного фериту магнію мало відрізняється від стехіометричного.

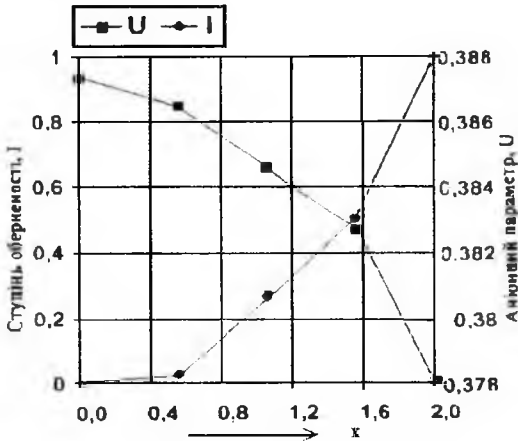
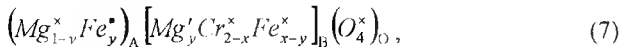


Рис.3 Аніонний параметр і ступінь густини шпінелей у системі: $Mg(Cr_{2-x}Fe_x)O_4$

Тому кристалохімічні параметри цих феритів майже співпадають; пулюй-рентгенівська густина фериту з аніонними вакансіями дорівнює $4,48 \text{ г/см}^3$; з вкоріненням залізом – $4,52 \text{ г/см}^3$; порівняно з стехіо-метричним феритом ... $\rho = 4,55 \text{ г/см}^3$.

У системі стехіометричних ферит-хромітів кристалоквазіхімічний склад записується наступним чином:



де $y = I$, $I = y = 0$ (нормальна структура шпінелі).

При $x = 2$, $I = y = 1$ маємо повністю обернену структуру стехіометричного фериту магнію:



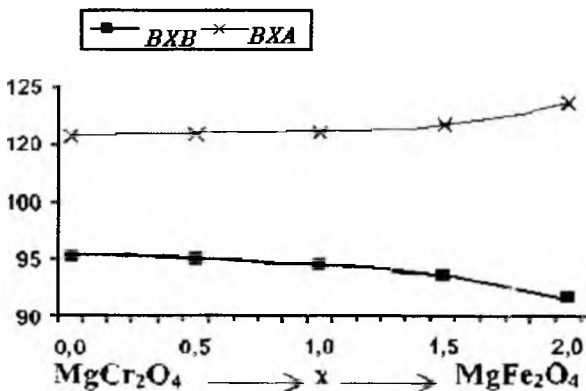
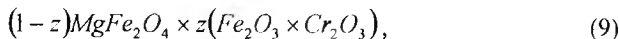


Рис.4. Кути хімічного зв'язку в шпінельних твердих розчинах: А-тетраедричний катіон; В-октаедричний катіон; Х-аніон.

У стехіометричних ферит-хромітах донорні рівні також знаходяться на октаедричному магнії, акцепторні (на відміну від нестехіометричного фериту) – на тетраедричному залізі.

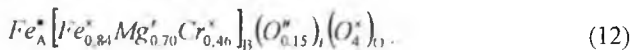
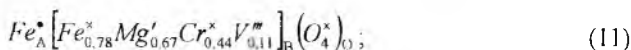
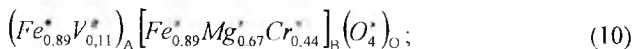
Розглянута також кристалоквазіхімія шпінелей, синтезованих в роботі [11, с. 198], де нестехіометрія відповідає надлишку кисню:



де $0 \leq z \leq 0,4$.

При $z = 0,4$ шпінель досить сильно відрізняється від стехіометричної. Ступінь нестехіометрії як відношення Me_2O_3/MeO дорівнює 1,67.

Тут можливі три варіанти кристалоквазіхімічного складу: катіонні вакансії в тетра- або в октаедричних позиціях, вкоріненій кисень. Відповідно формули записуються так:

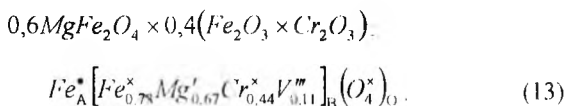


Тут донорні рівні відповідають катіонним вакансіям V_A^* і V_B^m , а також вкоріненому кисню O_B^n , акцепторні у всіх трьох випадках належать тетраедричному залізу. Варіант вкоріненого кисню не узгоджується з пульой-рентгенівськими даними; експериментальний параметр елементарної комірки шпінелі дорівнює 83,30 нм, тоді як розрахований – 83,08 нм. Варіанти катіонних вакансій дають розрахований період ґратки в обох випадках однаковий – у 83,36 нм – добра узгодженість з експериментом.

Таким чином, пульой-рентгенівський метод тут не дає однозначної відповіді. Враховуючи дані роботи Яріана та співавторів [14, с.1199], в якій вивчалися тверді розчини нормальної шпінелі $FeCr_2O_4$ і повністю оберненої $FeFe_2O_4$, встановлено, що магнетит до певної концентрації хроміту стабілізує обернену шпінель, і навпаки, - хроміт до певної концентрації магнетиту стабілізує нормальну шпінель.

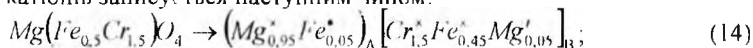
За даними цих авторів для нестехіометричних шпінелей з надлишком кисню при однаковій концентрації катіонних вакансій з нашим зразком і такому співвідношенні Fe^{3+} до Cr^{3+} ступінь оберненості по моделі тетраедричних катіонних вакансій дорівнює 0,67, а по моделі октаедричних катіонних вакансій дорівнює одиниці.

Таким чином, нами однозначно встановлено кристало-квазіхімічний склад шпінелі:



Кристалохімічні параметри її: $\alpha = 1,858$; $\beta = 2,054$; $U = 0,3787$; кути хімічного зв'язку – $123,8^\circ$ та $91,8^\circ$ відповідно. Занижений параметр елементарної комірки пояснюється наявністю катіонних вакансій, пульой-рентгенівська густина $\rho = 4,65 \frac{g}{cm^3}$ зв'язана з пониженою концентрацією магнію

Результати досліджень по відновленню шпінелідів приведені на рис. 5 (γ - ступінь відновлення Fe і Cr, τ - час від початку досліду). Встановлено, що хроміт магнію $MgCr_2O_4$ в цих умовах не відновлюється, а ферит $MgFe_2O_4$ відновлюється миттєво. Розподіл катіонів записується наступним чином:



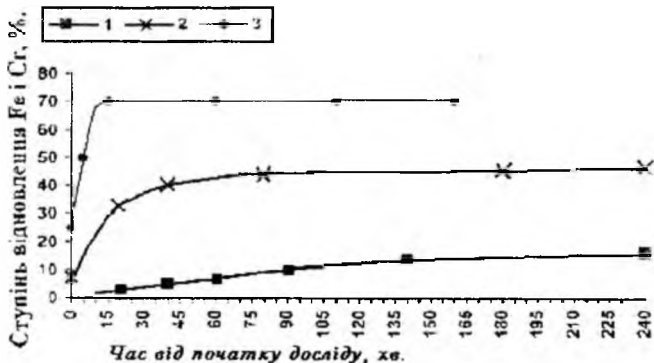
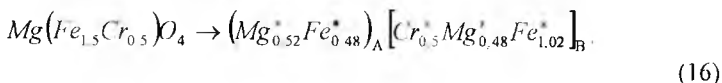
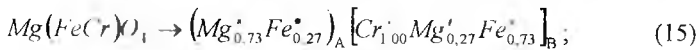


Рис. 5. Відновлення синтетичних хромшпінелідів магнію графітом при 1100°C в атмосфері монооксиду вуглецю: 1 - $Mg(Fe_{0.5}Cr_{0.5})O_4$ (14); 2 - $Mg(FeCr)O_4$ (15); 3 - $Mg(Fe_{1.5}Cr_{0.5})O_4$ (16)

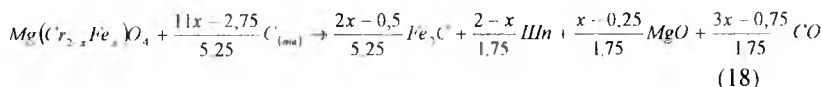
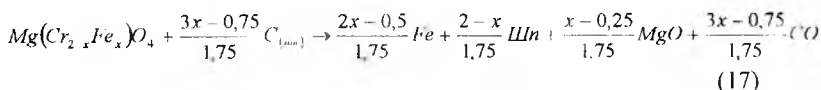


Процес відновлення починається взаємодією вуглецю з киснем шпінелі; при цьому утворюються кисневі вакансії, які є донорами електронів $V_O \rightarrow V_O^{**} + 2e'$. У першу чергу відновлюється тетраедричне залізо $Fe_A^{*} \cdot e' \rightarrow Fe_A$, потім відбувається паралельне відновлення тетраедричного та октаедричного заліза в еквівалентних кількостях з утворенням антиструктури $V_A^{*}[V_B^{**}(V_A^{**})_O]$, яка анігілює. У випадку, коли концентрація Fe_A^{*} недостатня, відбувається відновлення октаедричного заліза Fe_B^{*} з паралельним виділенням фази оксиду магнію. В умовах експерименту залізо повністю не відновлюється і залишається в шпінелі складу $Mg(Cr_{1.75}Fe_{0.25})$, яка не відновлюється.

Хімічний склад шпінелі визначався за ступенем відновлення та за періодом елементарної комірки шпінелі продуктів реакції, який був сталим і дорівнював $83,43 \pm 0,03$ нм. Штрихові лінії на рис. 5 відповідають повному відновленню заліза (25; 50; 75 %) до

металічного і до цементину. На підставі пуллой-реентгенівських даних та за ступенем відновлення розраховані фазові співвідношення продуктів відновлення (в % по масі), які, на нашу думку, заслуговують на увагу з метою дослідження їх як композиційних металокерамічних порошків. Ці дані наведені в табл.

Рівняння реакцій на Fe_3C записуються так:



У рівняннях (17) і (18) Шпн відповідає шпінелі продуктів відновлення $Mg(Cr_{1,75}Fe_{0,25})O_4$.

Висновки

1. У роботі виконано кристалоквазіхімічне дослідження стехіометричних та нестехіометричних шпінелей в системі оксид магнію – сесквіоксиди заліза і хрому. Встановлено, що нестехіометричний ферит магнію $Mg_{1,092}Fe_{2}O_{4,092}$ може існувати одночасно як шпінель з аніонними вакансіями, так і з вкоріненим Fe^{3+} . Розрахована концентрація точкових дефектів.

2. Синтезовано стехіометричні ферит-хроміти магнію; проведено їх рентгенівське дослідження, експериментально вивчалось їх відновлення. Визначені кристалохімічні параметри: період елементарної комірки, міжатомні відстані, аніонний параметр, кути хімічного зв'язку. Виведено рівняння параметру елементарної комірки як функція хімічного складу шпінелей та ступеня оберненості. Кристалоквазіхімічним методом встановлена природа донорних та акцепторних рівнів. Розглянуто механізм їх відновлення. Процес відбувається через утворення антисруктури та їх анігіляцію.

3. На підставі пуллой-реентгенівських даних та за ступенем відновлення хромшпінелідів розраховано фазовий кількісний склад продуктів відновлення, які рекомендуються для дослідження як металокерамічних композицій.

4. Показано, що в нестехіометричних ферит-хромітах з надлишком кисню шпінелі є носіями октаедричних катіонних вакансій, які є донорами, а тетраедричне залізо Fe_A^* акцепторами. Ступінь оберненості цих шпінелей дорівнює одиниці

5. Результати роботи можуть бути використані для вдосконалення існуючих технологій та розробки нових процесів одержання корозійностійких вогнетривких матеріалів, феритів і каталізаторів, металокерамічних композицій. Наведені в роботі дані необхідні для встановлення та прогнозування фізико-хімічних властивостей цих матеріалів.

1. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. – Кристалоквазіхімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні. // Доповіді НАН України. – 1999. – №5. – С.150.
2. Адамснко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Дослідження каталітичних властивостей нікелевого фериту. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – №5. – С.77.
3. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В. и др. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели. - М.: Изд-во МГУ. – 1981. – с.279.
4. ИК-спектроскопическое исследование ферритообразования в системе $MgO - Fe_2O_3$ / Л.А. Жарова, Л.В. Рудькевич, В.К. Чернов, В.Е. Волков // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №5. – С.698
5. Квазіструктурні дослідження природи точкових дефектів у системі залізо-кисень в процесах відновлення. С.С. Лісняк, П.Д. Романко, В.О. Кошубиський, І.П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла – Івано-Франківськ: Прикарпат. ун-т ім. В.Стефаника, – 2000. – Т 1. №1. – С.55.
6. Лісняк С.С. Кристаллоквазіхімічний механізм високо-температурних превращений на шпинелидных соединениях: Дис д-ра хим наук в форме научн докл – 1993. - Львов: Университет им. И. Франко. – с.72.
7. Лісняк С.С., Немий С.М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпінелідних дефектів – вакансій // Вопросы химии и химической технологии – 2000. – №1 – С.49.
8. Миабуна Ж., Самуйлова О.К., Ягодовский В.Д. Взаимодействие кислорода с ферритообразующими катализаторами состава $xMgO \times yFe_2O_3$ // ЖФХ. – 1990. – Т.64. – №1. – С.171.
9. О некоторых свойствах материалов системы $MgCr_2O_4 - MgAl_2O_3$ / В.Н. Титов, В.А. Рябин, Н.Ф. Селивестров и др. // Огнеупоры. – 1988. – №3. – С.13.
10. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты (строение, свойства, технология). – Л.: Энергия. – 1968. – с.5.
11. Сирота Н.Н., Щербачевич В.Е. Исследование структуры и фазового состава системы $NiO, MgO, Fe_2O_3, Cr_2O_3$ // Сб. Ферриты. – Минск: Наука и техника, – 1968. – С.198.

12. Algie S.H., Rankin W.J., Finn C.W. Some Aspects of the Kinetics of Reduction of Chromite with Carbon // Iron and Steel Inst. Jap. - 1984. Vol. 24. - N 2. - P.141.
13. Paladino A.E. J. Am. Ceram. Soc. - 1960. - T.43. - N 4. - P.183.
14. Yearian H.I., Kortright I.M., Langeheim R.H. // J. Chem. Phys. - 1954. - Vol. 22. - P. 1199.

Bitneva A.V., Lisnyak S.S., Matkivsky M.P., Nemyi S.M. Spinelidy in the system: manganese oxide – seskveoxides of iron and chromine, their crystalquasichemistry and processes of reduction. The object of investigation of this scientific work is such kind of chemical compounds as spinelides with the help of crystalquasichemical method, which was proposed in 1998 at the All-Ukrainian conference by Professor Lisnyak S.

It is determined quasistructural composition of stoichiometrical and nonstoichiometrical materials – spinel, chromospinel, which gives fundamentally new information about the physical-chemical characteristics of compounds (electrical, magnetic, optical, reactionary ability, catalic activity etc.)

It is elaborated quasistructural transformation mechanism of spinelides at hearting in gaseous mediums, which is realized by formation and annihilation of antustructure. It is determined the character and concentration of point defects.

Fig.5, Tabl.1, Litr.14