

УДК 546.04

М.Н. Бильченко, Б.Ф. Дмитрук, О.Г. Зарубицкий

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Методом изотермического насыщения изучена растворимость оксида железа (III) в щелочно-солевых расплавах. Температурная зависимость растворимости представлена уравнениями $\ln C = A - B/T$. Установлено влияние на величину растворимости солевых добавок NaCl, KCl, NaNO₃. Приведены значения растворимости феррата (VI) натрия в щелочно-солевых расплавах.

Расплавы щелочей и щелочно-солевых смесей применяются в технологиях термохимической и электрохимической обработки поверхности металлов [1, 2], в связи с чем результаты исследований взаимодействия металлов и их оксидов со щелочными расплавами имеют не только теоретическое, но и прикладное значение [3, 4].

Нами изучена растворимость оксида железа (III) в расплавах NaOH, KOH, эвтектической смеси NaOH—KOH и щелочно-солевых смесях NaOH—10 % мол. MeAn (MeAn: NaCl, KCl, NaNO₃).

Растворимость определяли методом изотермического насыщения по методике [5] в температурном интервале 673—873 К. Расплавленные смеси готовили из обезвоженных реактивов квалификации ч.д.а. Оксид железа (III) (ч.д.а., порошокобразный, тонкодисперсный) был высушен при температуре до 800 К.

Концентрацию Fe₂O₃, растворенного в щелочном расплаве, определяли по содержанию железа методами фотоколориметрии водного раствора [6] и атомно-абсорбционной спектрофотометрии отдельных проб. Величина растворимости рассчитывалась как среднее значение из трех опытов при $T = \text{const}$ в условиях гетерогенного равновесия.

Экспериментальные значения растворимости Fe₂O₃ в щелочных и щелочно-солевых расплавах представлены в табл. 1.

Температурная зависимость растворимости представлена уравнением $\ln C = A - B/T$, где C — концентрация оксида железа (III) в насыщенном расплаве-растворе, мол. дол.; A, B — постоянные в температурном интервале 673—873 К. Методом наименьших квадратов ($P = 0.95$) экспериментальные данные растворимости Fe₂O₃ в распла-

вах щелочей аппроксимированы в уравнения:

$$\ln C = 2.66 - 6805/T, \text{ в расплаве NaOH};$$

$$\ln C = 0.83 - 4787/T, \text{ в расплаве KOH};$$

$$\ln C = 7.08 - 9530/T, \text{ в расплаве NaOH-KOH}.$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворимость оксида железа (III) в щелочных расплавах зависит от температуры и природы растворителя. С повышением температуры растворимость нелинейно увеличивается. Установлено увеличение растворимости Fe₂O₃ в ряду расплавов NaOH, KOH, NaOH-KOH. Более высокая растворимость оксидов металлов в щелочной эвтектике показана и в других работах [4, 7].

Содержание солей NaCl, KCl (10 % мол.) в щелочном расплаве снижает растворимость Fe₂O₃. Эта закономерность отмечена в ряде других работ и объясняется снижением реакцион-

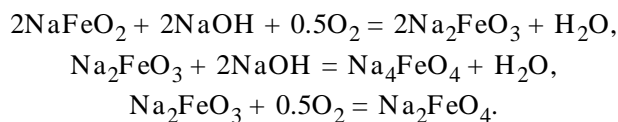
Т а б л и ц а 1

Растворимость оксида железа (III) в щелочных и щелочно-солевых расплавах

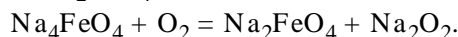
Расплав	Растворимость Fe ₂ O ₃ , ·10 ³ мол. дол. при T, К				
	673	723	773	823	873
NaOH	0.3	1.1	2.2	2.9	3.6
KOH	—	2.5	4.6	7.2	9.0
NaOH—KOH	0.3	2.7	5.5	8.3	11.5
NaOH—NaCl	0.2	0.6	1.0	1.2	1.5
NaOH—KCl	0.2	0.7	1.2	1.5	1.7
NaOH—NaNO ₃	0.5	1.5	2.6	2.9	3.4

ной активности щелочи за счет разбавления химически индифферентным компонентом [5, 7]. Добавка NaNO_3 (10 % мол.) действует иначе, заметно увеличивая растворимость Fe_2O_3 в интервале 673—773 К, что позволяет предположить активное участие NaNO_3 в химическом механизме растворения оксида.

Химическое взаимодействие оксидов железа с гидроксидом натрия идет с образованием феррита натрия, который превращается в ферраты Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 [8, 9], о чем также свидетельствует термодинамический анализ, выполненный в работе [10]. Термодинамически устойчивыми продуктами взаимодействия FeO и Fe_2O_3 с гидроксидом натрия при участии кислорода должны быть Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 . При образовании в расплаве NaFeO_2 и Na_2FeO_3 взаимодействие в присутствии кислорода продолжается до получения Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 :



При температурах до 650 К Na_4FeO_4 окисляется до Na_2FeO_4 :



В интервале температур 620—720 К происходит переход Na_2FeO_4 в Na_4FeO_4 , который устойчив в присутствии NaOH до 1370 К [9].

Таким образом, учитывая химическое взаимодействие, можно утверждать, что равновесными продуктами в гетерогенной системе гидроксид натрия—оксиды железа будут ферраты, а при относительно низких температурах — феррат (VI) натрия. Поэтому оценку растворимости Fe_2O_3 в щелочных расплавах необходимо давать с учетом растворимости конечных продуктов взаимодействия в системе $\text{NaOH—Fe}_2\text{O}_3$.

В связи с этим нами проведено исследование растворимости Na_2FeO_4 в расплавах NaOH и щелочно-солевых смесей NaOH—NaCl , NaOH—KCl , NaOH—NaNO_3 при содержании солевого компонента 10 % мол. Методика эксперимента и условия его проведения те же, что и при изучении растворимости Fe_2O_3 . Феррат (VI) натрия получен по методике [9].

Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Установлено, что в исследуемом интервале температур растворимость Na_2FeO_4 выше, чем Fe_2O_3 , что можно объяснить различием химического состава систем, образующихся в том и другом случаях. Неравномерная зависимость рас-

Т а б л и ц а 2

Растворимость феррата (VI) натрия в щелочно-солевых расплавах

Расплав	Растворимость Na_2FeO_4 , $\cdot 10^3$ мол.дол. при T , К				
	673	723	773	823	873
NaOH	3.6	4.5	76.9	7.4	7.2
NaOH—NaCl	0.8	1.0	1.6	1.9	2.2
NaOH—KCl	0.9	1.2	1.7	2.2	2.3
NaOH— NaNO_3	1.4	2.2	2.8	3.4	—

творимости Na_2FeO_4 от температуры связана с равновесием $\text{FeO}_4^{4-} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{FeO}_4^{2-} + \text{O}^{2-}$ и влиянием на него температуры. В работе [8] показано, что коррозия Fe_2O_3 в расплаве NaOH под атмосферой кислорода намного выше, чем под атмосферой азота. Отличие обусловлено тем, что под кислородсодержащей атмосферой, кроме феррита натрия, образуются ферраты со степенью окисления железа (+4), (+6). Следовательно, можно утверждать, что феррат (VI) натрия обладает более высокой растворимостью, чем NaFeO_3 , который рассматривается как первичный продукт взаимодействия в системе $\text{NaOH—Fe}_2\text{O}_3$.

Добавки солевых компонентов NaCl , KCl , NaNO_3 заметно снижают растворимость феррата (VI) натрия, однако степень влияния NaNO_3 на равновесное содержание в расплаве ферратов иная по сравнению с хлоридами натрия и калия (табл. 2). Таким образом, равновесная концентрация продуктов взаимодействия Fe_2O_3 со щелочами в расплаве зависит от природы щелочей и солевых добавок.

РЕЗЮМЕ. Методом ізотермічного насичення вивчено розчинність оксиду феруму (III) в лужно-солевих розплавах. Температурну залежність розчинності показано рівнянням $\ln C = A - B/T$. Виявлено вплив на розчинність солевих добавок NaCl , KCl , NaNO_3 . Наведені значення розчинності Na_2FeO_4 в лужно-солевих розплавах.

SUMMARY. The solubility of ferrum (III) oxide in alkali-salt melts has been investigated by the method of isothermal saturation. The dependence of solubility on temperature is illustrated by the equation $\ln C = A - B/T$. We found the influence of salt abolitions NaCl , KCl , NaNO_3 on the solubility. Presented data of solubility Na_2FeO_4 in alkali-salt melts.

1. Зарубицький О.Г. Очистка металлов в расплавленных щелочах. -М.: Металлургия, 1981.
2. Зарубицький О.Г., Захарченко Н.Ф., Дмитрук Б.Ф. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -1990. -Вып. 5. -С. 16—29.
3. Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г., Бабич Н.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 7. -С. 690—693.
4. Зарубицький О.Г., Скриптунов И.Н. // Там же. -2001. -**67**, № 7. -С. 19—24.
5. Бильченко М.Н., Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г. // Там же. -1997. -**63**, № 8. -С. 85—88.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
7. Скриптунов И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицький О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
8. Rhamel A., Kruger H. // Werkstoffe und Korrosion. -1967. -**18**, № 3. -S. 193—205.
9. Паюсов С.А., Вильнянский Н.Е. // Журн. неорган. химии. -1966. -**11**, № 6. -С. 1245—1250.
10. Делимарский Ю.К., Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1976. -Вып. 4. -С. 56—65.

Сумской государственной педагогический университет
им. А.С.Макаренка
Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 30.03.2004

УДК 546.185

В.В. Лісняк, Н.В. Стусь, М.С. Слободяник

ІНТЕРКАЛЯЦІЯ ТАЛІЮ В МОНОФОСФАТНУ ВОЛЬФРАМОВУ БРОНЗУ З ПЕНТАГОНАЛЬНИМИ КАНАЛАМИ $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ *

Досліджено процеси інтеркаляції талію в монофосфатну вольфрамову бронзу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ при взаємодії з розплавленими солями. Синтезовано монофосфатну вольфрамову бронзу $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$). Склад кристалів встановлено методом рентгено-спектрального мікроаналізу. За даними рентгенівського фазового аналізу розраховано параметри кристалічної ґратки. Визначено, що температури аномалій опору при 82—174 та 200—278 К залежать від концентрації талію. Валентний стан атомів талію в кристалах монофосфатних вольфрамових бронз досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Фосфатні вольфрамові бронзи (ФВБ) містять перовскітоподібні шари з октаєдрів WO_6 , з'єднані прошарками з тетраєдрів PO_4 або дифосфатних груп P_2O_7 [1, 2]. Дві родини монофосфатних вольфрамових бронз (МФВБ) відрізняються взаємною орієнтацією шарів (паралельна та антипаралельна), а також формою "вікон", що з'єднують великі порожнини, утворені вісімнадцятьма атомами оксигену (гексагональні та пентагональні). Відомі МФВБг (гексагональні) складу $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (A — Na, Pb, K) [1] та МФВБп (пентагональні), більшість з яких мають склад $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ [2].

Для фосфатних вольфрамових бронз характерні низьковимірні електричні властивості, електронна нестабільність, хвилі зарядової густини [1—4], тому ці об'єкти інтенсивно досліджуються впродовж останніх двадцяти років за

підтримки європейських та українських науково-дослідних програм, наприклад, Human Capital & Mobility, DMR-03-04003, JNICT-CNRS (STRDAC/CEN/431/92), теми "Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями" (0101U002160).

Тривалий час вважалося, що інтеркаляція катіонів у матрицю МФВБп взагалі неможлива, а в присутності додаткових катіонів завжди кристалізуються МФВБг.

Електрофізичні властивості МФВБ залежать від товщини перовскітоподібного шару з октаєдрів [1—3], для МФВБг $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (A — Na, Pb та K) та МФВБп $\text{Na}_{0.1}(\text{WO}_3)_6(\text{PO}_2)_4$ також встановлено залежність властивостей від типу та концентрації позакаркаєних катіонів [4—6].

Хоча відомості про талійвімісні МФВБ на сьогоднішній день у літературі відсутні, близь-

* Роботу підтримано Фондом фундаментальних досліджень (грант № 0101U002160).