

УДК 544.652; 546.72; 541.138

## **Роль железа(II), железа(III) ионов и ортофосфорной кислоты в кинетических процессах растворения оксидов железа в кислотных средах**

**А.В. Кузин,<sup>1,2\*</sup> В.В. Кузнецов,<sup>2</sup> А.В. Лобанов,<sup>1</sup> Е.А. Елисеева,<sup>2</sup>  
С.Л. Березина<sup>2</sup> и А.С. Самадов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Московский педагогический государственный университет, Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1*

<sup>3</sup>*Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан, Проспект Рудаки, 17, 734025*

\*E.mail: [av.kuzin@mpgu.su](mailto:av.kuzin@mpgu.su)

### **Аннотация**

Определена природа лимитирующей стадии растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте, представляющая собой переход образовавшихся поверхностных фосфатных комплексов на (гидр)оксидных фазах железа в раствор; установлена взаимосвязь между адсорбционными, кинетическими и электрохимическими закономерностями растворения (гидр)оксидных фаз железа. Предложено описание адсорбционных явлений с позиций кислотно-основных свойств (гидр)оксидных фаз железа. Изучены процессы комплексообразования катионов железа(III) в высококонцентрированных растворах ортофосфорной кислоты. Установлено, как оказывает влияние на кинетику растворения (гидр)оксидов железа стехиометрия железосодержащих оксидов, природа кислоты, водородный показатель, концентрация ортофосфорной кислоты, добавки катионов железа(II) и (III), потенциал на границе (гидр)оксид железа/раствор и температура.

**Ключевые слова:** магнетит, гематит, растворение, ортофосфорная кислота, потенциал, комплексообразование, ионы железа(II) и железа(III).

Поступила в редакцию 16.04.2026 г.; После доработки 21.04.2026 г.; Принята к публикации 27.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-95-119](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-95-119)

## Введение

Оксидные фазы железа – гематит и магнетит выступают объектами, на которых изучались кинетические, адсорбционные и электрохимические процессы, имеющие место на границе (гидр)оксид железа/раствор электролита. За последние десятилетия в российских и зарубежных исследовательских научных школах накоплен большой теоретический и практический материал по растворению (гидр)оксидных фаз, в том числе железа, однако остаются дискуссионными вопросы, связанные с исследованием природы лимитирующей стадии растворения (гидр)оксидов железа, механизмом процесса, а также «стимулированием или торможением» данной реакции [1–7].

Решение данных вопросов позволит улучшить процессы удаления отложений железа с металлических поверхностей, а также различного оборудования, травления легированных сталей, повышения разрядной емкости гальванических элементов, выщелачивания полиметаллических руд и др. Поиск новых стимулирующих добавок процесса растворения (гидр)оксидных фаз и выяснение причины их действия является важной проблемой гидрометаллургии и химической технологии обработки материалов. Данные полученных исследований в этом направлении дадут возможность охарактеризовать процессы растворения (гидр)оксидов и позволят связать поверхностные электрохимические явления на (гидр)оксидных фазах железа с их адсорбционными и кислотно-основными свойствами и предложить механизм их электрохимического растворения [1–7].

Поэтому представляется важным изучить процесс растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах, в которых находится ортофосфорная кислота, её анионы, катионы железа(II) и железа(III); описать и объяснить участие перечисленных ионов как стимуляторов или ингибиторов в процессе растворения (гидр)оксидов.

**Цель работы:** установление роли ионов водорода, железа(II), железа(III) ортофосфорной кислоты и её анионов в кинетических особенностях растворения (гидр)оксидов железа в кислых средах, в нахождении взаимосвязи между кинетическими, адсорбционными и электрохимическими данными, в создании электрохимической модели процесса растворения, которая бы принимала во внимание учет концентрации катионов водорода и потенциал на границе (гидр)оксид железа/раствор электролита.

## Методика эксперимента

Основными объектами исследования выступали гематит –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### а) Идентификация образцов оксидов

Идентификация образцов оксидов осуществлялась методами рентгенофазового анализа – РФА, ИК-спектроскопии и термоанализа. РФА структуры

железосодержащих оксидов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре с гониометром Ultima IV (185 mm), ИК-спектроскопия на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1211, термоанализ на приборах ДТА-М-5 и Термоскан-2.

### **б) Методика кинетических исследований растворения**

Определенную порцию (гидр)оксидных фаз железа ( $n \approx 10^{-3}$  моль) с размером частиц  $\sim 5$  мкм помещали в термостатируемый сосуд для кинетических исследований, в котором находилось  $1000 \pm 5$  мл кислого раствора электролита(ов). Растворение (гидр)оксидов железа осуществляли при перемешивании магнитной мешалкой с частотой вращения более 500 об/мин, что давало возможность снять диффузионные затруднения при растворении. Общая концентрация ионов железа(II) и (III) в анализируемой пробе определялась методом фотоколориметрии на спектрофотометре КФК-3-01 при использовании о-фенантролина, солянокислого раствора гидроксилamina [7, 8].

### **в) Методика адсорбционных исследований**

Изучение адсорбции фосфат-ионов на магнетите было проведено при начальных концентрациях: 4 –  $2,33 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $6,98 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $1,16 \cdot 10^{-3}$ ; 1 –  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М дигидрофосфата калия в полиэтиленовых емкостях. Также в полиэтиленовых емкостях, содержащих обескислороженные суспензии магнетита, были проведены эксперименты по адсорбции железа(II) ионов. Начальные концентрации хлорида железа(II) были: 3 –  $1,02 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $2,40 \cdot 10^{-4}$ ; 1 –  $4,01 \cdot 10^{-4}$  М. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Величина pH «создавалась» различными добавками 0,1 М HCl или 0,1 М KOH. Растворы также содержали 0,1 М KCl в качестве фонового электролита. Конечные значения pH были измерены с помощью pH-150МП.2 (комбинированный электрод ЭСК-10601/7). Общую концентрацию катионов железа(II) и фосфат-анионов в растворе определяли с использованием о-фенантролина и фосфорномолибденовой сини, соответственно, на спектрофотометре КФК-3-01 [8].

### **г) Методика изучения кислотно-основных свойств**

Методика изучения кислотно-основных свойств (гидр)оксидных суспензий основана на получении данных из потенциометрического титрования суспензий оксидов, адсорбции положительных и отрицательных ионов при разных величинах водородного показателя и зависимости электрокинетического потенциала как функции от водородного показателя [7, 9].

### **д) Электрохимические измерения**

Изучение закономерностей электрохимического поведения магнетитовой фазы осуществляли с применением потенциостата ПИ-50-1.1 и IPC Pro MF. Магнетитовый

электрод изготовляли на основе порошкообразных препаратов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, а вспомогательным был платиновый электрод. Электрохимические исследования осуществлялись в электрохимических стандартных ячейках. Также измеряли величину стационарного потенциала в растворах ортофосфорной кислоты, в том числе с добавками других электролитов. Данные исследования проводили на приборе рН-метре милливольтметре рН-150МП.2, используя магнетитовый и хлорсеребряный электроды (ЭВЛ-1М1) [4, 7, 10–12].

### ж) УФ-видимая спектроскопия

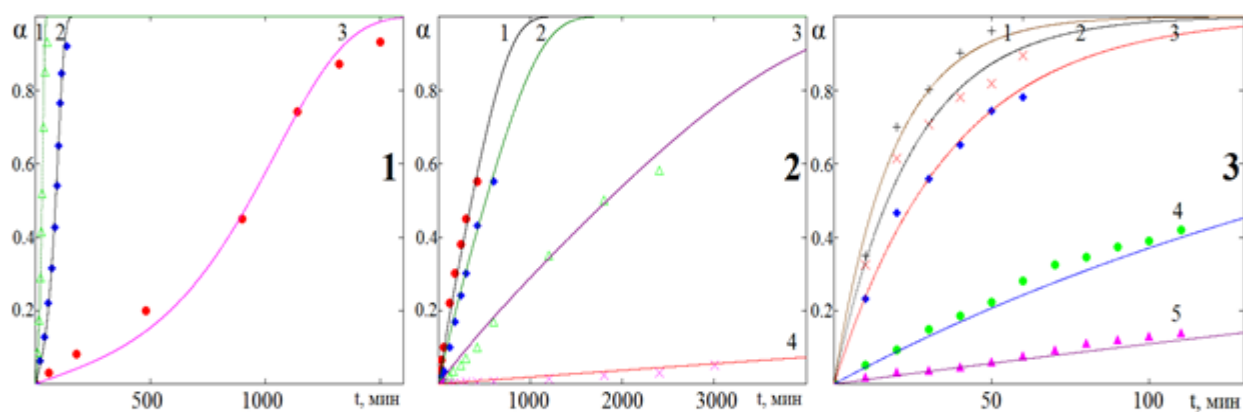
УФ-видимая спектроскопия была применена для исследования комплексообразования в растворах ортофосфорной кислоты с ионами железа(III). Данные были получены с помощью прибора SHIMADZU UV-1700 PharmaSpec UV-VIS Spectrophotometer [13, 14].

## Результаты и их обсуждение

### Влияние различных параметров на кинетические закономерности растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах кислот

*Влияние природы кислот и их смесей на кинетику растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах кислот*

Результаты эмпирических исследований кинетических зависимостей растворения оксидных фаз железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидратированного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , представленные в координатах доля растворенного (гидр)оксида ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ), в различных кислых средах, отражены на Рисунке 1 и Рисунке 2.

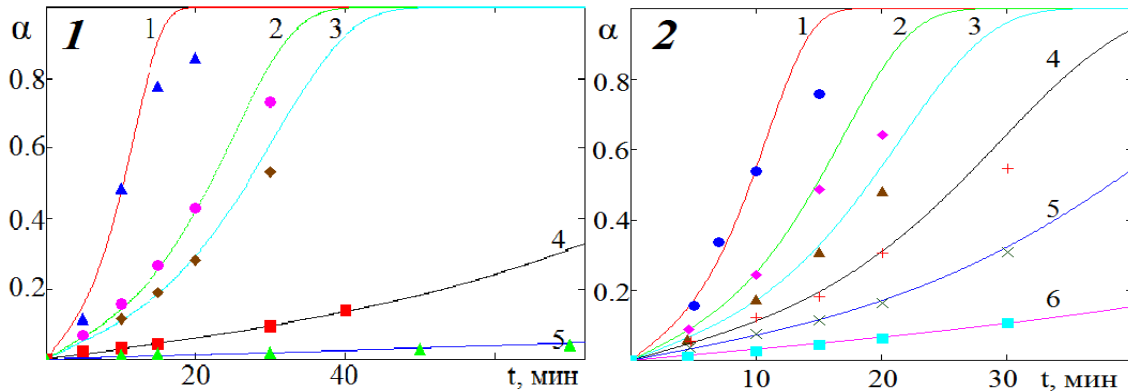


**Рисунок 1.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) в (5.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) при 293 К, для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2) в (1.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3),  $\text{HClO}_4$  (4) при 313 К и для гидратированного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (3) при 313 К в (1.00 н.) кислотах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3),  $\text{HNO}_3$  (4),  $\text{HClO}_4$  (5) (точки – экспериментальные данные,

линии – графическое изображение уравнения гетерогенной кинетики:

$-\ln(1-\alpha) = \text{Ash}(W;t)$ . (Далее аналогично для всех кинетических данных, представленных в координатах  $\alpha$  от  $t$ ).

При температуре 313 К определено влияние добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  к  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и более детально к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для выяснения особенности действия смесей кислот на скорость растворения магнетита.

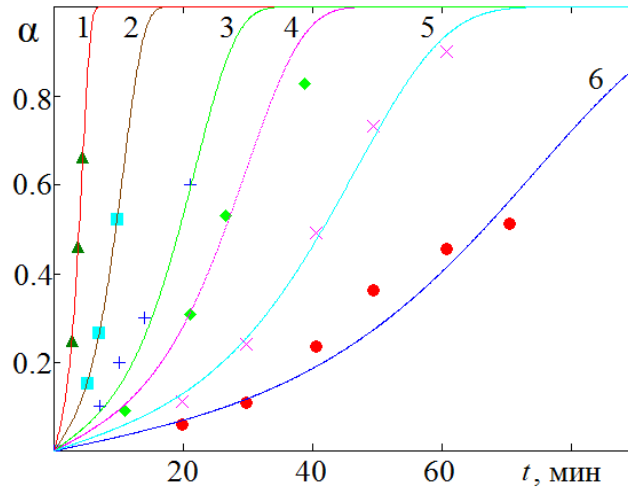


**Рисунок 2.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  (1) при растворении в кислотах и их смесях при 313 К (концентрация всех кислот 6.50 н.): 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 –  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1: 1), 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1: 1), 4 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Зависимость  $\alpha$  от  $t$  (2) при растворении в фосфорной и серной кислотах и их смесях (концентрация всех кислот 6.50 н.) при 313 К: 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1: 9), 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1: 4), 4 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (1: 1), 5 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (4: 1), 6 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из представленных данных видно, что интенсивность растворения (гидр)оксидных фаз железа выше в растворах, содержащих ортофосфорную кислоту, а также растет с повышением ее концентрации в них по сравнению с другими кислотами.

#### *Влияние концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4$ на скорость растворения магнетита*

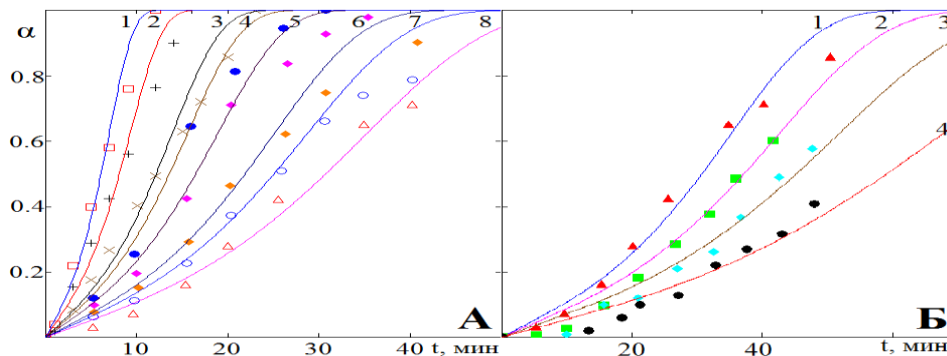
Результаты, отражающие влияние концентрации ортофосфорной кислоты на растворение магнетита при 313 К, представлены на Рисунке 3. Из анализа данных этого рисунка видно, что с повышением концентрации ортофосфорной кислоты интенсивность процесса растворения магнетита возрастает.



**Рисунок 3.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  при растворении в ортофосфорной кислоте (1 – 6,67 М, 2 – 4,17 М, 3 – 2,83 М, 4 – 2,33 М, 5 – 2,00 М, 6 – 1,67 М).

#### *Влияние ионов железа(II) и железа(III) на кинетические закономерности растворения магнетита*

Показано влияние Fe(II) и Fe(III) при 313 К на кинетику растворения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ортофосфорной кислоте. При введении солей Fe(II) и Fe(III) (в виде перхлоратов) характер кинетических кривых сохраняется.

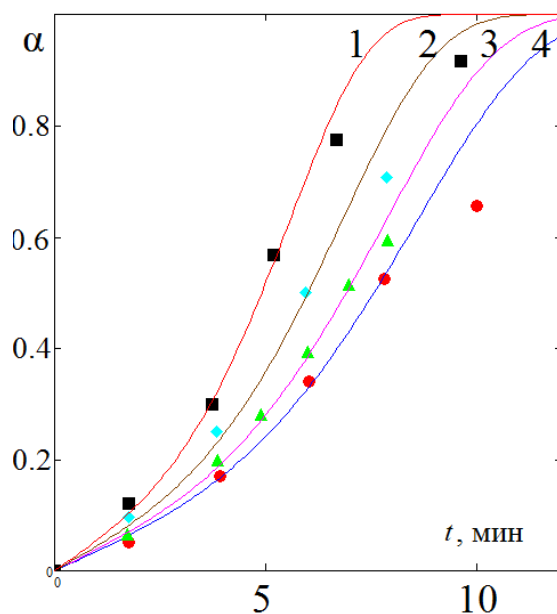


**Рисунок 4.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,67 М при добавлении ионов железа (II) различной концентрации (А) (1 –  $2,24 \cdot 10^{-2}$  М; 2 –  $4,48 \cdot 10^{-3}$  М; 3 –  $4,48 \cdot 10^{-4}$  М; 4 –  $1,43 \cdot 10^{-4}$  М; 5 –  $7,16 \cdot 10^{-5}$  М; 6 –  $1,43 \cdot 10^{-5}$  М; 7 –  $1,43 \cdot 10^{-6}$  М; 8 – 0). Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,67 М при добавлении ионов железа(III) различной концентрации (Б) (1 – 0 М; 2 –  $8,95 \cdot 10^{-6}$  М; 3 –  $1,79 \cdot 10^{-5}$  М; 4 –  $4,48 \cdot 10^{-5}$  М).

С увеличением их концентрации в растворе интенсивность растворения возрастает в случае добавки Fe(II) и уменьшается при Fe(III). Данные закономерности отражены на Рисунке 4.

### *Влияние концентрации дигидрофосфат-иона на скорость растворения магнетита*

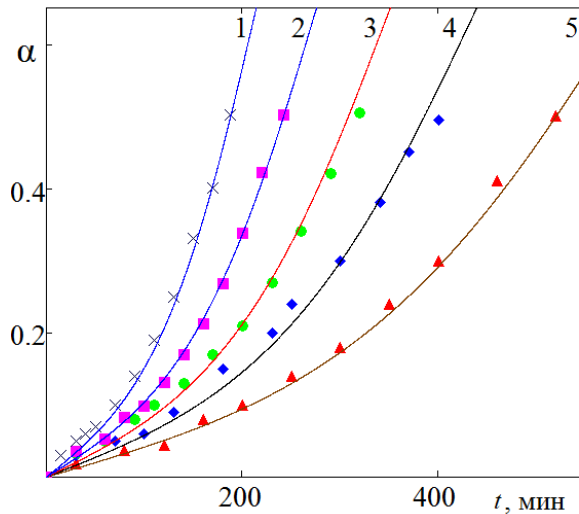
При добавлении в ортофосфорную кислоту дигидрофосфат-иона (в виде дигидрофосфата калия) было установлено возрастание интенсивности растворения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 333 К с увеличением концентрации дигидрофосфат-иона в растворе (Рисунок 5).



**Рисунок 5.** Зависимость  $\alpha$  от  $t$  в ортофосфорной кислоте 1,37 М при добавлении дигидрофосфат-иона различной концентрации (1 –  $7,00 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $6,10 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $4,70 \cdot 10^{-3}$ ; 4 – 0 М).

### *Влияние концентрации ионов водорода на скорость растворения магнетита*

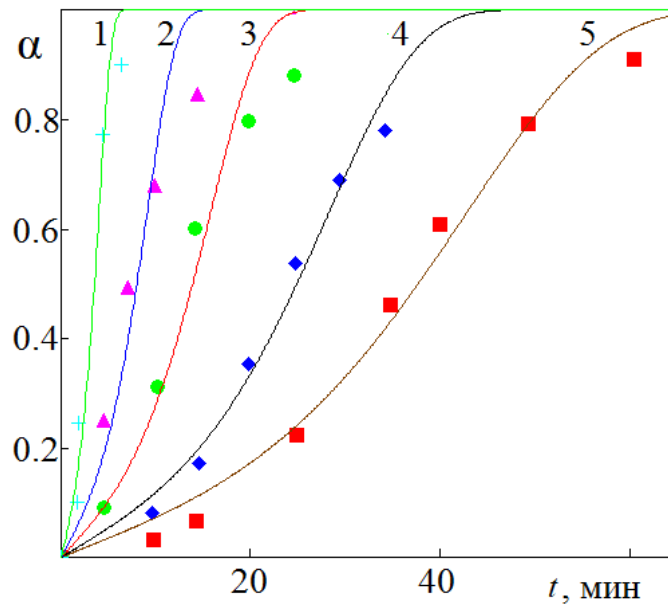
Полученные результаты по влиянию рН (создавали с помощью хлорной кислоты) на кинетику растворения магнетита в ортофосфорной кислоте 0,58 М при 313 К представлены на Рисунке 6. С ростом водородного показателя интенсивность растворения магнетитовой фазы падает.



**Рисунок 6.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ) в ортофосфорной кислоте 0,58 М при рН (1 – 0,19; 2 – 0,40; 3 – 0,63; 4 – 0,82; 5 – 1,04).

### *Влияние температуры электролита на скорость растворения магнетита в ортофосфорной кислоте*

При исследовании влияния температуры на процесс растворения магнетита в ортофосфорной кислоте установлено возрастание скорости растворения при повышении температуры электролита (Рисунок 7).



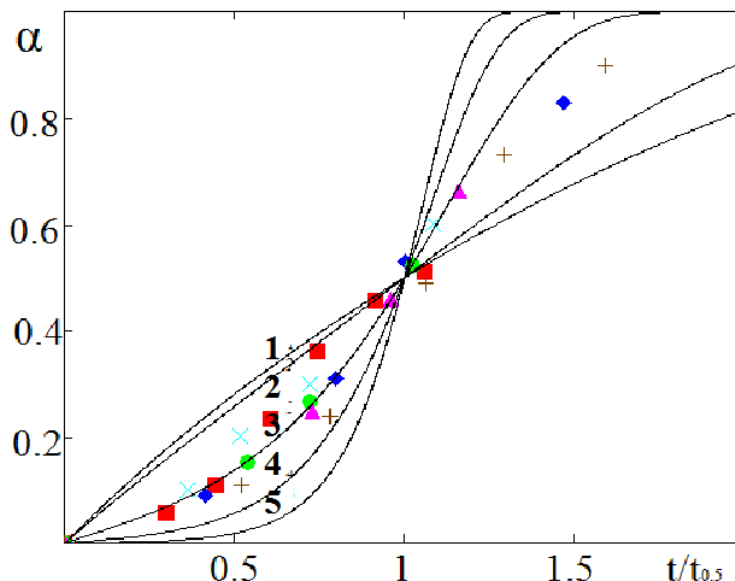
**Рисунок 7.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ ) в ортофосфорной кислоте 1,37 М при различных температурах (1 – 343 К, 2 – 333 К, 3 – 323 К, 4 – 313 К, 5 – 303 К).

## Математическое описание кинетических данных растворения оксидных фаз железа в растворах электролитов

Анализ кривых кинетических растворения проводили для вычисления удельных скоростей растворения ( $W$ ), порядков по различным ионам, энергий активации.

*Анализ кинетических кривых на основании метода аффинных преобразований координат*

Эмпирические данные строились в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$  ( $t_{0,5}$  – время растворения 50% навески). Определённая нами инвариантность данных кривых к составам кислых растворов, pH, концентрации ортофосфорной кислоты, добавкам железа(II), (III) и дигидрофосфат-ионам и температуре указывает, что механизм растворения сохраняется при изменении величины перечисленных параметров (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Зависимость доли растворенного магнетита ( $\alpha$ ) от приведенного времени ( $t/t_{0,5}$ ) при растворении в ортофосфорной кислоте (точки – экспериментальные данные; линии – графическое изображение уравнения  $-\ln(1-\alpha) = A \cdot \text{sh}(W_i t) = A \cdot \text{sh}(\tau)$  при различных значениях константы  $A$ : 1 – 1, 2 – 0,5, 3 – 0,07, 4 – 0,01, 5 – 0,001).

*Основные уравнения гетерогенной кинетики для описания кинетических кривых растворения. Факторы, влияющие на удельную скорость растворения оксидных фаз железа*

Для разделения кинетических и диффузионных факторов, расчёта кинетических постоянных использовали уравнение:  $1/W = 1/W_{\text{кин}} + 1/W_{\text{диф}}$ .

Для расчета удельных скоростей растворения, порядков по различным ионам, энергий активации были использованы уравнения гетерогенной кинетики (Таблица 1), учитывающие фрактальную размерность поверхности растворения и

распределение активных центров на поверхности (гидр)оксидной фазы. Сравнение экспериментальных данных по кинетике растворения (Рисунок 1 – Рисунок 8) с графическим решением уравнения  $-\ln(1-\alpha)=Ash(W_i t)=Ash(\tau)$  с использованием критерия Фишера показывает хорошую их согласованность [15].

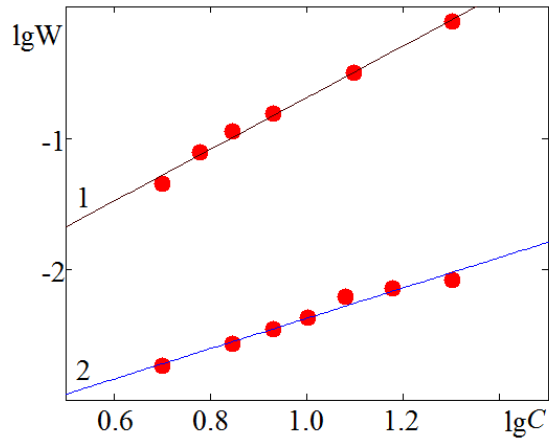
**Таблица 1.** Основные уравнения гетерогенной кинетики.

Название уравнений	Дифференциальная форма	Интегральная форма	Зависимость $\alpha$ от приведенного времени ( $t/t_{0,5}$ )
1. Первого порядка	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha) = Wt$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(t/t_{0,5})}$
2. Сжимающейся сферы	$\frac{d\alpha}{dt} = dW(1-\alpha)^{(d-1)/d}$	$\alpha = 1 - [1 - (W \cdot t)]^d$	$\alpha = 1 - [1 - 0.206(t/t_{0,5})]^3$
3. Ерофеева-Авраами	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha) \times [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$ $= W(1-\alpha)^b \cdot \alpha^a$	$-\ln(1-\alpha) = W \cdot t^n$	$\alpha = 1 - e^{-0.693(t/t_{0,5})^n}$
4. Бартона-Странского	$\frac{d\alpha}{dt} = W(1-\alpha) \times \sqrt{A^2 + \ln(1-\alpha)}$ $= W(1-\alpha) \cdot a^m$	$-\ln(1-\alpha) = AshWt$	$\alpha = 1 - e^{-Ash \left[ t/t_{0,5} \operatorname{arsh} \left( \frac{0.693}{A} \right) \right]}$

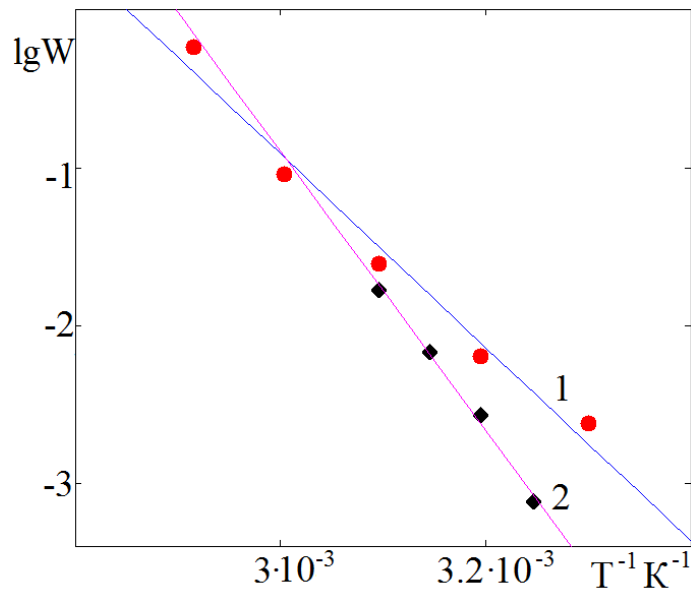
Экспериментальные результаты, представленные в координатах  $\alpha - t/t_{0,5}$ , позволяют однозначно определить численное значение параметра  $A$ , по которому далее производят вычисление значения  $\tau_{0,5}$  ( $\tau_{0,5}$  – безразмерное время). На основании кинетических данных определяют величины  $t_{0,5}$ . Расчёт удельных скоростей растворения осуществляют на основании зависимости:  $W_i = \tau_{0,5} / (t_{0,5})_i$ . Представив данные в координатах  $\lg W_i - \lg \Phi_i$  ( $\Phi_i$  – исследуемый фактор, например, концентрация кислоты, ионов железа(II) или (III) и т.п.), можно произвести определение порядка реакции по данному фактору (Рисунок 9).

На основании зависимости логарифма константы скорости растворения от обратной температуры (уравнение Аррениуса) определено значение эффективной энергии активации растворения  $Fe_3O_4$  в ортофосфорной кислоте  $-55 \pm 5$  кДж/моль. Для  $\alpha-Fe_2O_3$   $-70 \pm 5$  кДж/моль (Рисунок 10). Данные значения позволяют сделать вывод, что процесс растворения лимитируется кинетическими, а не диффузионными затруднениями, для которых характерны значения  $E_a \approx 20 - 40$  кДж/моль.

В интервале исследуемых концентраций порядок по ионам водорода для оксидов железа составляет  $-0,6 \pm 0,1$ ; по ортофосфорной кислоте  $-1,6 \pm 0,3$ ; по ионам железа(II)  $-0,25 \pm 0,1$ ; по ионам железа(III)  $-0,25 \pm 0,1$  и дигидрофосфат-ионам  $-0,8 \pm 0,1$ .



**Рисунок 9.** Зависимость логарифма удельной скорости ( $\lg W$ ) растворения оксидов железа от логарифма концентрации ортофосфорной кислоты ( $\lg C$ ) при 313 К (1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Рисунок 10.** Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры в ортофосфорной кислоте 1,37 М (1 – магнетит) и 2,33 М (2 – гематит).

### Исследование кислотно-основных равновесий на границе оксид железа /раствор электролита

Осуществлен расчет кислотно-основных констант равновесий на границе оксид железа/раствор электролита полученных из результатов потенциометрического титрования, из зависимости адсорбции ионов фонового электролита от водородного показателя и по зависимости  $\xi$ -потенциала от водородного показателя.

При описании двойного электрического слоя (Рисунок 11), возникающего на границе оксид/электролит, вводится допущение о том, что между оксидной поверхностью и раствором электролита возникает четыре равновесия,

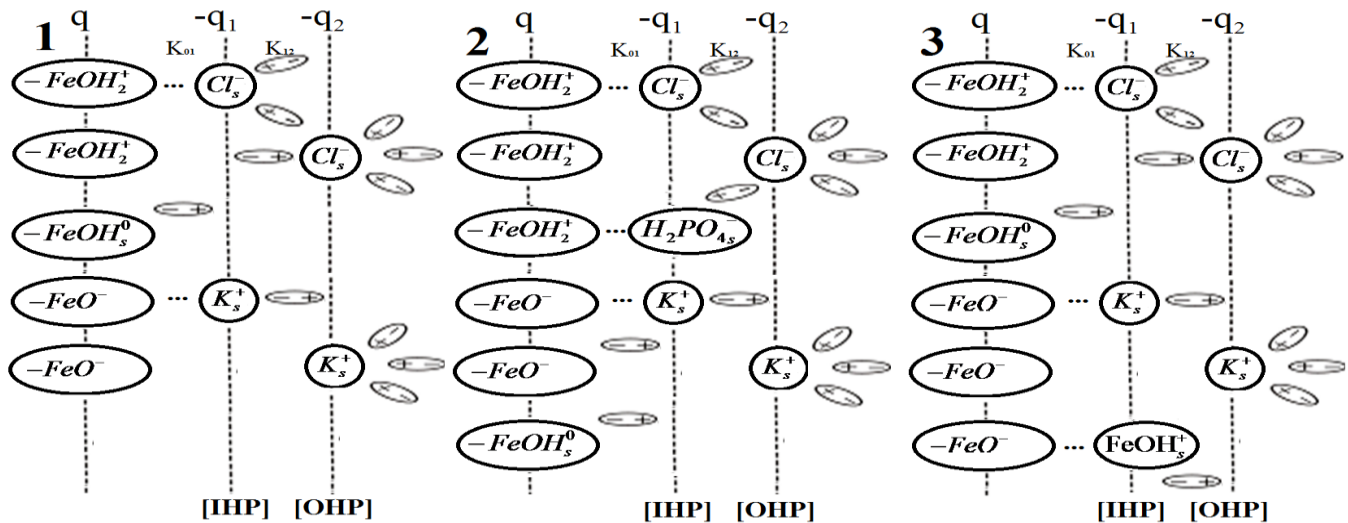
характеризующие адсорбцию  $H^+$ , которые находятся в функциональной связи со скачком потенциала ( $\varphi$ ) и зарядом ( $q$ ) в ионной части ДЭС:

$$-FeOH_{2,s}^+ \Leftrightarrow -FeOH_s^0 + H^+ \quad K_1 = K_1^0 \cdot \exp\left(\frac{\varphi \cdot F}{R \cdot T}\right) = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+]}{[-FeOH_{2,s}^+]} \quad (1, 2)$$

$$-FeOH_s^0 \Leftrightarrow -FeO_s^- + H^+ \quad K_2 = K_2^0 \cdot \exp\left(\frac{\varphi \cdot F}{R \cdot T}\right) = \frac{[-FeO_s^-] \cdot [H^+]}{[-FeOH_s^0]}$$

$$-FeOH_{2,s}^+ \circ \circ \circ A_s^- \Leftrightarrow -FeOH_s^0 + H^+ + A^- \quad K_3 = K_3^0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot F}{K_{01} \cdot R \cdot T}\right) = \frac{[-FeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [A^-]}{[-FeOH_{2,s}^+ \circ \circ \circ A_s^-]} \quad (3, 4)$$

$$-FeOH_s^0 + K^+ \Leftrightarrow -FeO^- \circ \circ \circ K_s^+ + H^+ \quad K_4 = K_4^0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot F}{K_{01} \cdot R \cdot T}\right) = \frac{[-FeO^- \circ \circ \circ K_s^+] \cdot [H^+]}{[-FeOH_s^0] \cdot [K^+]}$$

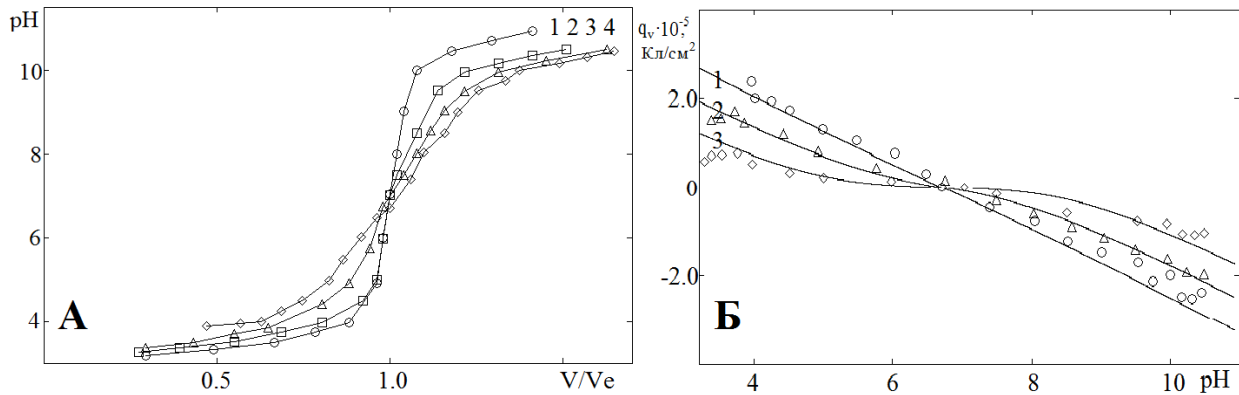


**Рисунок 11.** Схемы двойного электрического слоя на границе раздела (гидр)оксид/электролит, которые подразумеваются при кислотно-основных равновесиях (1), адсорбции железа (II) (3) и фосфат-ионов (2) на (гидр)оксидной фазе.

Осуществление расчета кислотно-основных констант равновесий, имеющих место на границе оксид/электролит, производилось по трем методикам:

1. Методика определения констант равновесий (1) – (4) основана на анализе эмпирических кривых потенциометрического титрования оксидных суспензий железа. Отличительной особенностью применяемой методики для расчета констант кислотно-основных равновесий является использование в ней эквивалентного объема щелочи ( $V_3$ ), определяемого на основании точки нулевого заряда оксида, а не эквивалентных объемов, пошедших на титрование двухосновной оксидной фазы, находящейся в контакте с раствором электролита.

Кривые, отражающие данные потенциометрического титрования фонового электролита и суспензий, а также результаты расчета заряда поверхности магнетита при различных значениях рН, представлены на Рисунке 12.



**Рисунок 12.** (А) Основно-кислотные кривые потенциметрического титрования хлорида калия - фонового электролита (1) и суспензий магнетитовой фазы (2 – 4) при концентрации КСl: 2 – 0,001, 3 – 0,01, 4 – 0,1 М; (точки – эмпирические данные, линии – графические решения уравнений (5) и (6)); (Б) Зависимость заряда ( $q_v$ , Кл/см<sup>2</sup>) от водородного показателя для магнетитовой фазы при концентрации КСl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 – 0,001 (точки – эмпирические данные, линии – графическое решение уравнения (8)).

Из анализа зависимости  $pH_i - V_i$  рассчитывали коэффициент активности ионов водорода ( $\gamma$ ) и эквивалентный объем щелочи ( $V_3$ ) с концентрацией [KOH], применяя основное уравнение титрования фоновых растворов электролитов:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \left( \frac{V_3 - V_i}{V_0 + V_i} \right) [KOH] \gamma - K_w = 0 \tag{5}$$

где  $V_0$  – начальный объем раствора до титрования,  $V_i$  – текущий объем добавленного титранта,  $a_{H^+}$  – активность  $H^+$ ,  $\gamma$  – коэффициент активности ионов водорода, [KOH] – концентрация титранта (щелочи),  $K_w$  – ионное произведение воды.

На основании основного уравнения кривых титрования суспензий оксидов (6), можно произвести расчет заряда поверхности ( $q_v$ ) (7):

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \gamma [KOH] \left( \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - q \right) - K_w = 0 \tag{6}$$

$$q_v = \left\{ \frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} c_{KOH} - \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+] \gamma} \right\} \cdot \frac{F}{mS} \tag{7}$$

где  $m$  – масса оксида,  $S$  – площадь поверхности оксида.

Выражение зависимости заряда поверхности оксида от концентрации ионов  $H^+$  имеет вид:

$$q = -N_s \frac{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \operatorname{sh} \left( \frac{qF}{K_{01}RT} + \ln \left( \frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{sh} \left( \frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left( \frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right)}{\frac{K_1^0}{K_3^0} \cdot C \cdot \operatorname{ch} \left( \frac{qF}{K_{01}RT} + \ln \left( \frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left( \frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + 0.5 \sqrt{\frac{K_1^0}{K_2^0}}} \quad (8)$$

Вычисление констант кислотно-основных равновесий (таблица 2) осуществлялось по уравнению (8) в среде MathCAD; величина потенциала ( $\varphi$ ) от pH описывается уравнением:

$$\varphi = \gamma \frac{2.303RT}{F} \ln \left( \frac{H^+}{H_0^+} \right) \quad (9)$$

**Таблица 2.** Значения рК кислотно-основных равновесий (1)–(4) из анализа кривых потенциометрического титрования оксидных суспензий.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,5	8,9	6,6	6,8	6,7
$\alpha\text{-}Fe_2O_3$	6,3	12,0	8,3	10,0	9,15

2. Методика определения констант равновесий (1)–(4) базируется на зависимости электрокинетического потенциала оксидных фаз железа от водородного показателя (Таблица 3).

**Таблица 3.** Значения основно-кислотных констант равновесий (1)–(4) из данных зависимости  $\zeta$ -потенциала от водородного показателя.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,4	9,0	6,2	7,0	6,6

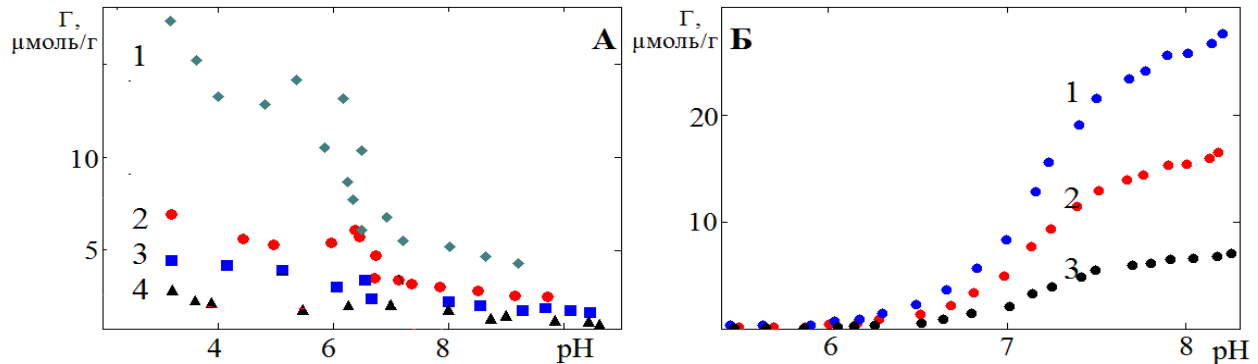
3. Методика нахождения констант равновесий (1) – (4) основана на изучении зависимости адсорбции катионов и анионов фонового электролита от величины водородного показателя (Таблица 4).

**Таблица 4.** Значения основно-кислотных констант равновесий (1) – (4) из данных зависимости адсорбции катионов и анионов фонового электролита от величины водородного показателя.

оксид железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{\text{тнз}} \pm 0,2$
$Fe_3O_4$	4,4	9,0	6,2	7,0	6,6

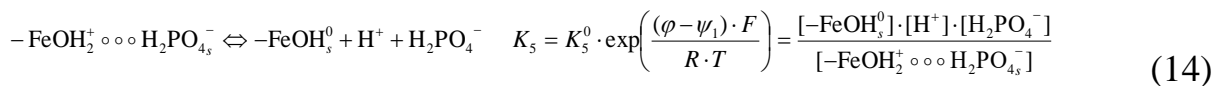
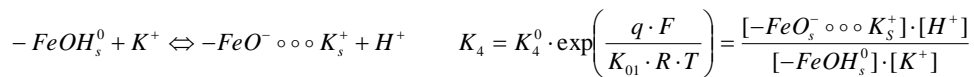
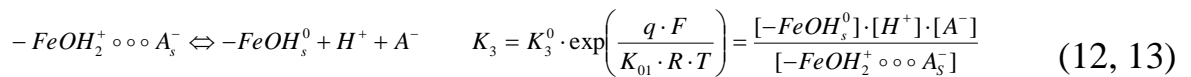
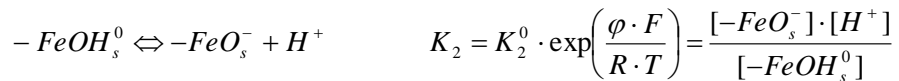
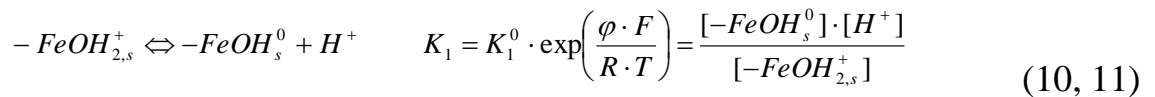
## Результаты по адсорбции железа(II) и фосфат-ионов на оксидных фазах железа

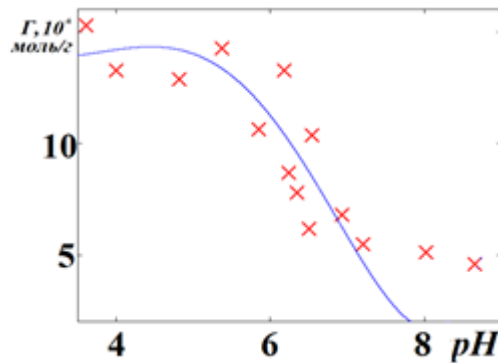
Экспериментальные данные по адсорбции ионов железа(II) и фосфат-ионов на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функция от рН, представлены на Рисунке 13.



**Рисунок 13.** Зависимость величины адсорбции фосфат-анионов (А) и катионов железа(II) (Б) на магнетите ( $\Gamma$ ,  $10^{-6}$  моль/г) от рН.

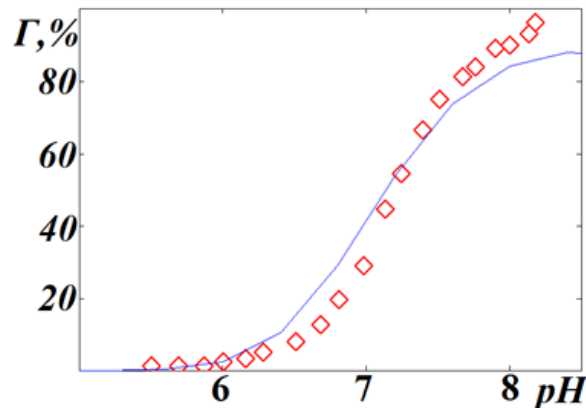
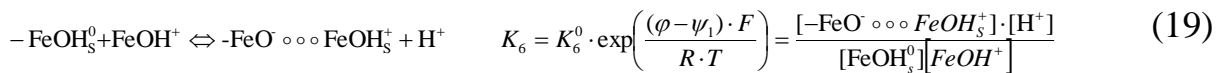
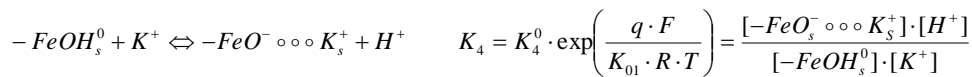
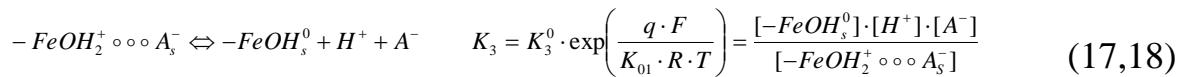
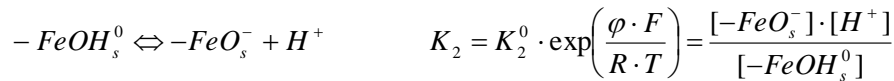
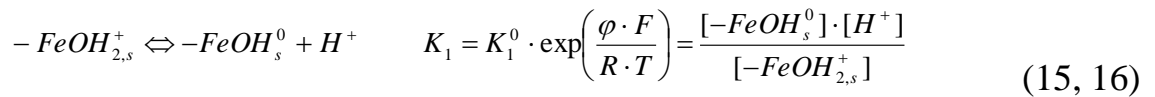
Проведено исследование и моделирование адсорбции фосфат-анионов и ионов железа(II) на поверхности магнетита. Моделирование адсорбционных данных фосфат-ионов ( $\Gamma$ , мкмоль/г) на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функции от рН в программе Mathcad, приведено на Рисунке 14. Это позволяет предложить следующие виды равновесий:





**Рисунок 14.** Зависимость величины адсорбции фосфат-ионов на магнетите ( $\Gamma$ ,  $10^{-6}$  моль/г) от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (10 – 14)).

Моделирование адсорбционных данных ионов железа(II) ( $\Gamma$ , мкмоль/г) на поверхности магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как функции pH в программе Mathcad приведено на Рисунке 15. Анализ полученных данных приводит к следующим ионным равновесиям:



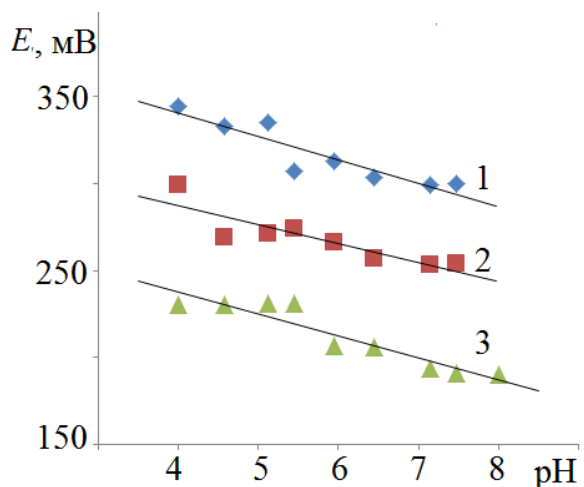
**Рисунок 15.** Зависимость доли адсорбированного железа(II) ( $\alpha$ ) на магнетите от pH (точки – эмпирические данные, линия – графическое решение на основании равновесий (15 – 19)).

На основании адсорбционных данных и их моделирования были выявлены следующие закономерности:

1. Адсорбированные ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$  располагаются во внутренней плоскости Гельмгольца (Рисунок 11);

2. Величина поверхностного потенциала магнетита  $\phi$  характеризуется практически линейной зависимостью от рН и в случае адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{FeOH}^+$  имеет меньшее значение, чем потенциал магнетита в фоновом растворе хлорида калия (Рисунок 16). Зависимости связаны с комплексообразованием железа(III) с ортофосфорной кислотой и её ионами и присутствием восстановленной формы – иона железа(II).

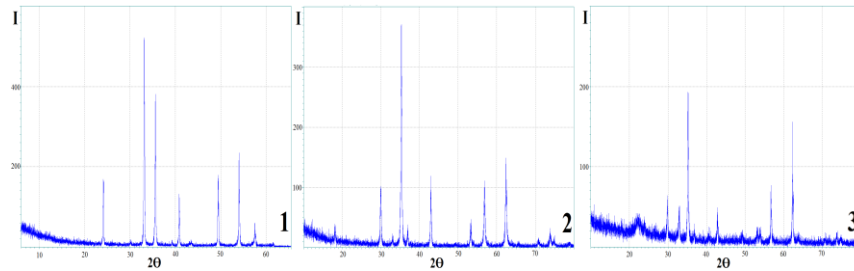
3. Величина адсорбции  $\text{FeOH}^+$  увеличивается с ростом рН; величина адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  уменьшается с ростом рН.



**Рисунок 16.** Зависимость величины потенциала магнетита ( $E$ ) от рН в фоновом растворе (1) и растворах, содержащих фосфат (2) и железа(II) (3) ионы с концентрацией, соответственно,  $5,82 \cdot 10^{-3}$  М и  $2,40 \cdot 10^{-4}$  М, относительно хлорсеребряного электрода.

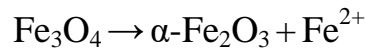
### Изменение стехиометрического состава магнетита при взаимодействии его с ортофосфорной кислотой

Данные, полученные методом РФА при исследовании состава оксидной фазы железа (магнетит) в процессе взаимодействия с ортофосфорной кислотой приведены на Рисунке 17. Из Рисунка 17 (3) видно, что в составе фазы магнетит появилась фаза гематит.



**Рисунок 17.** РФА гематита (1), магнетита (2) и магнетита, находившегося в ортофосфорной кислоте (~45 мин) при температуре ~313 К (3).

Следовательно, в результате взаимодействия магнетита с ортофосфорной кислотой происходит реакция:



### Влияние потенциала на катодное растворение магнетита в растворах, содержащих ортофосфорную кислоту

Вольтамперные кривые, полученные для магнетитового электрода в растворах ортофосфорной кислоты, показаны на Рисунке 18. Кривые имеют два максимума (I и II). Вблизи стационарного потенциала («катодная ветвь») на кривых наблюдается тафелев участок с параметрами  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lg j}\right)_{pH} \approx -120 \text{ мВ (а)}$ ;  $\left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right)_E \approx -1 \text{ (а)}$  и

$\left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right)_E \approx -2 \text{ (б)}$  при потенциалах, соответственно, 0,36 и 0,02 В.

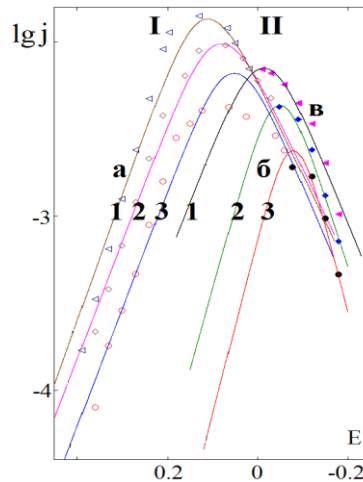
Для «анодных поляризационных кривых» найдены следующие зависимости (в):

$$\left(\frac{\partial E_{\max}}{\partial \lg j_{\max}}\right) \approx 120 \text{ мВ}, \quad \left(\frac{\partial \lg j}{\partial pH}\right) \approx 0, \quad \frac{\partial \lg j_{\max}}{\partial pH} \approx -1, \quad \frac{\partial \lg E_{\max}}{\partial pH} = -0,14 \text{ В}.$$

Зависимость  $j$  от  $E$  можно объяснить, если катодное восстановление и растворение магнетита рассматривать на основании теории электронно-протонного обмена, которая предусматривает сопряженный переход ионов водорода из раствора в оксидную фазу и ионов железа (II) из оксидной фазы в раствор; каждый максимум (I и II) описывается уравнением:

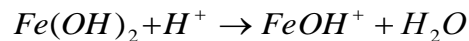
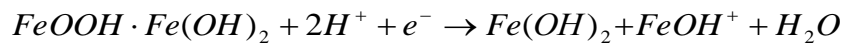
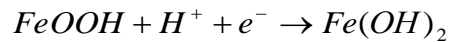
$$j = \frac{2j_{\max}}{\exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right)},$$

где  $j_{\max} = k[H_s^+] \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} E_{\max}^0\right)$

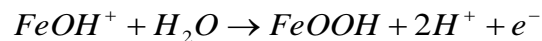


**Рисунок 18.** Поляризационные кривые для электрода, изготовленного из магнетита, в растворах ортофосфорной кислоты при различных концентрациях  $H_3PO_4$  (1 – 1,55 М; 2 – 1,00 М; 3 – 0,60 М).

Электрохимические и химические процессы, происходящие при катодной поляризации магнетита в растворе ортофосфорной кислоты, можно объяснить следующими процессами:



Анодный процесс при электрохимической поляризации магнетита можно описать уравнением:



**Природа комплексов железа(III) с ортофосфорной кислотой в высококонцентрированных растворах, исследованных методом УФ-видимой спектроскопии. Природа потенциалопределяющей реакции на границе магнетит/раствор электролита.**

Эмпирические результаты зависимости потенциала магнетитового электрода в смесях электролитов ( $CH_3COOH$  и  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ), ( $H_3PO_4$  и  $KH_2PO_4$ ), растворах  $H_3PO_4$  с добавками ионов  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  подтверждают, что существует корреляция между кинетическими и потенциометрическими зависимостями. Выявлено, что уменьшение величины потенциала приводит к возрастанию скорости растворения оксидных фаз железа (Таблица 5 и Таблица 6).

**Таблица 5.** Значения потенциала магнетитового электрода в смесях кислот и солей.

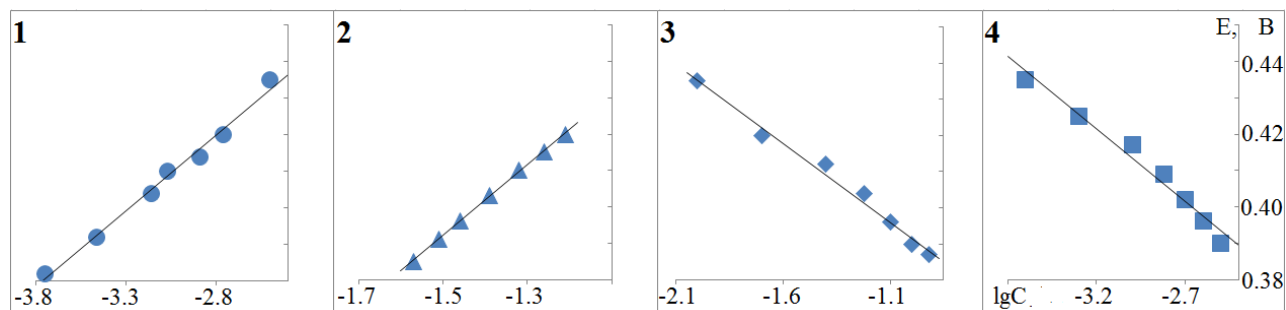
Концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_3\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	$E, \text{В}$
0,1 н. и 0,0 н.	0,483
0,1 н. и 0,15 н.	0,473
0,1 н. и 0,3 н.	0,464
0,075 н. и 0,75 н.	0,453
Концентрации $\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	–
0,1 н. и 0,15 н.	0,421
Концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4$ и соли $\text{KH}_2\text{PO}_4$ в смеси, соответственно	–
0,1 М и 0,0 М	0,414
0,1 М и 0,015 М	0,406
0,1 М и 0,030 М	0,393
0,1 М и 0,046 М	0,389
0,1 М и 0,062 М	0,381

**Таблица 6.** Значения потенциала магнетитового электрода (В) в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и с добавками Fe(II) и Fe(III).

Состав раствора, концентрация $\text{H}_3\text{PO}_4$ , моль/л	0,5	2,5	3,5	5,0
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,375	0,307	0,288	0,274
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(II), 0,004 моль/л	0,291	0,280	0,276	0,266
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(II), 0,002 моль/л	0,295	0,284	0,278	0,268
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(III), 0,0017 моль/л	0,404	0,324	0,303	0,285
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , добавка Fe(III), 0,017 моль/л	0,426	0,363	0,326	0,295

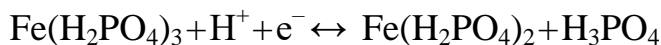
Потенциалопределяющая реакция в системе магнетитовый электрод/раствор ортофосфорной кислоты зависит от четырех параметров: концентраций катионов  $\text{H}^+$ , железа(II), железа(III) и ортофосфорной кислоты. Зависимости величины потенциала магнетитового электрода от логарифма концентраций перечисленных веществ приведены на Рисунке 19.

Как видно из представленных данных, с ростом концентрации ионов железа(III) и понижением рН происходит повышение потенциала; понижение потенциала происходит с ростом концентраций ортофосфорной кислоты и ионов железа(II) в растворе.

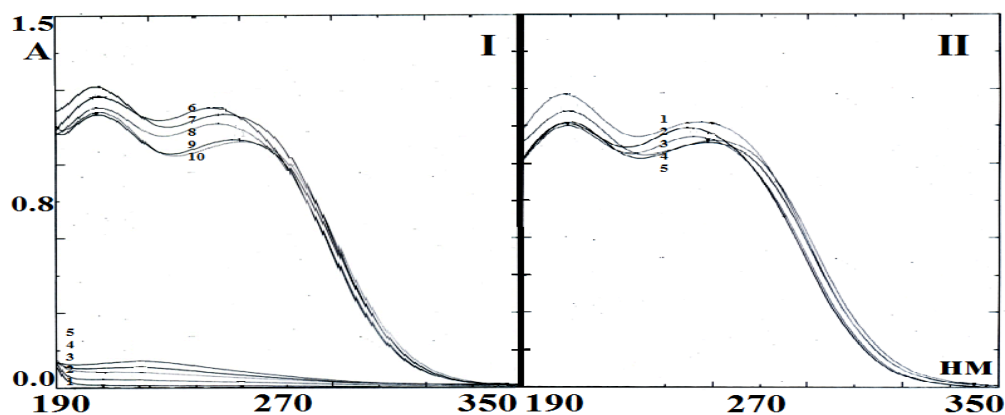


**Рисунок 19.** Зависимость величины потенциала магнетитового электрода ( $E$ , В) от логарифма концентраций ( $\lg C$ ;  $C$ , М): 1 – железа(III), 2 –  $H^+$ , 3 – ортофосфорной кислоты, 4 – железа(II).

На основании приведенных данных можно предположить, что потенциалопределяющей реакцией, в первом приближении, в системе магнетит/раствор ортофосфорной кислоты будет:



С ростом концентрации ортофосфорной кислоты в исследуемых растворах наблюдается увеличение мольной доли комплекса –  $[Fe(H_2PO_4)_3]$ , что подтверждается результатами УФ-видимой спектроскопии (Рисунок 20).



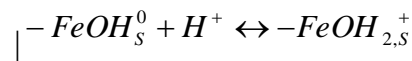
**Рисунок 20.** Электронные спектры поглощения растворов ортофосфорной кислоты (I) (1 – 1,23 М, 2 – 2,46 М, 3 – 3,69 М, 4 – 4,92 М, 5 – 6,15 М) и растворов ортофосфорной кислоты (6 – 6,15 М; 7 – 3,69 М; 8 – 4,92 М; 9 – 2,46 М; 10 – 1,23 М), содержащие ионы железа(III) (0,16 г/л), зарегистрированные относительно воды. Электронные спектры поглощения растворов ортофосфорной кислоты (II): 1 – 3,69 М; 2 – 6,15 М; 3 – 4,92 М; 4 – 1,23 М; 5 – 2,46 М, содержащие ионы железа(III) (0,16 г/л), зарегистрированные относительно растворов ортофосфорной кислоты тех же концентраций.

В водном растворе, содержащем ион железа(III) полоса переноса заряда смещается в длинноволновую область; далее наблюдается обратный сдвиг при дальнейшем повышении концентрации ортофосфорной кислоты в растворе. Данные изменения связаны с постепенным замещением молекул воды в ионе  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  дигидрофосфат-ионами.

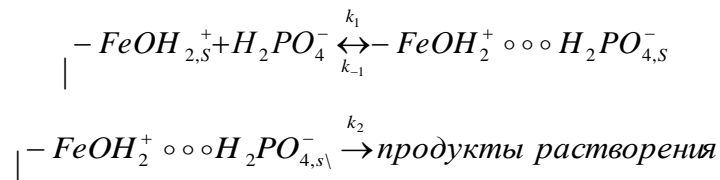
### Схема механизма растворения (гидр)оксидных фаз железа в ортофосфорной кислоте и математическая модель данного процесса

Совокупность полученных эмпирических данных, теоретических расчётов позволяет предложить следующую схему механизма растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте:

1. Гидратация и протонирование поверхности (ИК-спектроскопия, кислотнo-основное потенциометрическое титрование оксидных суспензий):



2. Образование поверхностных комплексов, разрыв связи –М-О-М- и переход в раствор комплексов (адсорбция дигидрофосфат-ионов, ИК-спектроскопия):



На основании предлагаемой схемы растворения предложена математическая модель процесса растворения:

$$W = k_2 \cdot \Theta_1$$

$$\frac{d\Theta_0}{dt} = k_{-1}\Theta_1 - k_1[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\Theta_0 \approx 0$$

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = k_1\Theta_0[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - (k_{-1} + k_2)\Theta_1 \approx 0$$

где

$$-\text{FeOH}_s^0 - \Theta_0$$

$$-\text{FeOH}_2^+ \circ \circ \circ \text{H}_2\text{PO}_{4,s}^- - \Theta_1$$

$$W = W^0 \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_2} \right) = W^0 [\text{H}^+]^{0.6} [\text{H}_3\text{PO}_4]^{1.6}$$

Эффект действия катионов железа(II), ортофосфорной кислоты и её анионов на кинетику растворения и рост скорости растворения в растворах, в которых находится ортофосфорная кислота связано с уменьшением потенциала на границе оксидная фаза железа/раствор и «восстановлением» поверхности оксида. В результате этого прочность связи поверхностных комплексов уменьшается, что и стимулирует процесс растворения (гидр)оксидов железа.

Системный анализ влияния разных параметров на скорость растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах ортофосфорной кислоты позволяет сказать, что данную зависимость можно отразить в виде следующего уравнения:

$$W = W^0 \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left( \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-] + K_2} \right) \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_3} \right) \left( \frac{1}{[Fe^{3+}] + K_4} \right) \exp\left(-\frac{E_{ак}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta_+)(z_+)F}{RT} E\right)$$

## Выводы

1. Основываясь на анализе влияния разных эмпирических факторов\* на кинетические закономерности процессов растворения (гидр)оксидных фаз железа в растворах ортофосфорной кислоты, определена природа лимитирующей стадии процесса растворения (гидр)оксидов железа в ортофосфорной кислоте, заключающаяся в переходе образовавшихся поверхностных фосфатных комплексов на (гидр)оксидных фазах железа в раствор.
2. Эмпирически показано, что стимулирующая роль ортофосфорной кислоты, её анионов и катионов железа(II) состоит в смещении значения потенциала на границе оксид/электролит в сторону катодного максимума восстановительного растворения.

\*стехиометрия оксидов железа, природа кислот, рН, концентрации ортофосфорной кислоты, железа(II), железа(III) и дигидрофосфат-ионов, потенциал на границе оксид железа/раствор и температура.

## Список литературы

1. И.Г. Горичев и Н.А. Киприянов, Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах, *Успехи химии*, 1984, **53**, № 11, 1790–1826. doi: [10.1070/rc1984v053n11abeh003139](https://doi.org/10.1070/rc1984v053n11abeh003139)
2. M.A. Blesa, P.J. Morando and A.E. Regazzoni, Chemical dissolution of metal oxides, Boca Raton: CRC Press, Florida 1994, 310 p.
3. A. Fedorockova and P. Raschman, A. Kinetics of chemical dissolution of oxides: Comparison of theory and experiment, *Chem. Listy*, 2006, **100**, 337–347.
4. И.Г. Горичев, А.М. Кутепов, А.И. Горичев, А.Д. Изотов и Б.Е. Зайцев, Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах, М.: Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 1999, 120 с.

5. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley, 2003, p. 664.
6. И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, А.М. Кутепов, Б.Е. Зайцев, В.В. Батраков и О.Н. Плахотная, Кинетика и механизмы растворения оксидно-медных фаз в растворах электролитов, М.: Изд-во РУДН, 2002, 210 с.
7. И.Г. Горичев, Кинетика и механизмы растворения оксидов 3d-металлов в кислых средах, Докт. дисс., 2000, 460 с.
8. З. Марченко, Фотометрическое определение элементов, М.: Мир, 2007, 501 с.
9. И.Г. Горичев, Т.К. Атанасян и П.И. Мирзоян, Расчет констант кислотно-основных свойств наночастиц оксидных суспензий с помощью программ Mathcad, М.: Прометей, 2016, 56 с.
10. О.В. Иванова, Б.А. Хоришко, Н.Ф. Кизим, В.А. Немов, Т.Б. Кабанова и К.А. Ерёмин, Катодное поведение магнетита в кислых средах, *Успехи в химии и химической технологии*, 2016, **30**, № 3 (172), 49–52.
11. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and E.N. Yurasova, A study of the  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$  system by cyclic voltammetry, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 2, 411–421. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18)
12. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Cyclic voltammetric study of the  $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-Fe(III)}$  system, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 538–549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9)
13. Л.Н. Филатова, А.Г. Вендило и Р.А. Санду, Исследование химических форм железа (III) в растворах ортофосфорной кислоты методом электронной адсорбционной спектроскопии, *Журнал неорганической химии*, 2012, **57**, № 9, 1355–1358.
14. И.Е. Продан, Л.С. Ещенко и В.В. Печковский, Роль комплексообразования в процессе кристаллизации фосфатов железа, *Журнал неорганической химии*, 1990, Т. **35**, № 4, 843–848.
15. М. Браун, Д. Доллимор и А. Галвей, Реакции твердых тел, М.: Мир. 1983, 360 с.

## The role of iron(II), iron(III) ions, and orthophosphoric acid in the kinetic processes of dissolution of iron oxides in acid environments

A.V. Kuzin,<sup>1,2</sup> V.V. Kuznetsov,<sup>2</sup> A.V. Lobanov,<sup>1</sup> E.A. Eliseeva,<sup>2</sup>  
S.L. Berezina,<sup>2</sup> and A.S. Samadov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan*

\*E.mail: [av.kuzin@mpgu.su](mailto:av.kuzin@mpgu.su)

### ABSTRACT

The nature of the limiting stage of the dissolution of (hydr) iron oxides in orthophosphoric acid, which is the transition of the formed surface phosphate complexes on (hydr) iron oxide phases into solution, has been determined; the relationship between the adsorption, kinetic, and electrochemical patterns of the dissolution of (hydr) iron oxide phases has been established. A description of the adsorption phenomena based on the acid-base properties of (hydr) iron oxide phases has been proposed. The processes of complexation of iron(III) cations in highly concentrated solutions of orthophosphoric acid have been studied. It has been established how it affects the kinetics of dissolution (hydr)iron oxides stoichiometry of iron-containing oxides, the nature of the acid, hydrogen index, concentration of orthophosphoric acid, additives of iron(II) and (III) cations, potential at the boundary (hydr)iron oxide/solution and temperature.

**Keywords:** magnetite, hematite, dissolution, orthophosphoric acid, potential, complexation, iron(II) and iron(III) ions.