

- учных работников и инженеров. -М.: Наука, 1968.
- Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. -London: Acad. Press., 1992.
 - Bogillo V.I. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Eds. A. Dabrowski, V.A. Tertykh. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 135—184. -Ch. 1.7.

- Puziy A.M., Volcov V.V., Poznayeva O.I. et al. // Langmuir. -1997. -13. -P. 1303—1306.
- Kuo S.L., Hines A.L., Dural N.H. // Separation. Sci. Technol. -1991. -26. -P. 1077—1091.
- Богилло В.И., Чуйко А.А. // Докл. НАН Украины. Сер. Б. -1993. -№ 4. -С. 121—125.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 31.08.2004

УДК 54-165:538.22

Е.В. Зиновик, М.А. Зиновик

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Исследованы кристаллохимические превращения до полного восстановления водородом твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ составов с $x = 0.2, 0.5, 0.8$ и выведены общие уравнения, позволяющие описывать эти процессы во всем интервале концентраций ($0 \leq x \leq 1$). Внесены принципиальные уточнения в характер процессов, представленных в литературе. Получены концентрационные зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} на низкокислородной границе гомогенности твердых растворов со структурой шпинели в пределах всей области их существования. Для растворов $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x2}$, $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x1-x2}$, имеющих более важное прикладное значение, кроме того, изучены зависимости $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ и получено уравнение связи P_{O_2} с составом и температурой $\lg P_{\text{O}_2} \cdot [\text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$, позволяющее проводить синтез однофазных растворов по программе.

Исследование процессов восстановления многокомпонентных оксидных твердых растворов представляет большой интерес для черной и цветной металлургии. Это связано с проблемой комплексной переработки полиминерального сырья путем селективного извлечения из него металлов. Кроме того, такие исследования позволяют получить информацию об условиях образования и разложения растворов, необходимую для синтеза новых материалов. В настоящей работе объектом изучения выбраны твердые растворы $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые используются при изготовлении элементов для радиоэлектронной техники и являются удобной моделью исследования процессов восстановления [1—4]. Последнее вызвано присутствием металлов с переменной валентностью, обуславливающих сложные окислительно-восстановительные и структурные превращения. Имеющиеся в литературе сведения по их изучению [5] недостаточны и ненадежны.

Так, процессы восстановления изучались только на начальных стадиях. Некоторые полученные данные противоречат законам термодинамики. Отсутствуют уравнения, описывающие процессы восстановления растворов всех составов до конечной стадии, а также данные по условиям синтеза

и охлаждения однофазных растворов. Восполнение этого пробела — цель настоящей работы.

Образцы готовили способом порошковой металлургии. Технология их и методы исследования описаны нами в работах [6, 7].

На рис. 1 представлены зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} и параметров кристаллических решеток α шпинельной и закисной фаз от степени восстановления η шпинельных твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.8, 0.5$ и 0.2) при 1273 К. За 100 % восстановления принято полное удаление кислорода из раствора.

Фазовые переходы и катионные превращения в фазах вызывают изменения характера зависимостей $P_{\text{O}_2}(\eta)$ и $\alpha(\eta)$. Поэтому процесс восстановления растворов можно разбить на шесть этапов.

Первый этап характеризуется снижением P_{O_2} и ростом α шпинельной фазы (рис. 1). При этом, по данным рентгенофазового анализа, появляется ромбоэдрическая фаза CuFeO_2 , которая сосуществует со шпинельной фазой. Данные работ [8, 9] позволяют заключить, что указанные изменения являются следствием восстановления CuFe_2O_4 и обогащения твердого раствора ферритом $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, имеющим большее значение α и меньшее — P_{O_2} .

© Е.В. Зиновик, М.А. Зиновик, 2006

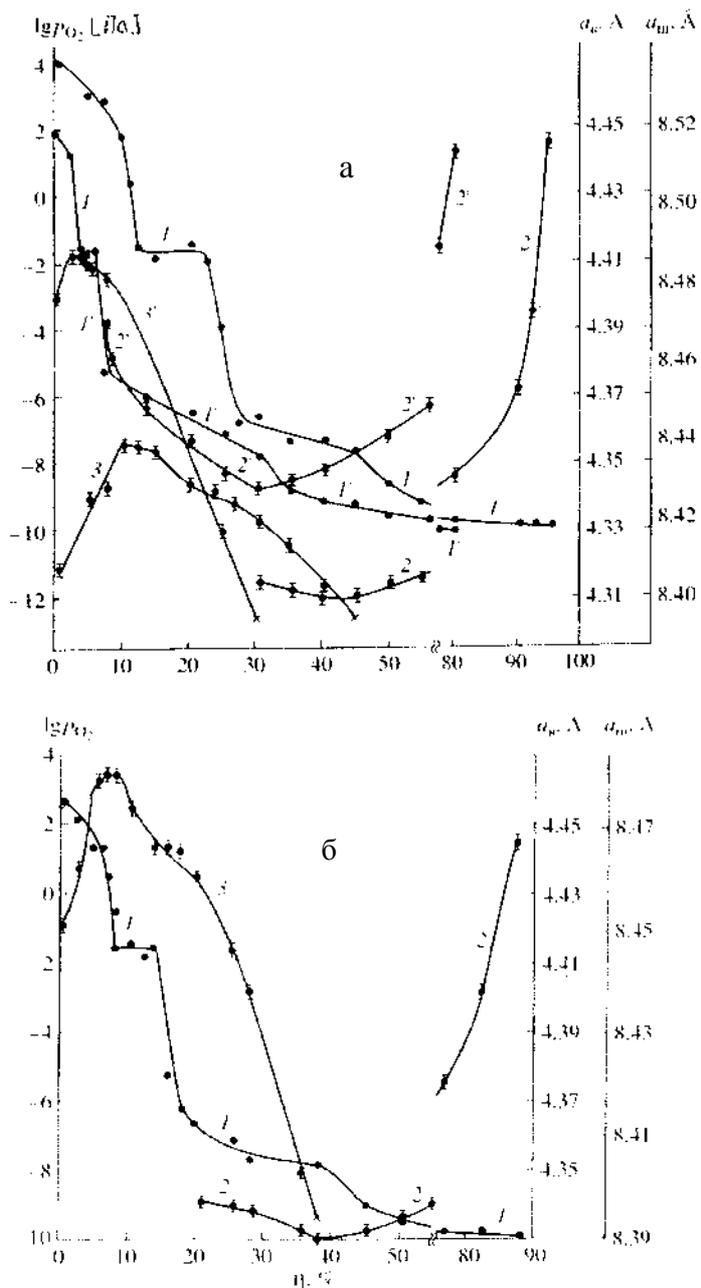
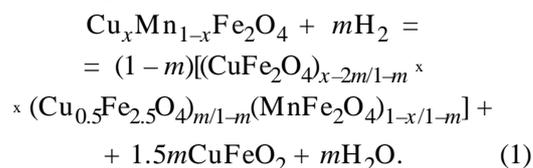


Рис. 1. Изменение равновесного давления кислорода (I, I'), параметров кристаллических решеток закисной ($2, 2'$) и шпинельной ($3, 3'$) фаз при восстановлении (1273 К) твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x=0.8; 0.2$ (а) и $x=0.5$ (б) (x — данные [8]).

С учетом изложенного кристаллохимические превращения на этом этапе восстановления рас-

творов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) можно выразить уравнением:



Конец этапа наступает при полном восстановлении CuFe_2O_4 , то есть завершении перехода Cu^{2+} в Cu^+ . Из уравнения (1) следует, что для составов с $x=1, 0.8, 0.5$ и 0.2 это произойдет соответственно при $m=0.5, 0.4, 0.25$ и 0.1 , которым отвечают $\eta=12.5, 10, 6.25$ и 2.5% ($m=\eta/25$) и составы шпинельной фазы, обозначенные на рис. 2 точками Б — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, Б₁ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{2/3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1/3}$, Б₂ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{1/3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2/3}$ и Б₃ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.11}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.89}$. Изменения состава шпинельной фазы, а также зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава при восстановлении растворов показаны на рис. 2 соответственно линиями А–Б, А₁–Б₁, А₂–Б₂, А₃–Б₃ и А'–Б', А'₁–Б'₁, А'₂–Б'₂, А'₃–Б'₃, проходящими внутри треугольника твердых растворов $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{C_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{C_2}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-C_1-C_2}$. Для $x=0$ линии нанесены по данным работы [8]. Согласно [10] концентрационная зависимость параметра решетки этих растворов подчиняется правилу аддитивности и описывается уравнением:

$$\begin{aligned} a(\text{Å}) = 8.389 \cdot C_1 + 8.414 \cdot C_2 + \\ + 8.511 \cdot (1 - C_1 - C_2), \end{aligned} \quad (2)$$

где $C_1, C_2, (1-C_1-C_2)$ — концентрации $\text{CuFe}_2\text{O}_4, \text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4, \text{MnFe}_2\text{O}_4$ соответственно.

Рассчитанные по уравнению (2) концентрационные зависимости параметра решетки в сечениях А₁–Б₁, А₂–Б₂ и А₃–Б₃ в пределах точности измерений согласуются с экспериментальными*, что подтверждает предложенный механизм кристаллохимических превращений по уравнению (1).

На втором этапе фазовый состав остается прежним. Однако зависимости $\alpha(\eta), P_{\text{O}_2}(\eta)$ и P_{O_2} от состава резко изменяются по причине качественного изменения шпинельной фазы при переходе от первого этапа ко второму: магне-

* Поскольку $m = \eta/25$ и состав согласно (1) для заданного значения x зависит от m , то легко перейти от концентрационной зависимости α к зависимости $\alpha(\eta)$, представленной на рис. 1, и обратно.

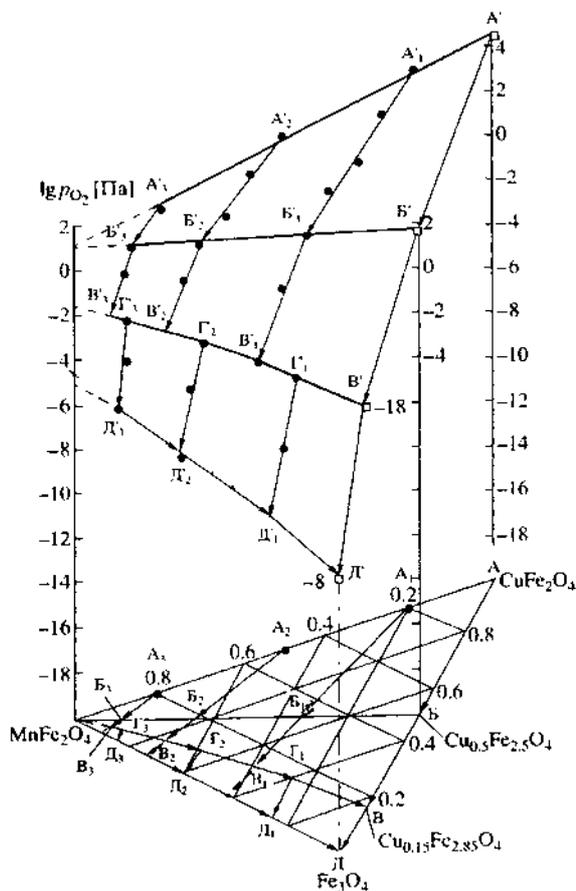
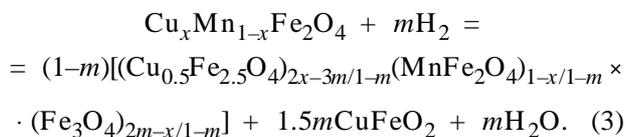


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при восстановлении твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К (П — данные [8]).

тит Fe_3O_4 сменил CuFe_2O_4 (вместо Cu^{2+} появились Fe^{2+}). Состав шпинельной фазы изменяется на этом этапе в пределах концентрационного треугольника растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{C_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{C_3}$ $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-C_2-C_3}$; содержание $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ уменьшается, а Fe_3O_4 и фазы CuFeO_2 увеличивается в соответствии с уравнением:



Конец этапа характеризуется остановкой снижения P_{O_2} (рис. 1). Для растворов с $x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$ этап заканчивается при $\eta = 15.7, 12.2, 7.6, 3\%$ соответственно. Согласно уравнению (3) это

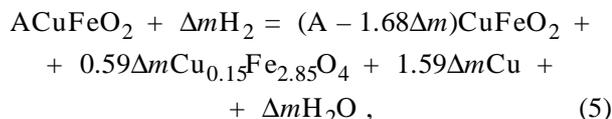
отвечает составам: $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ (В); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.276}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.389}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.335}$ (В₁); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.126}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.719}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.155}$ (В₂); $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.045}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.91}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.045}$ (В₃) (рис. 2).

Такой механизм кристаллохимических превращений на втором этапе подтверждается согласием в пределах погрешности эксперимента зависимостей $a(\eta)$, представленных на рис. 1, и рассчитанных с учетом (3) и уравнения [10]:

$$a(\text{\AA}) = 8.414C_2 + 8.395C_3 + 8.511(1-C_2-C_3), \quad (4)$$

здесь C_2, C_3 — концентрации $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$.

На третьем этапе восстанавливается фаза постоянного состава CuFeO_2 до меди и шпинельной фазы состава $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ [11] по уравнению:



где A — количество фазы CuFeO_2 в конце второго этапа, определяемое по уравнению (3).

Конец третьего этапа наступает при полном восстановлении CuFeO_2 , то есть $A - 1.68\Delta m = 0$. Откуда $\Delta m = A/1.68$. Учитывая, что $\Delta\eta = 25\Delta m$, этап заканчивается при $\eta = \eta_2 + 25\Delta m$. Здесь η_2 соответствует концу второго этапа. Поскольку P_{O_2} постоянно, изменение шпинельной фазы при восстановлении может происходить только по линии составов с одинаковым P_{O_2} (изобаре), равным P_{O_2} для CuFeO_2 и $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$, то есть $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] = -1.7$ (среднее из данных [12] и рис. 1). На рис. 2 эта линия обозначена буквами В–В₃. На ней располагаются твердые растворы В, В₁, В₂, В₃, отвечающие началу этапа. В них при восстановлении CuFeO_2 растворяется $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ и их составы изменяются по изобаре в интервалах В₁–Г₁ ($x=0.8$), В₂–Г₂ ($x=0.5$), В₃–Г₃ ($x=0.2$)*.

Так, для состава с $x=0.5$ из уравнения (3) в конце второго этапа количество CuFeO_2 составляет 0.456 моль. Полное восстановление этой фазы по уравнению (5) дает $0.16\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$. Растворение последней в шпинели состава В₂ формирует в конце третьего этапа ($\Delta m = 0.271$; $\eta_2 = 7.6\%$; $\eta = 14.3\%$) шпинельную фазу состава Г₂ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.159}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.584}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.257}$. Для растворов с $x = 0.8$ и 0.2 конец этапа наступает при $\eta = 23$ и 5.75% соответственно. Им отвечают составы в точке Г₁ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.284}$

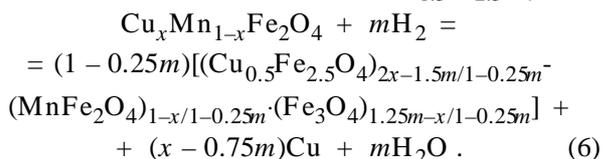
* Для $x=1$ состав шпинельной фазы сохраняется постоянным (В — $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$), но увеличивается ее количество.

(MnFe_2O_4)_{0.260}(Fe_3O_4)_{0.456} и Γ_3 — ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$)_{0.062} — (MnFe_2O_4)_{0.849}(Fe_3O_4)_{0.089} (рис. 2).

Параметр кристаллической решетки на этом этапе уменьшается (рис. 1) вследствие снижения содержания в шпинельной фазе компонента с наибольшим значением α - MnFe_2O_4 . Рассчитанные значения α на этапе хорошо согласуются с экспериментальными.

Следует отметить, что восстановление CuFeO_2 до Cu и Fe_3O_4 , предполагаемое в работе [5], термодинамически невозможно, так как фазе CuFeO_2 при 273 К соответствует $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] = -(1.6-1.8)$ (рис. 1 и [12]), а $\text{Fe}_3\text{O}_4 = -7.8$ (рис. 2 и [7, 13]). Кроме того, согласно [5] на начало восстановления CuFeO_2 при одном и том же P_{O_2} в равновесии находятся твердые растворы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_z$ (MnFe_2O_4)_{1-z}, для которых z изменяется от 0.11 до 0.67. В действительности же им соответствуют разные P_{O_2} , отличающиеся от P_{O_2} CuFeO_2 на 2—3 порядка (см. рис. 2, линии $\text{B}'\text{-B}'_3$ и $\text{B}'\text{-B}'_3$). В процессе восстановления CuFeO_2 эти растворы, если следовать [5], обогащаются Fe_3O_4 для которых P_{O_2} еще ниже. А это ведет к дальнейшему сильному изменению равновесного P_{O_2} (рис. 2), что противоречит термодинамике восстановления фазы постоянного состава ($P_{\text{O}_2} = \text{const}$).

Четвертый этап характеризуется сосуществованием меди и шпинельной фазы, а также снижением P_{O_2} и α (рис. 1) вследствие восстановления оставшегося в растворе $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$:

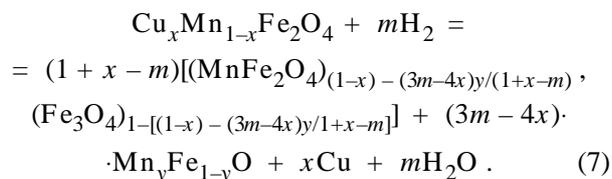


Составы шпинельных фаз изменяются по линиям B-D , $\Gamma_1\text{-D}_1$, $\Gamma_2\text{-D}_2$, $\Gamma_3\text{-D}_3$, а $\lg P_{\text{O}_2}$ — по линиям $\text{B}'\text{-D}'$, $\Gamma_1'\text{-D}'_1$, $\Gamma_2'\text{-D}'_2$, $\Gamma_3'\text{-D}'_3$ соответственно для растворов с $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ (рис. 2). Этап заканчивается полным восстановлением $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Из уравнения (6) следует, что это происходит при $\eta = 33.3\%$ для $x=1.0$; 26.7% ($x=0.8$); 16.7% ($x=0.5$); 6.7% ($x=0.2$), которым отвечают составы: $\text{D} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{D}_1 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.273}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.727}$; $\text{D}_2 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$; $\text{D}_3 - (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.857}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.143}$.

Рассчитанные с учетом уравнений (4) и (5) значения α в пределах точности измерений согласуются с экспериментальными.

На пятом этапе в равновесии находятся: медь, шпинельная и вюститная фазы переменного состава. По мере восстановления закономерно сни-

жаются P_{O_2} и параметры кристаллических решеток шпинельной α и вюститной $\alpha_{\text{в}}$ фаз, что свидетельствует об уменьшении концентрации соответственно MnFe_2O_4 и MnO , имеющих более высокие значения этих параметров, чем Fe_3O_4 и FeO . Причем по мере приближения к концу этапа количество шпинельной фазы уменьшается, а значения P_{O_2} и α приближаются к таковым для Fe_3O_4 . В конце этапа шпинельная фаза исчезает, а вюститная находится в максимальном количестве. Кристаллохимические превращения при восстановлении растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ всех составов описываются уравнением:



Конец этапа наступает при $1+x-m=0$, то есть когда $m=1+x$. Для растворов с $x=1$ это происходит при $m=2$ ($\eta=50\%$), с $x=0.8$ при $m=1.8$ ($\eta=45\%$), с $x=0.5$ при $m=1.5$ ($\eta=37.5\%$), с $x=0.2$ при $m=1.2$ ($\eta=30\%$) и с $x=0$ при $m=1$ ($\eta=25\%$).

Из уравнения (7) видно, что состав шпинельной фазы зависит от состава вюститной фазы $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$. Последний можно найти по параметру решетки $\alpha_{\text{в}}$ (рис. 1) и зависимости $\alpha_{\text{в}}(y)$, представленной на рис. 3, которая описывается уравнением:

$$\alpha_{\text{в}} = 4.3 + 0.143y. \quad (8)$$

Получая из рис. 1 значение $\alpha_{\text{в}}$ при некотором η (в пределах этапа), из уравнения (8) находят y , то есть состав вюститной фазы. Затем подста-

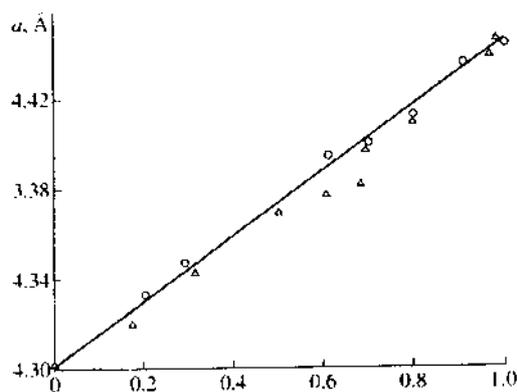


Рис. 3. Изменение параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$, находящихся в равновесии со шпинельной фазой при 1273 К. Δ — данные работы [13].

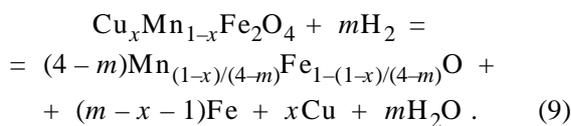
Т а б л и ц а 1

Состав и параметр решетки шпинельной фазы и состав вюститной фазы при восстановлении твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на пятом этапе ($\eta=16.7\text{--}37.5\%$)

Значение η , %	Состав вюститной фазы	Состав шпинельной фазы	Экспериментальный α_3 и рассчитанный по уравнению (4) α_3/α_p , Å
16.7	—	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$	$\alpha_3=8.463/\alpha_p=8.465$
20.0	$\text{Mn}_{0.289}\text{Fe}_{0.711}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.549}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.451}$	8.460/ 8.459
27.5	$\text{Mn}_{0.266}\text{Fe}_{0.734}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.388}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.612}$	8.438/ 8.436
35.0	$\text{Mn}_{0.224}\text{Fe}_{0.776}\text{O}$	$(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.08}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.92}$	8.403/ 8.405
37.5	$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}$	—	—

новкой значения y в (7) определяют состав шпинельной фазы, соответствующий заданному η . Сравнение экспериментального значения параметра решетки (рис. 1) с рассчитанным по уравнению (4) позволяет заключить о правильности такого подхода. Полученные таким путем данные для раствора с $x=0.5$ представлены в табл. 1. Они подтверждают справедливость подхода и реальность процессов, описываемых уравнением (7)*.

Шестой этап характеризуется равновесием вюститной фазы переменного состава с медью и железом, снижением P_{O_2} и ростом α_B . Изменение P_{O_2} и α вызвано уменьшением в растворе вюстита FeO , имеющего более высокое, чем MnO , равновесное давление кислорода и меньший параметр решетки. На этом этапе из раствора $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ восстанавливаются FeO до железа по уравнению**:



Это уравнение подтверждается, в частности, согласием экспериментальных значений α_B (рис. 1) с рассчитанными по уравнению (8) для вюститного твердого раствора составов, получаемых из (9) для выбранных значений η .

Конец этапа характеризуется полным восстановлением FeO до Fe , то есть при $(m-x-1)=2$. Для раствора с $x=1$ это произойдет при $m=4$ ($\eta=$

$=100\%$); с $x=0.8$ при $m=3.8$ ($\eta=95\%$); с $x=0.5$ при $m=3.5$ ($\eta=87.5\%$); с $x=0.2$ при $m=3.2$ ($\eta=80\%$); с $x=0$ при $m=3$ ($\eta=75\%$). Оксид марганца MnO водородом не восстанавливается, поэтому за пределами шестого этапа в равновесии сосуществует $\text{MnO} + \text{Fe} + \text{Cu}$. Для растворов с $x=1$ отсутствует MnO , а с $x=0$ — Cu , что также вытекает из уравнения (9).

Таким образом, предложенные уравнения позволяют количественно описать кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении как медного и марганцевого ферритов, так и их твердых растворов.

Из рис. 2 следует, что для получения однофазных твердых растворов в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$ (необходимых, в частности, при изготовлении элементов радиоэлектронной техники) требуется знание зависимости P_{O_2} от тем-

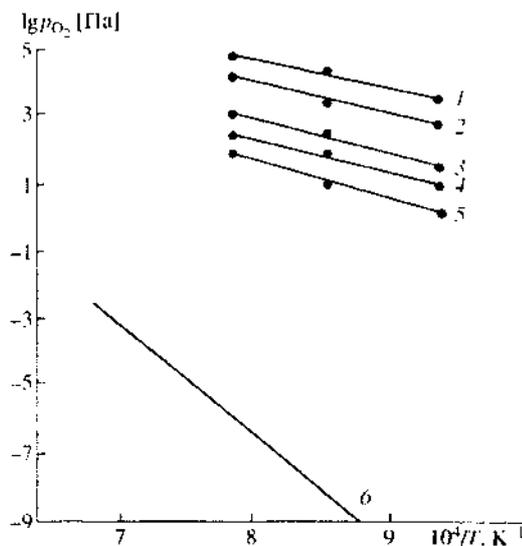


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ над твердыми растворами, находящимися в равновесии с CuFe_2O_4 (1—5) (данные авторов) и с $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ (6) [13], составов: 1 — CuFe_2O_4 ; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 — $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{0.3}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$; 5 — $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 6 — MnFe_2O_4 .

* Такое же согласие α наблюдается и для растворов остальных составов. ** Как и в остальных уравнениях, здесь не учитывается кислородная нестехиометрия оксидов, ибо она относительно невелика и не может повлиять на характер кристаллохимических превращений, описываемых нами.

Т а б л и ц а 2

Зависимость ΔH_0 от состава ($-\Delta \bar{H}_0$ ср = 98.4 ± 8.4)

Состав	$-\Delta \bar{H}_0$, кДж/г·ат
CuFe_2O_4	90.0
$\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	97.1
$\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	104.7
$(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{0.3}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.3}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.4}$	104.3
$\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	106.3
MnFe_2O_4	308.2

пературы для растворов каждого состава. Для растворов некоторых составов в системе $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$ (А), имеющей важное практическое значение [3, 14], такие зависимости для низкокислородной границы гомогенности представлены на рис. 4. Получим общее выражение зависимости $P_{\text{O}_2}(T)$, пригодное для раствора любого состава этой системы.

Из данных рис. 4 по известной формуле

$$\begin{aligned} \Delta H_0 \text{ (кДж/г·ат)} &= \\ &= 19.154 \cdot 10^{-3} \partial \lg^{1/2} P_{\text{O}_2} / \partial (1/T) \end{aligned} \quad (10)$$

были вычислены значения парциальной энтальпии растворения кислорода (табл. 2). Видно, что для медьсодержащих растворов системы А ($x_1 \leq 0.2$) $\Delta \bar{H}_0$ изменяется мало. Поэтому зависимость $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ можно выразить через среднее значение $\Delta \bar{H}_0$, равное 98.4 кДж/г·ат:

$$\lg P_{\text{O}_2} = A - 10280/T, \quad (11)$$

А — значение $\lg P_{\text{O}_2}$ при некоторой температуре. Оно зависит от состава.

Из рис. 4 следует, что при содержании в растворе системы А $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \leq 0.2$ зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава близка к линейной и при 1273 К выражается уравнением:

$$\begin{aligned} \lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.3 &= x_1 + 1.9x_2 + \\ &+ 4.7(1 - x_1 - x_2). \end{aligned} \quad (12)$$

Подстановкой этого выражения $\lg P_{\text{O}_2}$ в (11) находится А:

$$A = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2. \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (13) получается зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава и температуры растворов А при $x_1 \leq 0.2$:

$$\begin{aligned} \lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 &= 12.8 - 3.7x_1 - \\ &- 2.8x_2 - 10280/T. \end{aligned} \quad (14)$$

Установленная закономерность (14) имеет важное теоретическое и прикладное значение, так как позволяет простым расчетом находить в широком концентрационном и температурном интервалах равновесное давление кислорода для твердых растворов $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$ на низкокислородной границе области гомогенности, а следовательно, проводить синтез однофазных растворов по заданной программе.

РЕЗЮМЕ. Досліджені кристалохімічні перетворення до повного відновлення воднем твердих розчинів $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ складів з $x = 0.2, 0.5, 0.8$ і виведені загальні рівняння, що дозволяють описати ці процеси в усьому інтервалі концентрацій ($0 \leq x \leq 1$). Внесені принципові уточнення в характер процесів, приведених в літературі. Одержані залежності рівноважного тиску кисню та P_{O_2} на низькокисневій межі гомогенності твердих розчинів із структурою шпінелі в межах всієї області їх існування. Для розчинів $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$, що мають більш важливе прикладне значення, крім того, вивчені залежності $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ і одержаного рівняння зв'язку P_{O_2} із складом і температурою $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$, що дозволяє проводити синтез однофазних розчинів по програмі.

SUMMARY. Crystalchemical conversion of solid solutions $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ of compositions with $x = 0.2, 0.5, 0.8$ to complete hydrogen reduction are studied and general equations allowing to describe these processes in all concentration interval ($0 \leq x \leq 1$) are deduced. The fundamental refinements are introduced in the character of the processes given in literature. Dependence of oxygen equilibrium pressure P_{O_2} on low oxygen dividing line of solid solutions homogeneity with spinel structure within the limits of all their existence area. Furthermore, the dependences $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ for solution $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$, being of more practical significance are studied and the equation of connection P_{O_2} with composition and temperature $\lg[P_{\text{O}_2} \cdot \text{Па}^{-1}] \pm 0.4 = 12.8 - 3.7x_1 - 2.8x_2 - 10280/T$ is obtained, allowing to conduct single phase solution synthesis under the program.

1. Jahn H.A., Teller E. // Proc. Roy. Soc., London. -1937. -A161. -С. 220.
2. Зиновик М.А. // Электронная техника. Сер. материалы. -1974. -Вып. 3. -С. 16—22.
3. А.с. 427.401, СССР // Бюл. изобрет. -1974. -№ 17.
4. Чуфаров Г.И., Мень А.М., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
5. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганической химии. -1970. -15, № 10. -С. 2633—2636.
6. Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. -1969. -187, № 6. -С. 1304—1307.
7. Зиновик М.А., Залазинский А.Г., Дубровина И.Н.

- и др. // Журн. физ. химии. -1984. -**58**, № 8. -С. 1930—1933.
8. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1970. -№ 5. -С. 22—24.
 9. Сапожников Э.Я., Довидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганической химии. -1981. -**26**, № 7. -С. 1751—1754.
 10. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН. СССР. -1970. -**195**, № 5. -С. 1155—1157.
 11. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1970. -**6**, № 1. -С. 162, 163.
 12. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Журн. физ. химии. -1969. -**43**, № 6. -С. 1636, 1637.
 13. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. -Л.: Химия, 1967.
 14. Зиновик М.А. // Порошковая металлургия. -1976. -№ 3. -С. 69—72.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 28.01.2005

УДК 547.821

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИНА И ЕГО МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ С ИОДОМ

В интервале температур 20—96 °С в разных агрегатных состояниях изучены удельная электропроводность и диэлектрическая проницаемость эквимольных безводных и гидратированных комплексов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с иодом. Показано, что твердые комплексы обладают смешанной ионной и электронной электропроводностью. Установлены два механизма термической генерации электроннодырочных пар. Данные по электропроводности отражали фазовые переходы при нагревании веществ и десорбцию из них газов при наложении на образцы переменного электрического поля.

Электрические свойства соединений связаны со многими особенностями их поведения в биологических системах [1]. В предыдущей работе [2] нами исследованы в кристаллическом состоянии удельная электропроводность (κ) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) активных росторегуляторов — комплексов N-окисленных пиридина и метилпиридинов с иодом. Для более полной характеристики свойств комплексов и последующего раскрытия механизма их действия на растения желательным было получить аналогичную информацию для комплексов иода с теми же неокисленными соединениями, что и было осуществлено в настоящей работе.

Методики измерений и способы получения различных кристаллических модификаций комплексов (I—III) (таблица) были те же, что и ранее [3]. Образцы для измерений брались в виде таблеток диаметром 10—20 мм, толщиной 1—4 мм, запрессованных под давлением 4000 атм. Энергии термической генерации ионов проводимости ($W_{\text{и}}$) и электроннодырочных пар ($W_{\text{э}}$) в твердых веществах рассчитывались по стандартным уравнениям [4, 5], преобразованным нами к виду:

$$W_{\text{и}}, \text{эВ} = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha; \quad (1)$$

$$W_{\text{э}}, \text{эВ} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha, \quad (1a)$$

где α — угол наклона зависимости $\lg \kappa - 1/T$ к оси обратных температур.

Уравнение типа (1) использовалось также для жидкой фазы [6]. Нами в соответствующих расчетах величины κ "исправлялись" с учетом температурного изменения вязкости. Ее температурный коэффициент подобно большинству неассоциированных жидкостей [7] принимался равным 1%/град.

По интенсивностям полос поглощения иода в электронных спектрах в области длин волн 360—520 нм мы установили, что доля свободного иода в свежеприготовленных твердых пленках безводных веществ обычно была близка к 17%. В большинстве веществ в разной пропорции присутствовали внешние и более прочные внутренние (см. [3]) изомеры. В случае гидратированных комплексов реализовались только внутренние изомеры. В соответствии со значительной термической диссоциацией комплексов их температуры плавления часто были сильно растянуты, вещества выглядели "набрякшими", с помощью микроскопа между кристаллами можно было видеть жидкость, количество которой в свежеприготовленных образцах со временем медленно умень-

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк, 2006