

набуваючи максимального значення для взаємодії $4\text{Li}^+ \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ і $2\text{Mg}^{2+} \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ (див. таблицю).

Оскільки у даній роботі не враховувався вплив властивостей міжфазної межі електрод—розплав на процеси електровідновлення ЕАЧ, отримані результати дають можливість лише попередньо припустити, що найбільш оптимальними формами ЕАЧ — катіонізованих аніонів, що утворились у процесі катіон-аніонної взаємодії в об'ємі розплаву і здатні акцептувати електрони в приелектродному шарі, є: $\{\text{Li}_4^+ [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(4n-2)+}$ і $\{\text{Mg}_2^{2+} [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$.

Таким чином, проведений порівняльний аналіз квантово-хімічних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів шестиелектронного відновлення "ізолюваного" вольфрамат-йона і його катіонізованих форм, дозволяють зробити висновок, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації WO_4^{2-} у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

Полтавський національний технічний університет
ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 27.02.2004

УДК 154.121/123

М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Cu—Co—Fe—O

Построена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{—Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{—CoFe}_2\text{O}_4$ на воздухе, а также исследованы зависимость свойств от состава на температурных границах гомогенности шпинельных твердых растворов и кристаллохимические превращения при их восстановлении. Получено аналитическое выражение связи равновесного давления кислорода P_{O_2} над растворами с составом и температурой.

Твердые растворы $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$, $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_x$, $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ используют при изготовлении термостабильных материалов для радиоэлектроники [1], поэтому необходимо знание их условий получения и основных свойств. С другой стороны, при комплексной переработке полиминерального сырья для более полного извлечения металлов требуются сведения об условиях разложения твердых растворов. Получение такой информации — цель настоящей работы.

Образцы готовили по керамической технологии [2]. Исходными материалами служили ок-

РЕЗЮМЕ. По результатам сравнительного анализа неэмпирических расчетов энергий НВМО и активационных барьеров восстановления "изолированного" аниона WO_4^{2-} и его катионизированных форм установлено, что влияние катионного окружения на элементарный акт переноса заряда приводит к активации вольфрамат-иона в приелектродном слое в реакциях электро-восстановления.

SUMMARY. On the basis of the results of the comparative analysis of the ab initio calculation the energy LUMO and the activation barriers of the restoring of the "isolated" anion WO_4^{2-} and of the it cations form's, is established, that the influence of the cation environment on of the infinitesimal act carry the charge reduces in the activation of the wolfram-atom in the at-electrode stratum in the responses of the electrorestoring.

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В. // Успехи химии. -2001. -70, № 2. -С. 182—199.
2. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
3. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Там же. -2005. -71, № 4. -С. 91—95.

© М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик, 2005

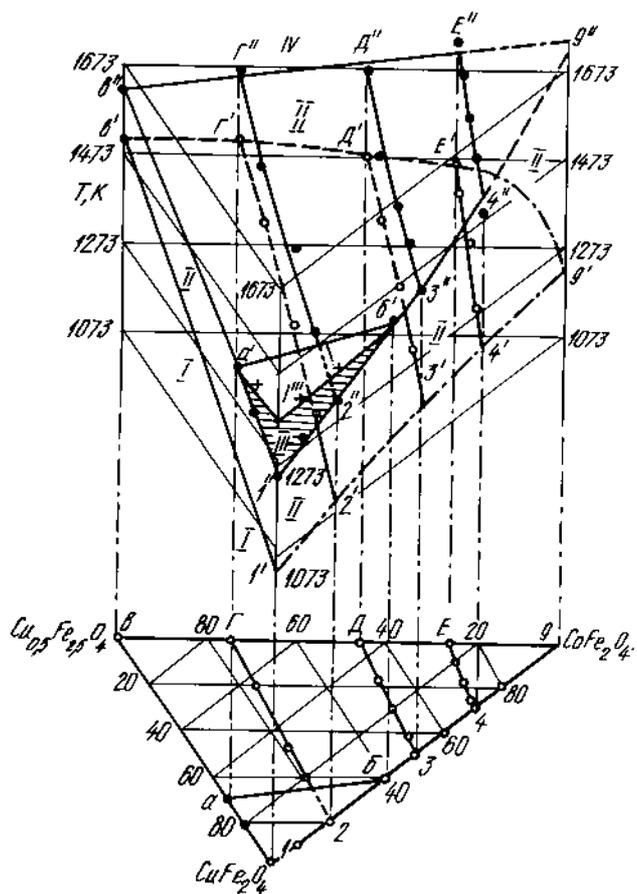


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия в атмосфере воздуха в системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 : I — шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; II — шпинель (светлые кружки — низкотемпературная, темные — высокотемпературная границы области гомогенности); III — шпинель + CuFeO_2 ; IV — шпинель + Cu_2O .

CoFe_2O_4 . В основании ее расположен концентрационный треугольник шпинельных твердых растворов; исследованные составы отмечены точками. Фазовые поля указаны под диаграммой. Данные по системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ взяты из работы [2].

Высокотемпературную границу области гомогенности находили по методу, описанному в работах [5—7]. Кривые изменения массы при диссоциации исходных растворов (рис. 1, точки 2—4) представлены на рис. 2. Дефектное состояние растворов 2—4 на высокотемпературной границе гомогенности (рис. 2, точки II, K, M), найденное из потери массы образцов, хорошо согласуется с рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из составов: $\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963}$ [5], CoFe_2O_4 [8] и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [9]. Учитывая это и

фазовый состав (до 1373 К — шпинель + CuFeO_2 , а выше — шпинель + Cu_2O), кристаллохимические превращения при нагревании растворов 2—4 можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} &[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}] \rightleftharpoons \\ &= (0.926 - m)/0.926[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_{x_1} \cdot \\ &\cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}] + \\ &+ 1.5m/0.926\text{CuFeO}_2 + 0.5m\text{O}_2, \quad (1) \end{aligned}$$

где $x_1 = \frac{0.926x - 2m}{0.926 - m}$; $x_2 = \frac{m}{0.926 - m}$;

$$\begin{aligned} &(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x} \rightleftharpoons \\ &= (1.1575 - 0.5m)/1.1575[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_{x_1} \cdot \\ &\cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}] + \\ &+ 0.75m/1.1575\text{Cu}_2\text{O} + 0.5m\text{O}_2, \quad (2) \end{aligned}$$

где $x_1 = \frac{1.1575x - 2.5m}{1.1575 - 0.5m}$, $x_2 = \frac{2m}{1.1575 - 0.5m}$.

Уравнение (1) справедливо в области составов I—a—б (рис. 1), которые начинают диссоциировать ниже 1373 К.

Подставляя в уравнения (1), (2) из данных рис. 2 потерю массы образцов в молях (m) при

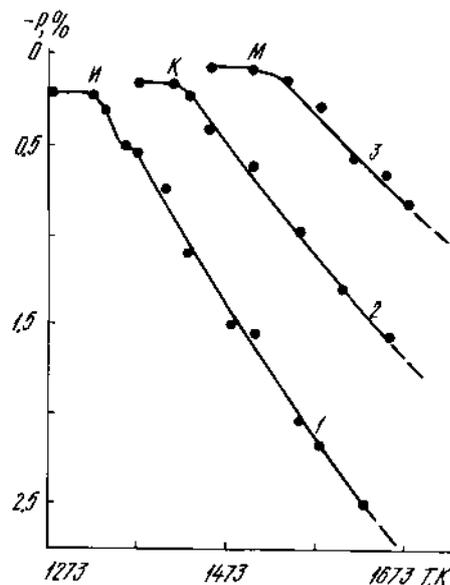


Рис. 2. Изменение массы образцов составов: $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1); $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2); $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (3) при диссоциации в атмосфере воздуха. Точками отмечены температуры, при которых достигалось равновесие.

различных температурах, получаем зависимость состава шпинельной фазы от температуры (рис. 1, линии 2''-Г'', 3''-Д'', 4''-Е''), то есть высокотемпературную границу гомогенности растворов в сечениях 2-Г, 3-Д, 4-Е. Экстраполируя ее (эксперимент обработан по методу наименьших квадратов) на всю область растворов (рис. 1), получаем зависимость этой границы от состава:

$$\frac{10^4}{T, \text{K}} (\pm 0.1) = 7.97x_1 + 6.25x_2 + 5.8(1 - x_1 - x_2). \quad (3)$$

Точками отмечены границы гомогенности, полученные фазовым анализом закаленных в воде образцов.

Низкотемпературная граница полностью найдена таким способом, так как ввиду неопределенности в содержании кислорода за счет возможности частичного перехода Co^{2+} в Co^{3+} на этой границе термогравиметрический анализ использовался только для ориентировочного определения ее, чтобы сократить объем исследований.

Зависимости параметра кристаллической решетки a , точки Кюри T_K и магнитного момента n при 0 К от состава, построенные по методу наименьших квадратов, описываются уравнениями:

$$(a \pm 0.003), \text{ \AA} = 8.389x_1 + 8.414x_2 + 8.397(1 - x_1 - x_2); \quad (4)$$

$$(T_K \pm 5), \text{ K} = 688x_1 + 613x_2 + 766(1 - x_1 - x_2); \quad (5)$$

$$(n \pm 0.05), \mu_B = 2.55x_1 + 4.90x_2 + 3.90(1 - x_1 - x_2) \quad (6)$$

для высокотемпературной границы области гомогенности растворов, а для низкотемпературной — уравнениями:

$$a \pm 0.005 = 8.386x_1 + 8.412x_2 + 8.390(1 - x_1 - x_2); \quad (7)$$

$$T_K \pm 10 = 723x_1 + 623x_2 + 788(1 - x_1 - x_2); \quad (8)$$

$$n \pm 0.1 = 1.95x_1 + 4.80x_2 + 3.80(1 - x_1 - x_2). \quad (9)$$

На рис. 3 представлены зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} и параметров кристаллических решеток твердых фаз a от степени восстановления η , % шпинельного твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К. За 100 % восстановления принято полное удаление кислорода из раствора.

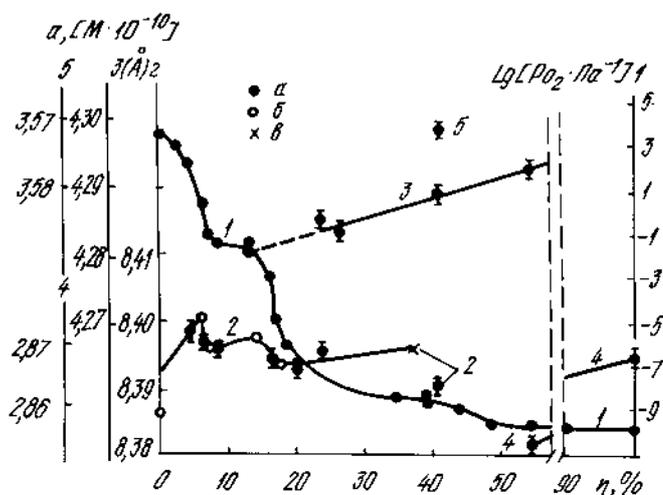
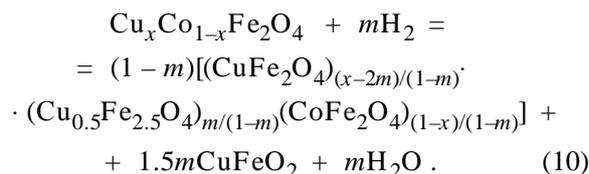


Рис. 3. Изменение равновесного давления кислорода (1), параметров кристаллической решетки шпинельной (2), закисной (3) и металлических — Me_α (4), Me_γ (5) фаз в зависимости от степени восстановления $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К; а, б — наши данные (б — синтез на воздухе), в — данные работы [15].

Начало восстановления характеризуется снижением P_{O_2} и ростом a , что вызвано обогащением раствора компонентом $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ за счет восстановления CuFe_2O_4 по уравнению:



Конец этой стадии соответствует полному восстановлению CuFe_2O_4 , то есть завершению перехода Cu^{2+} в Cu^+ . Согласно (10), для состава $x = 0.5$ это произойдет при $m = 0.25$; $\eta = 6.25\%$ ($m = \eta/25$) и составе шпинельной фазы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{1/3}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{2/3}$ с $a = 8.400 \text{ \AA}$, отмеченном на кривой 2 рис. 3. Уравнение (10) описывает также процесс восстановления состава с $x = 1$. Состав шпинельной фазы при восстановлении, а также зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава изменяются по прямым AB и $A'B'$ соответственно для $x = 0.5$ и A_1B_1 , $A'_1B'_1$ для $x = 1$ (рис. 4). Зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от x в системах $\text{Cu}_{x_1}\text{Co}_{1-x_1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2} \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_2}$ в интервалах $0.2 \leq x_1 \leq 1$ и $0.3 \leq x_2 \leq 1$ также линейны. Тогда изменение $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава в этих интервалах значений x_1 и x_2 для растворов $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{x_1} \cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2} \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$ можно выразить уравнением:

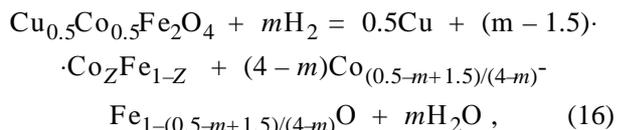
находящемуся в согласии с балансовым уравнением в начальной стадии восстановления CoFe_2O_4 [14]. Состав шпинельной фазы и величина $\lg P_{\text{O}_2}$ изменяются по линиям DE и $D'E'$; в конце стадии он отвечает Fe_3O_4 с $a = 8.396 \text{ \AA}$ [15].

Согласно уравнению (15) стадия заканчивается исчезновением шпинельной фазы и образованием раствора $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}$ с $a = 4.287 \text{ \AA}$, найденным из прямой 3 рис. 3 при $\eta = 37.5 \%$. Из этих данных был вычислен параметр решетки $\text{FeO}_{1-\delta}$, который оказался равным 4.293 \AA , что согласуется с данными работы [16].

Вычисленная по правилу аддитивности зависимость a шпинельной фазы от η (с учетом изменения ее состава от η , см. рис. 4) с использованием значений a на низкоокислородной границе гомогенности для CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [11], CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 [15] представлена на рис. 3 ломаной линией 2.

Удовлетворительное согласие этой зависимости с экспериментальными значениями a подтверждает справедливость предложенной схемы восстановления твердых растворов в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На шестой стадии ($37.5 \leq \eta \leq 100 \%$) в равновесии находятся медь, сплав $\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}$ (вначале в виде γ -, а затем α -модификации) и закисная фаза, содержание которой с увеличением η уменьшается до нуля. Исходя из этих данных, процесс восстановления состава $x = 0.5$ на этой стадии можно выразить уравнением:



где Z определяется по зависимости $a(Z)$ [17]. Присутствие шпинельной фазы в продуктах закалки при $\eta = 41 \%$ наряду с закисной и металлическими фазами, наблюдавшееся и в работе [18] при восстановлении кобальтосодержащих феррошпинелей, является следствием эвтектоидного распада закисной фазы [19], частично происходящего во время закалки образцов. Появление шпинельной фазы при $\eta = 41 \%$ объясняется тем, что при таких значениях η образуются составы $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ с $y = 0.1-0.2$ (уравнение (16)), которые, согласно [19], отличаются наименьшей стабильностью.

Таким образом, предложенная схема позволяет описать кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении как медного и кобальтового ферритов, так и их

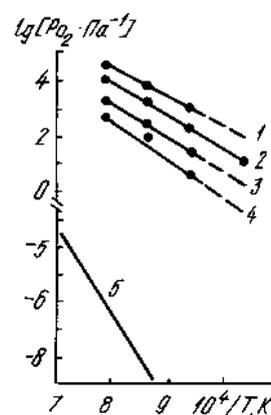


Рис. 5. Температурная зависимость равновесного давления кислорода над твердыми растворами, находящимися в равновесии с CuFe_2O_4 : 1 — CuFe_2O_4 ; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 — $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а также CoFe_2O_4 (5) в равновесии с закисной фазой [15].

твердых растворов.

На рис. 5 представлены результаты исследования зависимостей $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ над растворами $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Вычисленная по этим зависимостям относительная парциальная энтальпия растворения кислорода $\Delta \overline{H}_0$ изменяется сравнительно мало — от -90 для CuFe_2O_4 до 105 кДж/моль для $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и в среднем равна -98 ± 8 кДж/моль. Исходя из этого значения $\Delta \overline{H}_0$, а также с учетом уравнения (11) была найдена следующая зависимость $\lg P_{\text{O}_2}(x, T)$ для $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $1 \geq x \geq 0.2$:

$$\lg [P_{\text{O}_2} (\text{Па}^{-1})] \pm 0.2 = 2.8x_1 + 9.9 - 10290/T. \quad (17)$$

Установленная закономерность позволяет проводить синтез однофазных меднокобальтовых твердых растворов со структурой шпинели по заданной программе.

РЕЗЮМЕ. Побудовано діаграму фазових рівноваг у системі CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 на повітрі, а також досліджені залежності параметру кристалічної сітки, магнітного моменту і точки Кюрі від складу на температурних межах гомогенності шпинельних твердих розчинів і кристалохімічні перетворення при їх відновленні. Одержано аналітичний вираз зв'язку рівноважного тиску кисню над розчинами зі складом і температурою, що дозволяють проводити їх синтез по заданій програмі.

SUMMARY. Diagram of phase equilibrium in CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 system on the air has built and dependences of crystal gauze, magnetic moment and curie temperature limits of solid solution homogeneity and

crystal-chemical transformation are investigated. The analytical expression of connection of balanced oxygen pressure over solution with compound and temperature with allow to make synthesis on given program is defined.

1. *А.с. СССР № 756494 / М.А. Зиновик // Открытия. Изобрет.* -1980. -№ 30.
2. *Рабкин Л.И., Саскин С.А., Эпштейн Б.М. Ферриты.* -Л.: Энергия, 1968.
3. *Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганич. материалов.* -1971 -7, № 1. -С. 132.
4. *Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория.* -1974. -4. -С. 49.
5. *Зиновик М.А., Давидович А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26. -№ 6. -С. 1586.
6. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Бобов А.П. // Журн. физ. химии.* -1980. -54, № 2. -С. 526.
7. *Зиновик М.А., Липатов П.В., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР.* -1984. -275, № 2. -С. 397.
8. *Smiltens J. // J. Amer. Chem. Soc.* -1957. -79. -Р. 4881.
9. *Bergstein A. // Mater. Res. Bull.* -1968. -3, № 10. -Р. 787.
10. *Сапожникова Э.Я., Давидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26, № 7. -С. 1751.
11. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М. и др. // Деп. ВИНТИ,* № 619-69, 1969.
12. *Левин Б.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ.* -1954. -18. -С. 519.
13. *Carter R.E., Ruchardson F.D. // Trans. Metallurg. Soc. AJME.* -1954. -200. -Р. 1244.
14. *Третьяков Ю.Д., Хомяков А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1963. -8. -С. 2569.
15. *Третьяков Ю.Д. // Термодинамика ферритов.* -Л.: Химия, 1967.
16. *Forster R.K., Welch A.J.E. // Trans. Forad. Soc.* -1956. -52. -Р. 1636.
17. *Ellis W.C., Greiner E.S. // Trans. A.S.M.* -1941. -29. -Р. 415.
18. *Браховецкий Б.Г., Балакирев В.Ф., Попов Г.П. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* -1972. -15, № 4. -С. 5666.
19. *Маскутов И.А., Лыкасов А.А. // Изв. вузов. Черн. мет.* -1974. -№ 2. -С. 1820.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 03.04.2003

УДК 541.18.043

В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило

ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАХМАЛА

Исследован процесс формирования гидроксидов и оксидов железа в растворе крахмала и сахаров при различных рН среды. Показано, что в растворе крахмала размер дисперсных частиц практически не меняется до рН среды, близкого к 11, а затем снижается, тогда как в растворе сахарозы размер частиц гидроксидов железа увеличивается с возрастанием рН до 8, а затем снижается в результате образования оксидов железа. При взаимодействии крахмала с ионами железа (III) протекает окисление концевых альдегидных групп крахмала и образование комплексов железа с крахмалом. Предложен механизм формирования частиц оксидов железа при изменении рН среды.

Использование магнитных частиц в носителях информации привело к интенсификации исследований в области их получения и изучения процесса образования оксидов металлов [1]. Магнитные свойства частиц зависят от их размеров и условий получения [2, 3]. Для частиц малых размеров магнитный момент доменов пропорционален их размеру [2], а для частиц с количеством атомов металла менее 5 магнитные свойства практически исчезают. Коллоидные частицы магнитных материалов, стабилизированные в жидкой фазе, используют как магнитные жидкости [4]. Для стабилизации частиц оксидов металлов используют стабилизаторы [5] и дифи-

льные полимеры, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные блоки в полимерной цепи [1, 6]. Наиболее распространенным методом получения магнитных коллоидов является химический синтез [1, 7] (подщелачивание растворов солей металлов в присутствии стабилизаторов, растворов полимеров и латексов). Исследование формирования частиц Fe₃O₄ из растворов, содержащих Fe (III)—Fe (II) в мольном соотношении, равном 2, показало, что увеличение рН среды приводит к уменьшению размеров магнитных частиц [8]. Следует учитывать, что очень часто протекает окисление ионов железа (II) до ионов железа (III) в процессе

© В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило, 2005