

6. Патент № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14 -Опубл. 25.12.98.
7. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. -Львов: Изд-во Львов. ГУ, 1990.
8. Мыхаличко Б.М. // Журн. неорганической химии. -1998.

-43, № 10. -С. 1639—1643.

9. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. // Координационная химия. -1998. -24, № 8. -С. 596—601.
10. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г., Горешник Е.А. // Там же. -1999. -25, № 1. -С. 65—69.
11. Мыськив М.Г., Олійник В.В. // Там же. -1995. -21, № 4. С. 290—310.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 04.03.2005

УДК 504.3.054:544.723.23:544.772:547-302

В.И. Богилло, М.С. Базилевская

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что логарифм константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции снижается при уменьшении энергии адсорбции по мере заполнения неоднородной поверхности, то есть наблюдается компенсационная зависимость между указанными параметрами. Предложены подходы, основанные на теории моментов распределений и конденсационном приближении для расчета параметров этой зависимости (изоравновесной температуры и константы Лэнгмюра при этой температуре) по адсорбционным данным и выполнен их расчет для адсорбции ряда хлорметанов и иодметана на поверхности силикагеля.

Распределение высоко- и умеренно летучих органических загрязнителей атмосферы между воздухом и поверхностью твердых аэрозолей является важным процессом, определяющим расстояние переноса этих соединений, скорость их химических реакций и стока из атмосферы. От этого распределения зависит степень влияния токсичных атмосферных органических загрязнителей на экосистему и здоровье человека [1, 2].

Ранее [3] нами показано, что адсорбция ряда галогеналканов из газовой фазы на поверхности суррогатов твердых атмосферных аэрозолей хорошо описывается моделью адсорбции на неоднородной поверхности с прямоугольным ее распределением по энергиям адсорбции, определены количественные соотношения структура—активность между кумулянтами первого и второго порядков этих распределений и дескрипторами структуры галогеналканов. Хотя предложенный подход позволяет оценивать кумулянты распределений по энергиям адсорбции, являющихся более подходящими характеристиками активности центров поверхности твердых аэрозолей в пределах заполнения монослоя, чем термодинамические функции адсорбции в области Генри, однако, как этот подход, так и известные из литературы численные методы расчета распределений поверх-

ности различных материалов по энергиям адсорбции из изотерм адсорбции либо координат хроматографических пиков [4, 5] основаны на предположении независимости стандартной мольной дифференциальной энтропии адсорбции, либо константы уравнения адсорбции Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции (K_0), от степени заполнения поверхности. Как правило, для оценки величины K_0 используется уравнение Яронца [6]:

$$K_0 = P_S \exp(\Delta H_V / RT), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; P_S — давление насыщенных паров сорбата при T ; ΔH_V — его теплота конденсации.

Пренебрежение зависимостью $\ln K_0$ от заполнения поверхности при использовании соотношения (1) может приводить к переоценке рассчитываемых энергий адсорбции и к искажению формы кривой распределения, в частности, к возрастанию его дисперсии. Поэтому цель настоящей работы — это проверка предположения о независимости константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции от степени заполнения поверхности на основании имеющихся в литературе и полученных нами экспериментальных данных и разработка подхода расчета распределения неоднородной поверхности материалов по энергиям

адсорбции, учитывающего зависимость этой константы от заполнения.

Если константа K_0 зависит от общей степени заполнения поверхности, то интегральное уравнение адсорбции на неоднородной поверхности, помимо функции распределения поверхности по энергиям адсорбции ($\rho(E_A)$), должно включать также и ее распределение по значению $\ln K_0$ ($\rho(\ln K_0)$):

$$\Theta(P, T) = \iint_{\delta E_A, \Delta \ln K_0} \theta(P, T, E_A, \ln K_0) \rho(E_A) \rho(\ln K_0) dE_A d\ln K_0, \quad (2)$$

где $\Theta(P, T) = a/a_m$ — общая относительная степень заполнения поверхности при давлении сорбата P и температуре T ; a — заполнение поверхности при P и T ; a_m — емкость монослоя; $\theta(P, T, E_A, \ln K_0)$ — относительная степень заполнения локального участка поверхности с энергией адсорбции E_A и константой Лэнгмюра K_0 ; δE_A и $\Delta \ln K_0$ — диапазоны изменения E_A и $\ln K_0$ при интегрировании уравнения (2).

Можно предположить два крайних варианта поведения $\ln K_0$ и E_A при адсорбции вещества на химически неоднородной поверхности твердого тела: корреляция между этими параметрами и отсутствие такой корреляции. Поскольку значение $K_0 = \exp(-\Delta S_A/R)$, где ΔS_A — мольная изостерическая энтропия адсорбции, то возрастание энергии адсорбции (или снижение мольной изостерической энтальпии адсорбции) должно приводить к соответствующему снижению поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы вещества при его переходе в адсорбированное состояние и к снижению энтропии адсорбции. Такая корреляция между изменением энтальпии и энтропии вещества в различных фазовых переходах и в процессах комплексообразования известна в литературе как "компенсационный эффект" или "компенсационная" зависимость [7]. Поскольку на химически неоднородной поверхности при малых давлениях паров вещества сначала происходит его взаимодействие с наиболее активными центрами поверхности, имеющими высокие значения E_A , а затем, при заполнении этих центров и дальнейшем возрастании P заполняются все менее активные центры, то это должно приводить к снижению $-\Delta S_A$ и к соответствующему уменьшению K_0 . Такая зависимость описывается следующим линейным соотношением:

$$\ln K_0 = \ln K_{\text{изо}} + E_A/RT_{\text{изо}}, \quad (3)$$

где $K_{0(\text{изо})}$ — значение K_0 при изоравновесной тем-

пературе $T_{\text{изо}}$, при которой константы Лэнгмюра одинаковы для всех центров поверхности, то есть она является однородной по этим константам.

Уравнение Лэнгмюра для адсорбции на локальном участке поверхности с учетом уравнения (3) можно записать так:

$$\theta(P, T, E_A) = \left[1 + \frac{K_{0(\text{изо})}}{P} \exp \left\{ \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{изо}}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Из уравнения (2) следует, что при отсутствии корреляции между E_A и $\ln K_0$ для описания адсорбции на неоднородной поверхности необходимо знание обеих функций распределения $\rho(E_A)$ и $\rho(\ln K_0)$. Это описание значительно упрощается, если между E_A и $\ln K_0$ предполагается корреляция (уравнение (3)). В соответствии с выводами теории моментов распределений [8] уравнения для кумулянт первого и второго порядка распределения поверхности по логарифму коэффициента распределения, K_L , связаны следующими уравнениями с суммами кумулянт первого и второго порядка распределений поверхности по E_A и $\ln K_0$:

$$(\ln K_L)_{av} = r_1 \frac{(E_A)_{av}}{RT} - (\ln K_0)_{av}, \quad (5)$$

$$\sigma^2(\ln K_L) = \frac{\sigma^2(E_A)}{(RT)^2} + \sigma^2(\ln K_0) - 2r_2 \frac{\sigma(E_A) \cdot \sigma(\ln K_0)}{RT}, \quad (6)$$

где r_1 и r_2 — коэффициенты корреляции в уравнениях (5) и (6), $(\ln K_L)_{av}$, $(E_A)_{av}$ и $(\ln K_0)_{av}$ — средние арифметические параметров $\ln K_L$, E_A и $\ln K_0$, а $\sigma^2(\ln K_L)$, $\sigma^2(E_A)$ и $\sigma^2(\ln K_0)$ — дисперсии распределений поверхности по $\ln K_L$, E_A и $\ln K_0$ соответственно.

Таким образом, из температурной зависимости средних распределений и дисперсии распределений поверхности по коэффициентам распределения, используя уравнения (5) и (6), можно рассчитать соответствующие кумулянты распределений поверхности по E_A и $\ln K_0$. Коэффициенты зависимости (3) определяются из этих параметров по следующим формулам:

$$\sigma(\ln K_0) = \frac{\sigma(E_A)}{RT_{\text{изо}}}; \quad (7)$$

$$(\ln K_0)_{av} = \ln K_{0(\text{изо})} + \frac{(E_A)_{\text{изо}}}{RT_{\text{изо}}}. \quad (8)$$

Поскольку некоторые уравнения изотерм адсорбции на неоднородной поверхности (напри-

мер, дискретной, Тога, UNILAN, β - [9]) включают константу Лэнгмюра и соответствующие параметры неоднородности поверхности, входящие в аналитическую функцию распределения по этой константе, то на основании температурной зависимости кумулянт этих распределений поверхности по $\ln K_L$ можно рассчитать коэффициенты уравнения (3). Так, для процесса адсорбции на поверхности, имеющей прямоугольное распределение по энергиям адсорбции [3], значения $T_{\text{изо}}$ и $\ln K_{0(\text{изо})}$ можно определить из температурной зависимости арифметического среднего (x_{av}) и вариации параметра $x(\sigma_x)$ от температуры с последующим вычислением $\ln K_{0(\text{изо})}$ по формуле (8):

$$\sigma_x = \frac{\sigma(\ln K_0) \cdot T_{\text{изо}}}{T} - \sigma(\ln K_0); \quad (9)$$

$$x_{\text{av}} = \frac{E_{A(\text{изо})}}{RT} - (\ln K_0)_{\text{av}}, \quad (10)$$

где $x = E_A/RT - \ln(K_0)$.

Эти кумулянты и параметры уравнения (3) можно рассчитать также численным методом регуляризации Тихонова. При этом функция распределения определяется минимизацией функционала, включающего разности координат точек на экспериментальной и рассчитанной изотермах, и не требуется ее знание в аналитическом виде. Применение такого подхода для вычисления коэффициентов аналогичной уравнению (3) "компенсационной" зависимости в кинетике мономолекулярной хемосорбции на основании температурной зависимости кинетических изотерм хемосорбции продемонстрировано в работе [10]. Следует однако отметить, что для точного вычисления параметров параболы по уравнению (6) необходимо измерить изотермы адсорбции вещества при значительном числе различающихся температур. Обычно адсорбционные эксперименты выполняют при ограниченном числе температур (от 1 до 4), что не позволяет вычислить параметры уравнения (3) с достаточной точностью. Поэтому для вычисления этих параметров при адсорбции на неоднородной поверхности можно предложить метод, основанный на конденсационном приближении для адсорбции на неоднородной поверхности [9].

В этом приближении изотерма Лэнгмюра на локальном участке неоднородной поверхности заменяется ступенчатой изотермой, соответствующей следующему условию:

$$\theta(P, T, K_L) = \begin{cases} 0, & P_C < 1/K_L(T) \\ 1, & P_C \geq 1/K_L(T) \end{cases}. \quad (11)$$

Применение этого приближения к интегральному уравнению адсорбции, включающему функцию распределения поверхности по E_A , приводит к его значительному упрощению:

$$\Theta(P, T) \approx \int_{E_C \text{ min}}^{E_C \text{ max}} \rho(E_C) dE_C, \quad (12)$$

где E_C — энергия конденсации.

Значение этой энергии выбирается таким, чтобы ядро интегрального уравнения наилучшим образом соответствовало ступенчатой изотерме $\theta_C(P, T, E_A)$. Очевидно, что эта ступень должна находиться в точке E_A , в которой происходит перегиб функции $\theta(P, T, E_A)$. Поэтому значение $E_C(P, T)$ определяется из следующего соотношения:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial E_A^2} \right)_{E_A = E_C} = 0. \quad (13)$$

Применение уравнения (13) к локальной изотерме Лэнгмюра (4) приводит к следующему выражению для E_C :

$$E_C = -RT \ln(P_C / K_{0(C)}), \quad (14)$$

где $K_{0(C)}$ — значение K_0 , полученное в конденсационном приближении.

Подстановка (3) в (14) приводит к следующему выражению для $\ln P_C$ при фиксированных значениях заполнения поверхности, a :

$$\ln P_{C(a=\text{const})} = -\frac{E_C}{RT} + \frac{E_C}{RT_{\text{изо}}} + \ln K_{0(\text{изо})}. \quad (15)$$

Известно, что решение интегрального уравнения адсорбции, полученное при использовании конденсационного приближения, совпадает с точным решением этого уравнения только при $T=0$. Это приближение приводит к распределению, близкому к заданному при условии, что $E_{A\text{max}} - E_{A\text{min}} \gg RT$ и $\rho(E_A)$ является монотонной функцией от E_A [9]. Если на кривой распределения поверхности по энергиям адсорбции имеется несколько пиков (полимодальное распределение), то применение этого приближения приводит к ее значительному сглаживанию и к результирующему унимодальному распределению [11].

Таким образом, при использовании конденсационного приближения к неоднородной поверхности, имеющей широкое унимодальное распределение по энергиям адсорбции, по уравнениям (14) и (15) из зависимостей P от T при $a=\text{const}$ возможно определить зависимости E_C и $\ln K_{0(C)}$

от адсорбированного количества вещества на поверхности (a), параметры уравнения (3) и искомую функцию распределения поверхности по E_A .

Мы проверили справедливость приведенных выше выводов, используя экспериментальные данные, полученные на всем диапазоне заполнения монослоя гравиметрическим методом для адсорбции ряда хлорзамещенных метанов $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-3$) на поверхности силикагеля при 288, 293 и 298 К [12]. Большинство изотерм адсорбции в этих системах в области монослоя не подчиняется уравнению Лэнгмюра, что указывает на возможную неоднородность поверхности силикагеля по энергиям адсорбции хлорметанов. Необходимые для расчета значения P при различных температурах и заполнениях поверхности рассчитывались на основании коэффициентов полиномов, аппроксимирующих экспериментальные изотермы адсорбции [12]:

$$\ln P = \sum_{i=0}^n k_i a^i + \ln a, \quad (16)$$

где $n=0-6$.

На рис. 1 приведены зависимости величин E_A и $\ln K_0$ для CH_3Cl от заполнения поверхности силикагеля (a), рассчитанных по уравнению (15) из температурной зависимости $\ln P$.

Видно, что возрастание заполнения поверхности вызывает параллельное снижение как E_A , так и $\ln K_0$. Аналогичные зависимости E_A и $\ln K_0$ от заполнения поверхности получены и для адсорбции других хлорзамещенных метанов и иод-

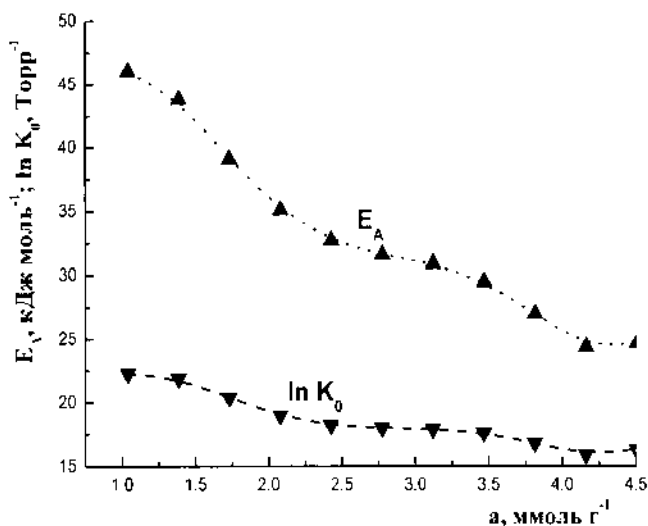


Рис. 1. Зависимости энергии адсорбции и логарифма константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции CH_3Cl на поверхности силикагеля от ее заполнения.

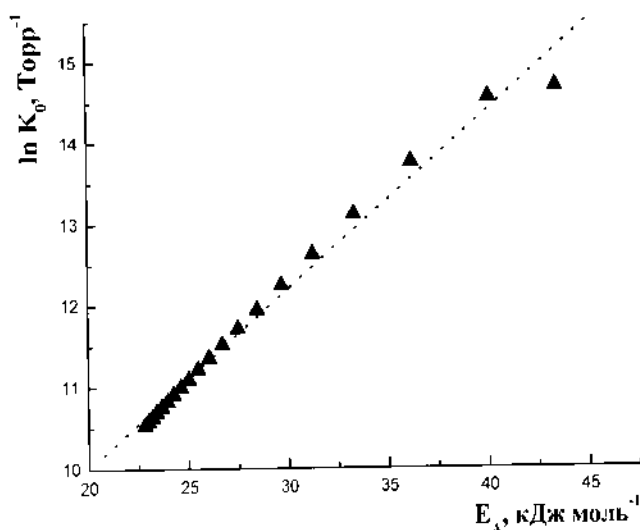


Рис. 2. Зависимость логарифма константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции CH_3I на поверхности силикагеля от энергии адсорбции, рассчитанная по хроматографическим данным в конденсационном приближении.

метана на силикагеле. На рис. 2 представлена зависимость между E_A и $\ln K_0$, при различной степени заполнения поверхности, полученная на основании наших хроматографических данных для адсорбции иодметана на поверхности силикагеля [3]. Установленные для адсорбции иодметана и хлорзамещенных метанов на поверхности силикагеля линейные зависимости между E_A и $\ln K_0$ соответствуют соотношению (3) и использованы нами для расчета параметров $T_{\text{изо}}$ и $\ln K_{0(\text{изо})}$ приведенных в таблице. Применение уравнений (9) и (10) для прямоугольного распределения поверхности силикагеля по логарифму коэффициента распределения иодметана между поверхностью и газовой фазой к адсорбционным данным для этой системы дает более завышенные значения ($T_{\text{изо}} = 583$ К и $\ln K_{0(\text{изо})} = 36$ Торр $^{-1}$) по сравнению с полученными в конденсационном приближении ($T_{\text{изо}} = 549$ К и $\ln K_{0(\text{изо})} = 5.6$ Торр $^{-1}$), что связано с математически некорректным характером решения уравнения (2) и, в частности, с различием форм этих распределений.

В таблице представлены молекулярные деформационные поляризуемости хлорметанов (α_e), их эффективные основности в водородной связи в шкале Абрахама ($\Sigma\beta_2^{\text{H}}$), диапазоны вычисленных из эксперимента в конденсационном приближении ($\Delta \ln K_{0(\text{exp})}$) и рассчитанных по уравнению (1) ($\Delta \ln K_{0(\text{calc})}$) констант Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции, изоравновесные температуры

Дескрипторы соединений, адсорбированных на поверхности силикагеля, параметры "компенсационной" зависимости, экспериментальный и теоретический диапазоны изменения константы Лэнгмюра с заполнением поверхности

Соединение	α_e	$\Sigma\beta_2^H$	$\Delta \ln K_{0(\text{exp})}$	$\Delta \ln K_{0(\text{calc})}$	$T_{\text{изо}}, \text{ К}$	$\ln K_{0(\text{изо})}, \text{ Торр}^{-1}$
			Торр^{-1}			
CH_3Cl	4.72	0.08	15.9—22.3	17.02—17.02	408 ± 9	8.8 ± 0.2
CH_2Cl_2	6.48	0.05	16.3—20.8	17.36—17.37	537 ± 139	10.3 ± 2.3
CHCl_3	8.23	0.02	10.3—19.2	17.23—17.26	338 ± 57	3.9 ± 2.1
CCl_4	10.5	0.00	15.6—25.4	16.81—16.85	353 ± 33	4.4 ± 1.3

($T_{\text{изо}}$) и константы Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции при этих температурах ($\ln K_{0(\text{изо})}$) для их адсорбции на поверхности силикагеля.

Вариации значений $\ln K_{0(\text{calc})}$ обусловлены их зависимостью от температуры адсорбции и величин P_S при этой температуре. Как следует из данных таблицы, значения $\ln K_{0(\text{calc})}$ рассчитанные по уравнению (1), лежат в диапазоне величин $\ln K_{0(\text{exp})}$ вычисленных на основе экспериментальных данных в конденсационном приближении. Однако этот диапазон является достаточно широким и расчет по этому уравнению может приводить к завышенным значениям E_A при низкой степени заполнения поверхности. Между найденными для ряда хлорзамещенных метанов значениями $\ln K_{0(\text{изо})}$ и $1/RT_{\text{изо}}$ наблюдается следующая линейная зависимость:

$$\ln K_{0(\text{изо})} = 22.5 - \frac{50.5}{RT_{\text{изо}}}; \quad r = 0.949.$$

Найдено также, что основное влияние на величину $\ln K_{0(\text{изо})}$ оказывают молекулярная деформационная поляризуемость соединений (α_e) и их эффективная основность в водородной связи ($\Sigma\beta_2^H$):

$$\ln K_{0(\text{изо})} = -3.7 + 0.78\alpha_e + 126.9\Sigma\beta_2^H; \quad r = 0.812.$$

Наблюдаемое увеличение $\ln K_{0(\text{изо})}$ при возрастании дескрипторов структуры хлорметанов α_e и $\Sigma\beta_2^H$ можно объяснить преобладающим вкладом дисперсионного взаимодействия и образования водородных связей между ними и гидроксильными группами поверхности кремнезема в снижение поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы этих соединений при образовании адсорбционных комплексов на поверхности силикагеля.

Таким образом, предложенные на основании теории моментов распределений и конденсационного приближения для адсорбции соединений из

газовой фазы на неоднородной поверхности твердых материалов подходы позволили установить зависимости как энергии адсорбции, так и логарифма константы Лэнгмюра от заполнения поверхности и рассчитать из них параметры "компенсационной" зависимости. Диапазон изменения константы Лэнгмюра от заполнения поверхности превышает оцененный с помощью уравнения Яронца на 2–4 порядка, такие вариации необходимо учитывать при расчете распределений неоднородной поверхности по энергиям адсорбции на основании изотерм адсорбции либо параметров хроматографических пиков.

РЕЗЮМЕ. Показано, що логарифм константи Ленгмюра знижується при зменшенні енергії адсорбції по мірі заповнення неоднорідної поверхні, тобто спостерігається компенсаційний ефект між вказаними параметрами. Запропоновані підходи, що базуються на теорії моментів розподілу та конденсаційному наближенні для розрахунку параметрів цієї залежності з адсорбційних даних, і виконано їх розрахунок для адсорбції серії хлорметанів та йодметану на поверхні силикагелю.

SUMMARY. It has been shown that logarithm of the Langmuir constant decreases with reducing the adsorption energy as the surface coverage increases, that is, compensation effect has been observed. The approaches based on the distribution moments theory and condensation approximation have been proposed to evaluate parameters of this dependence from the adsorption data and the calculation has been performed for the adsorption of chloromethanes series and iodomethane on the silica gel surface.

1. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. // Adsorption and its application in industry and environmental protection / Ed. A. Dabrowski. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -P. 571—634.
2. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. // Role of interfaces in environmental protection / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
3. Базилевская М.С., Богилло В.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 2. -С. 93—98.
4. Pyda M., Guiochon G. // Langmuir. -1997. -13. -P. 1020—1025.
5. Ballard H. // Ibid. -1997. -13. -P. 1260—1269.
6. Jaroniec M., Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids. -Amsterdam: Elsevier, 1988.
7. Liu L., Guo O.-X. // Chem. Rev. -2001. -101. -P. 673—695.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для на-

- 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