

УДК 549.518.1

ХИМИЯ

К. А. КОСТЯНЯН, Дж. А. ГЕДАКЯН, С. А. БАБАЯН, Л. Г. УНАНЯН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАКИСИ МЕДИ С КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 13 II 1973)

Система $\text{Cu} - \text{O}$ существенна для металлургии меди, техники полупроводников и фотоэлементов. Несмотря на значительное число исследований в этой области, ряд вопросов до настоящего времени остаются дискуссионными (¹, ²). В частности, нет единого мнения о состоянии избыточного кислорода в закиси меди (²⁻⁵).

В настоящей работе методом дериватографии (МОН Г-425) исследовано поведение окислов меди в воздухе и сделана попытка выяснить характер высокотемпературного взаимодействия Cu_2O с кислородом. С целью исключения кинетических факторов исследования проводились в платиновых и корундовых тиглях различных размеров, при различных скоростях нагрева образцов. Наряду с продуктами взаимодействия Cu_2O с O_2 исследовались также закись меди марки ч. д. а. и синтезированная путем термического разложения окиси меди при 1050°C . Фазовый состав исходных окислов и продуктов их термообработки контролировался методом рентгенофазового анализа (УРС-50 ИМ).

Дериватограммы исследованных образцов веществ приведены на рис. 1, условия и результаты дериватографических опытов — в табл. 1. Из них следует, что термическое разложение окиси меди в интервале $998-1083^\circ$ происходит достаточно интенсивно и довольно глубоко, с образованием кристаллической закиси меди и газообразного кислорода. Почти непосредственно после разложения CuO начинается взаимодействие Cu_2O с кислородом воздуха*. Оно сопровождается резким повышением веса образцов, поглощением энергии и образованием жидких продуктов реакции (последнее подтвердилось визуальными наблюдениями). При этом привес образца на единицу массы закиси меди во всех опытах воспроизводится довольно хорошо, что позволило с высокой точностью вычислить индекс кислорода в средней формуле продукта взаимодействия (табл. 1).

Взаимодействие Cu_2O с кислородом происходит в узком температурном интервале ($1098-1150^\circ$). Дальнейшее повышение температуры до 1200° сопровождается уменьшением, а понижение — повышением веса образцов (в среднем $4,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}\%$ на 1°C), что объясняется температурной зависимостью растворимости воздуха в расплаве.

Насыщаемость, четкие температурные границы и интенсивность процесса, а также высокое постоянство состава продукта во всех опытах позволяет предположить химическое взаимодействие закиси меди с кислородом воздуха. Продуктом этого взаимодействия является расплав состава Cu_2O_3 **. Верхняя температурная граница устойчивости расплава превышает 1200° , нижняя — обуславливается ее кристаллизацией и равна

* Вероятность взаимодействия с азотом незначительна из-за неустойчивости нитридов меди при температурах выше 300° (⁶).

** С учетом вероятности испарения расплава более надежной представляется верхняя граница индекса кислорода в его средней формуле, т. е. $\text{CuO}_{0,8}$.

Таблица 1

Условия и результаты дериватографических опытов

Кривые	Объект исследования	Навеска, мг	Скорость нагрева, град/мин	Скорость охлаждения, град/мин	$\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$				$2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$				$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CuO}_{\text{х(ж)}}$					Т-ра кристалл. CuO_x , °C
					т. начала, °C	т. экстр., °C	т. окончания, °C	глубина, %	т. начала, °C	т. экстр., °C	т. окончания, °C	глубина, %	т. начала, °C	т. экстр., °C	т. окончания, °C	привес, мг	индекс окислительности	
1	CuO, прокал.	2595	1,4						998	1030	1060	98,83	1085	1123	1140	60	0,627	
2	CuO, прокал.	5065	1,4	3,1					997	1056	1098	97,74	1098	1138	1169	80	0,590	1002
3	CuO, ч. д. а.	4904	0,7	0,7					1006	1057	1078	99,12	1095	1135	1150	90	0,596	1018
4	CuO, прокал.	1089	1,2	3,5					1002	1030	1050	99,68	1087	1121	1140	20,5	0,595	1008
5 *	Продукт оп. 3	4532	0,9	2,9					1005	1015	1035	—	1107	1122	1130	—	0,603	1015
1'	Измельч. CuO_x	1472	1,8		215	560	—	88,9	993	1051	1100	88,57	1100	1112	1128	11	0,586	
2'	Измельч. CuO_x	1592	2,1		225	510	—	71,8	995	1065	1105	89,32	1110	1130	1165	18,5	0,599	
3'	Cu_2O , ч.д.а.	1498	2,1		305	470	880	99,1	998	1054	1072	89,81	1109	1127	1150	13,5	0,591	
4'	Cu_2O , синтез.	1575	1,9		245	531	875	93,5	995	1054	1098	98,28	1098	1131	1162	28	0,588	
Среднее **									998 ± 2	1050 ± 5	1083 ± 7		1098 ± 3	1127 ± 3	1150 ± 5		$0,597 \pm \pm 0,004$	$1011 \pm \pm 6$

* Глубокий минимум на кривой ДТА отвечает процессу $2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{кр})} + \text{CuO}_{(\text{кр})} = \text{Cu}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ ($t_{\text{нач}} = 1050^\circ$; $t_{\text{экстр}} = 1070^\circ$; $t_{\text{конец}} = 1095^\circ$). Температурные границы процессов в этом опыте несколько искажены из-за малой пористости образца, поэтому не были учтены при расчете средних значений температур.

** Погрешность выражена удвоенной квадратичной ошибкой среднего результата.

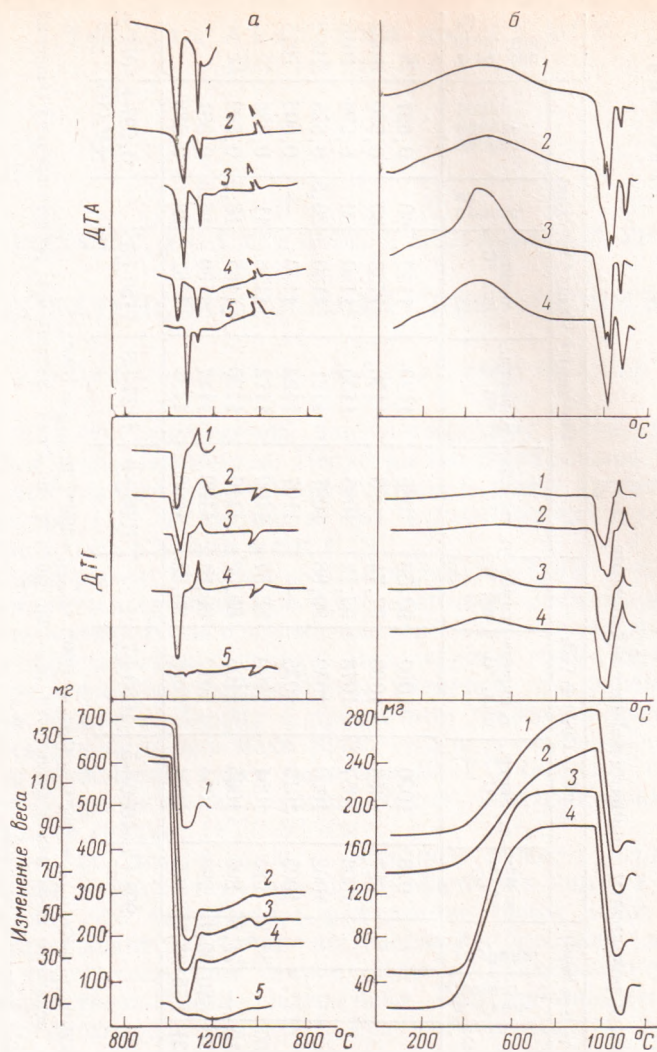


Рис. 1. Дериватограммы исследованных образцов веществ. а: 1, 2, 4 — прокаленная при 900°C , измельченная CuO ; 3 — CuO реактивная, марки ч.д.а.; 5 — продукт опыта 3 без извлечения из тигля. Материал и размеры дериватографических тиглей: 1, 3, 5 — платина, 22×14 мм; 2 — корунд, 17×12 мм; 4 — платина, 11×8 мм. б: 1 — закаленный в воздухе и измельченный продукт взаимодействия Cu_2O с O_2 при 1150° ; 2 — закаленный в воде, высушенный под вакуумом при 80° и измельченный продукт взаимодействия Cu_2O с O_2 при 1150° ; 3 — Cu_2O , реактивная, марка ч.д.а.; 4 — Cu_2O , синтезированная путем термического разложения CuO при 1050° , закаленная в воде, высушенная под вакуумом при 80°C и измельченная. Дериватографический тигель в 1—4 — платиновый, 11×8 мм

$1011 \pm 6^{\circ}$. Близость температур кристаллизации Cu_5O_3 и разложения CuO , вероятно, не случайна и обусловлена сравнительно меньшей устойчивостью Cu_5O_3 при температурах около 1000° , что приводит к ее разложению с одновременной кристаллизацией более устойчивых окислов меди — CuO и Cu_2O . Рентгенофазовый анализ подтвердил сделанное предположение: в продуктах взаимодействия Cu_2O с O_2 , синтезированных при $1127 \pm 7^{\circ}$ и закаленных в воде или в воздухе, других фаз, кроме CuO и Cu_2O , не было обнаружено.

Поведение измельченных образцов продукта кристаллизации Cu_2O_3 при нагревании в воздухе напоминает поведение чистой закиси меди с несколько меньшей скоростью процесса (рис. 1 б), что можно объяснить затрудненностью доступа кислорода к закиси меди в результате совместной кристаллизации CuO_2 с CuO . Неизмельченный продукт кристаллизации Cu_2O_3 при нагревании до $1050\text{--}1070^\circ$ переходит в жидкость, минуя процессы окисления и восстановления окислов меди (рис. 1 а, 5). Это объясняется незначительной пористостью образца.

В условиях неустойчивости CuO выше 1000° полученные результаты трудно интерпретировать образованием эвтектики между окисью и закисью меди. Вероятно, расплав состава Cu_2O_3 является индивидуальным соединением, представляющим собой новую, неизвестную ранее окись меди.

Поступило
13 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Торопов, В. П. Берзаковский и др., Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник, ч. 2, Л., 1970. ² М. Т. Мищенко, Строение, механизм образования закиси меди и ее электрические свойства, Львов, 1959. ³ В. П. Жузе, Б. В. Курчатов, ЖЭТФ, 2, № 5—6, 309 (1932). ⁴ Н. Wieder, A. W. Grandepa, J. Phys. Chem., 66, № 5, 816 (1962). ⁵ R. Delhees, Bull. Soc. Roy. Sci., hige, 28, № 9—10, 234 (1959). ⁶ М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, М., 1955.