

УДК 541.165

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Ю. ДОБРОВИНСКИЙ, С. Л. МЕСНЯНКИНА, А. Н. МЕНЬ, В. Б. ФЕТИСОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

КЛАСТЕРНАЯ ТЕОРИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В работах (¹⁻⁴) предложен метод кластерных компонентов для описания коцентрационной зависимости различных структурно чувствительных свойств твердых растворов. В этом методе основную роль играет выбор кластерных компонентов, который определяется разложением матрицы раствора на элементарные матрицы кластерных компонентов, часть из которых может быть гипотетической.

В данной работе предлагается выбирать кластерные компоненты для описания свойств нестехиометрических соединений на основании фазовых диаграмм и фазовых гетерогенных равновесий. Нестехиометрическое соединение, обладающее областью гомогенности, рассматривается как ограниченный раствор кластеров, реально существующих на фазовой диаграмме. Один из кластеров, образующий каркас (основу) раствора, будем называть «хозяином», а остальные кластеры «гостями», следуя (⁵). При этом дефектность «хозяина» принимается минимальной в пределах области гомогенности, а увеличение дефектности раствора обусловлено ростом концентрации изоморфного кластера «гостя». Свойство раствора в этой модели может быть представлено в виде

$$f = \sum_i c_i f_i \quad (1)$$

где c_i — концентрация кластеров, f_i — свойство кластеров, $\sum_i c_i = 1$. В зависимости от того, какие имеются данные, можно теоретически определить либо свойство нестехиометрического соединения, либо концентрацию компонентов раствора, либо свойства малых примесей или «гостей», либо их состав. Это, в свою очередь, позволяет делать выводы о возможном гетерогенном равновесии и условиях получения данного соединения.

Рассмотрим конкретные примеры.

а) Система Fe—O в области гомогенности вюстита $\text{FeO}_{1+\delta}$. В литературе имеется большое количество данных по физическим и физико-химическим свойствам вюстита в зависимости от его состава (⁶⁻¹²). Вюстит в области гомогенности рассматривается, исходя из фазовой диаграммы, как ограниченный твердый раствор вюстита с минимальной дефектностью и изоморфного с ним стехиометрического магнетита. Следуя уравнению (1), можно записать:

$$f = c f'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + (1-c) f_{\text{FeO}_{1+\delta_1}}, \quad (2)$$

где f — свойство вюстита в области гомогенности, c — концентрация магнетита, $f'_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ — свойство магнетита изоморфного вюститу, $f_{\text{FeO}_{1+\delta_1}}$ — свойство вюстита с минимальной дефектностью. Исходя из уравнения (2), любое свойство вюстита в области гомогенности должно линейно зависеть от дефектности:

$$f = f_{\text{FeO}_{1+\delta_1}} + c (f'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - f_{\text{FeO}_{1+\delta_1}}). \quad (3)$$

Зависимость параметра кристаллической решетки вюститита от состава может быть представлена в виде

$$a_{\text{FeO}_{1+\delta}} = a_{\text{FeO}_{1+\delta_1}} + c(a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - a_{\text{FeO}_{1+\delta_1}}). \quad (4)$$

Расчет проведен для температуры 1000° С.

Параметр решетки вюститита минимальной дефектности при данной температуре $a_{\text{FeO}_{1,045}} = 4,311 \text{ \AA}$ (^{6, 13}). Магнетит, находящийся в равновесии с вюститом, обладает минимальной дефектностью и является стехиометрическим соединением (¹⁴) с параметром кристаллической решетки $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,394 \text{ \AA}$ (⁹). Параметр решетки магнетита изоморфного с вюститом будет равен $a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1/2 a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4,197 \text{ \AA}$, а состав $\text{FeO}_{1,333}$. Такое представление согласуется с работами Рота (¹⁵).

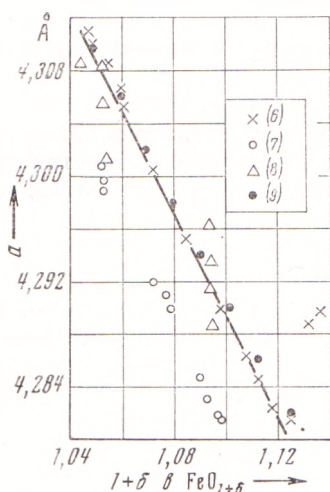


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки вюститита от дефектности. Точки — эксперимент. Данные (⁶⁻⁹), прямая — расчет

Рис. 2. Зависимость состава равновесной газовой фазы и парамагнитной восприимчивости от дефектности вюститита. Точки — эксперимент. Данные (¹⁰) и (⁶), кривые — расчет

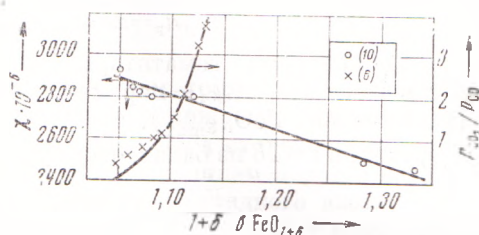


Рис. 2

С использованием этих данных, задаваясь различными значениями параметра кристаллической решетки вюститита в пределах области гомогенности для 1000°, из уравнения (4) определены соответствующие значения c , затем с помощью уравнения (5):

$$\delta = 0,045 + 0,288 c, \quad (5)$$

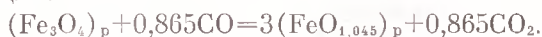
полученного из балансового уравнения $\text{FeO}_{1+\delta} = c\text{FeO}_{1,353} + (1-c)\text{FeO}_{1,045}$, рассчитана дефектность вюститита. Расчет, как видно из рис. 1, дает хорошее согласие с экспериментом (⁶⁻⁹).

Зависимость парамагнитной восприимчивости можно представить, согласно уравнению (3), выражением

$$\chi = \chi_{\text{FeO}_{1,045}} + c(\chi'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \chi_{\text{FeO}_{1,045}}). \quad (6)$$

Использование данных (¹⁰) позволяет получить величину $\chi_{\text{FeO}_{1,045}} = 2893 \cdot 10^{-6}$ и $\chi'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2439 \cdot 10^{-6}$, которая хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2).

Расчет состава газовой фазы, равновесной вюститу с различной дефектностью, проведен с помощью уравнения, полученного из закона действующих масс реакции:



Константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{(1-c)^3_{\text{FeO}_{1,045}} \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^{0,865}}{c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}. \quad (7)$$

Поскольку константы твердого раствора не взаимодействуют, вместо активностей в уравнении (7) введены концентрации. Проведя простые математические преобразования, получим окончательное выражение

$$\ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) \int_{\ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^0} d \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{1}{0,865} \left[\int_{\ln c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0}^{\ln c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} d \ln c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 3 \int_{\ln (1-c)_{\text{FeO}_{1,045}}^0}^{\ln (1-c)_{\text{FeO}_{1,045}}} d \ln (1-c)_{\text{FeO}_{1,045}} \right] \quad (8)$$

Нуликом обозначены начальные условия интегрирования.

Сравнение расчетных значений с экспериментом ⁽⁶⁾ представлено на рис. 2. Отклонения от экспериментальных данных в области вюстита с малой дефектностью объясняются, во-первых, приближениями теории, во-вторых, трудностью экспериментального определения состава вюстита равновесного газовой фазе.

б) Область гомогенности магнетита. По аналогии с вюститом область гомогенности магнетита ⁽¹⁴⁾ может быть представлена как ограниченный твердый раствор магнетита с изоморфным ему гематитом состава $\text{Fe}_3\text{O}_{4,5}$ ($\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$). Тогда параметр кристаллической решетки раствора может быть представлен уравнением

$$a_p = x a'_{\text{Fe}_3\text{O}_{4,5}} + (1-x) a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (9)$$

где x — концентрация гематита, изоморфного магнетиту, $a'_{\text{Fe}_3\text{O}_{4,5}}$ — параметр решетки гематита, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ — параметр решетки стехиометрического магнетита (равновесного $\text{FeO}_{1,5\text{max}}$).

Определив $x=2\delta$ из балансового уравнения



получим окончательное расчетное выражение

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}} = 2\delta a'_{\text{Fe}_3\text{O}_{4,5}} + (1-2\delta) a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (10)$$

С использованием экспериментально найденной зависимости ⁽¹⁴⁾ параметра решетки нестехиометрического магнетита от дефектности δ рассчитан параметр кристаллической решетки гематита, изоморфного магнетиту:

$$a'_{\text{Fe}_3\text{O}_{4,5}} = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}} - (1-2\delta) a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{2\delta}.$$

Усреднение по найденным значениям дало $a' = 8,331 \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с экспериментально найденной величиной $a_{\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3} = 8,33 \text{ \AA}$ ⁽¹⁶⁾.

Свердловский институт
народного хозяйства

Поступило
28 V 1973

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Мень и др., ДАН, 188, № 1, 139 (1969). ² А. Н. Мень и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 135 (1970). ³ A. N. Men et al., J. Phys. Chem. Sol., 31, 2117 (1970). ⁴ А. Н. Мень и др., ЖФХ, 46, 1516 (1972). ⁵ Нестехиометрические соединения, М., 1971. ⁶ R. L. Levin, J. B. Wagner jr., Trans. Met. Soc. AIME, 236, 516 (1966). ⁷ E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., 1, 29 (1933). ⁸ C. T. Fujii, R. A. Meussner, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1259 (1968). ⁹ P. K. Foster, A. J. E. Welch, Trans. Farad. Soc., 52, 1636 (1956). ¹⁰ С. М. Ария, Г. Гроссман, ЖНХ, 1, 2210 (1956). ¹¹ J. Bransky, A. Z. Hed, J. Am. Ceram. Soc., 51, № 4, 231 (1968). ¹² L. S. Darken, R. W. Curry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1398 (1945). ¹³ J. Campserveux et al., Ann. Chim., 5, 250 (1970). ¹⁴ Ю. Д. Третьяков, Автореф. докторской диссертации, МГУ, 1965. ¹⁵ W. L. Roth, Acta crystallogr., 13, 140 (1960). ¹⁶ C. W. van Oosterhout, C. J. M. Rooijmans, Nature, 181, № 4601, 44 (1958).