

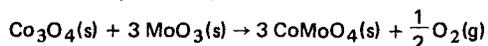
CONTROLE DE REACTIONS ET DETERMINATION D'ETATS QUASI-STATIONNAIRES PAR COUPLAGE D'ANALYSES THERMOMAGNETIQUE ET THERMOGRAVIMETRIQUE

G. Thomas et F. Ropital

DEPARTEMENT DE CHIMIE-PHYSIQUE DES PROCESSUS INDUSTRIELS,
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE,
158, COURS FAURIEL 42023 SAINT-ETIENNE, CEDEX, FRANCE

(Reçu le 14 Mars 1983)

A thermo magnetic analysis (TMA) apparatus is used to follow reactions under controlled conditions of temperature and pressure with the Faraday method. Relations giving the conversion degree λ_x at a given time t as a function of the sample susceptibility χ are presented. Methods for studying the effects of the magnetic field on the reaction kinetics are considered. In particular, the kinetic curves obtained for the reaction



are the same whatever the values of B ($0-0.826 \text{ Wbm}^{-2}$). It can be concluded that gas emanation and magnetic transformations related to structure changes are simultaneous, and the steady-state treatment is applicable.

Pour suivre l'évolution d'une réaction solide-solide, plusieurs méthodes fondées sur la mesure d'une grandeur liée au degré d'avancement de la réaction sont envisageables: l'analyse chimique, l'analyse cristallographique, l'étude des propriétés physiques (magnétisme [1–4], dilatométrie par exemple). La plupart des méthodes utilisées pour les réactions avec et surtout sans dégagement gazeux sont discontinues, les mesures s'effectuant à 25° après trempe de l'échantillon. Pour suivre de façon continue l'évolution d'un système chimique, nous utiliserons un dispositif permettant la mesure simultanée de la masse et de la susceptibilité d'un échantillon. Nous indiquerons comment relier le degré d'avancement de la réaction à ces mesures.

Nous proposons ensuite de montrer que la comparaison des courbes cinétiques déduites de mesures de susceptibilité et de celles obtenues à partir de mesures de perte de masse permet d'obtenir des renseignements sur la vitesse réactionnelle.

Description de l'appareillage

L'appareillage utilisé permet d'étudier les propriétés massiques et magnétiques d'échantillons placés sous atmosphère et température contrôlées.

La balance "SETARAM MTB 10.8" utilisée, a une sensibilité 10^{-7} N. Elle est équipée d'un enregistreur "SEFRAM" à deux voies permettant le tracé simultané de la température et de la force, et d'un voltmètre numérique "AOIP MNK 177" pour recopier les données sur ordinateur. Une nacelle cylindrique en or de 7 mm de diamètre et 5 mm de hauteur contenant l'échantillon est suspendue grâce à une chaînette en or au fléau de la balance. Le tout est enterré dans une enceinte étanche.

Un *microfour* "SETARAM HT 40" permet de chauffer le produit entre 25 et 1000°. L'élément chauffant est un fil en Platine Rhodié disposé suivant deux grecques semi-cylindriques, symétriques et alimentées en parallèle, le rendant amagnétique.

Ce four est commandé par un régulateur programmeur de température "SETARAM PRT 3000". Il est refroidi par une jacquette où circule de l'eau thermo-régulée.

Un *électroaimant* "DRUSCH EAF 11 U" permet d'obtenir une induction maximale de 0.826 Wbm^{-2} et un produit induction-gradient d'induction $(B \frac{dB}{dx})$ constant à 1% près dans un volume utile de $14 \times 14 \times 14 \text{ mm}^3$.

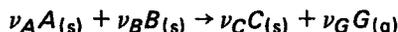
L'alimentation "DRUSCH LF" de l'électroaimant offre une stabilité de courant de 10^{-5} avec une intensité de 100 A sous 25 V au maximum de puissance. Dans ces conditions, la sensibilité de l'ensemble est donnée par $B \frac{dB}{dx} = 8.36 \text{ Weber}^2\text{m}^{-5}$.

Un ensemble de pompage secondaire composé d'une pompe primaire à palettes "BEAUDOIN" et d'une pompe à diffusion d'huile "LEYBOLD" est relié à l'enceinte de mesure. Il permet d'obtenir des pressions inférieures à 0.1 Pa mesurées par une jauge "ALPHAVAC" au niveau de l'échantillon.

Un dispositif d'introduction de gaz permet de travailler éventuellement en atmosphère contrôlée. La pression des gaz introduits peut être mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure ou d'un manomètre à huile.

Calcul du degré d'avancement à partir de la mesure de susceptibilité globale

Considérons la réaction solide-solide avec dégagement gazeux suivante:



où ν_i représente le coefficient stoechiométrique du composé i .

L'application d'un champ magnétique H fait subir à l'échantillon une force [5]:

$$F = \frac{m\chi}{\mu_0^2} B \frac{\partial B}{\partial x} \quad (1)$$

où B représente l'induction magnétique, χ la susceptibilité massique de l'échantillon et μ_0 la perméabilité du milieu.

La mesure de cette force permet de déterminer la susceptibilité de l'échantillon et le degré d'avancement de la façon suivante:

Soient χ_A, χ_B, χ_C les susceptibilités magnétiques massiques respectives des composés A, B et C .

Soient x_A, x_B, x_C les fractions massiques respectives des composés A, B et C .

En admettant les lois d'additivité des susceptibilités magnétiques, il est possible d'exprimer la susceptibilité globale du mélange à l'instant t par la relation:

$$\chi(t) = x_A(t)\chi_A + x_B(t)\chi_B + x_C(t)\chi_C \quad (2)$$

Considérons un mélange solide constitué de n_A^0 moles de A et n_B^0 moles de B au départ, dans lequel le composé B peut être en excès. L'espèce A sera totalement consommée en fin de réaction. Dans ces conditions, il est possible d'écrire les expressions des nombres de moles des composés A, B, C à un instant t où le degré d'avancement est λ :

$$n_A = n_A^0(1 - \lambda)$$

$$n_B = n_B^0 - \lambda n_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A} = n_A^0 \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)$$

$$n_C = \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} n_A^0$$

$n = \frac{n_B^0}{n_A^0}$ représente la composition initiale du mélange.

Ces relations permettent d'exprimer les fractions massiques de chaque composé:

$$x_A = \frac{(1 - \lambda)M_A}{(1 - \lambda)M_A + \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (3)$$

$$x_B = \frac{\left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B}{(1 - \lambda)M_A + \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (4)$$

$$x_C = \frac{\lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C}{(1 - \lambda)M_A + \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C} \quad (5)$$

où M_X représente la masse molaire du composé X .

La relation (2) devient

$$\chi = \frac{(1 - \lambda)M_A\chi_A + \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B\chi_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C\chi_C}{(1 - \lambda)M_A + \left(n - \lambda \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C}$$

d'où l'expression du degré d'avancement suivante:

$$\lambda = \frac{\chi - \chi_0}{\left(\frac{\nu_G M_G}{\nu_A (M_A + nM_B)}\right) \chi - \left(\frac{\nu_A M_A \chi_A + \nu_B M_B \chi_B - \nu_C M_C \chi_C}{\nu_A (M_A + nM_B)}\right)} \quad (6)$$

χ_0 est la susceptibilité du mélange initial

$$\chi_0 = \frac{M_A \chi_A + nM_B \chi_B}{M_A + nM_B}$$

Pour un mélange de départ stoechiométrique, nous avons

$$n = \frac{\nu_B}{\nu_A} = \frac{n_B^0}{n_A^0}$$

et le degré d'avancement peut s'écrire:

$$\lambda = \frac{\chi - \chi_0}{\chi_C - \chi_0} \frac{m(t)}{m_\infty} \quad (6')$$

car

$$m(t) = n_A^0 (1 - \lambda) M_A + n_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A} (1 - \lambda) M_B + \lambda \frac{\nu_C}{\nu_A} M_C n_A^0$$

et

$$m_\infty = m_{C\infty} = \frac{\nu_C}{\nu_A} n_A^0 M_C \quad (\text{masse du mélange final})$$

Dans l'étude de la synthèse du molybdate de cobalt, nous utiliserons des mélanges de composition stoechiométrique et nous appliquerons la relation (6') pour le calcul du degré d'avancement.

Les relations (6) et (6') peuvent être également appliquées au cas particulier des réactions gaz-solide (déshydratation, décarbonation, corrosion sèche) et aux réactions sans dégagement gazeux.

Couplage des méthodes d'analyse gravimétrique et magnétique

En opérant avec une balance magnétique, il est possible de suivre de manière quasiment continue l'évolution de la masse du système d'une part et de la force magnétique d'autre part (en appliquant à l'échantillon de façon périodique le champ magnétique). La figure 1 montre les conditions de l'expérience qui permet d'obtenir deux signaux S_1 et S_2 .

- le signal de variation de masse $S_1(t) = m(t) - m_0 = \Delta m(t)$
- le signal obtenu en présence du champ magnétique représentant la force magnétique $S_2(t) = F_m(t) = k_2 m(t) \chi(t)$.

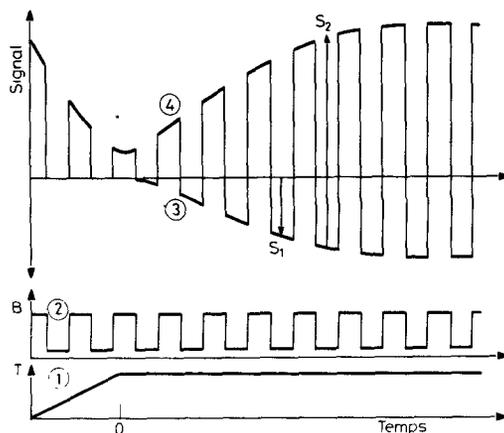


Fig. 1 Sequences des mesures. 1 – Programmation de la température T de l'échantillon en fonction du temps, 2 – Programmation du champ magnétique, 3 – Signal de perte de masse S_1 (à $B = 0$), 4 – Signal de force magnétique S_2 (à B non nulle et constante)

Pour une réaction avec dégagement gazeux, la méthode préconisée permet ainsi d'obtenir la courbe $\lambda_m(t)$ déduite de l'évolution de la perte de masse en fonction du temps, et la courbe $\lambda_x(t)$ déduite de la courbe de force magnétique et de perte de masse.

$$\lambda_m(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0}$$

$$\lambda_x(t) = \frac{\chi(t) - \chi_0}{\chi_C - \chi_0} \frac{m(t)}{m_\infty}$$

On dispose ainsi de deux mesures du degré d'avancement en opérant sur un échantillon unique placé dans des conditions données de température et de pression. Ces méthodes de mesures *couplées* apportent toujours plus de certitudes expérimentales que les méthodes de mesures simplement simultanées (où l'on opère sur deux échantillons différents mais placés dans les mêmes conditions). Cette particularité permet de contrôler soigneusement la validité de la méthode considérée et également de fournir des renseignements sur le régime cinétique de la réaction [6] comme l'exemple suivant va le montrer.

Etude d'une réaction avec dégagement gazeux – synthèse du molybdate de cobalt CoMoO_4

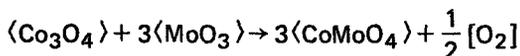
Nous avons choisi l'étude d'une réaction solide-solide avec dégagement gazeux pour appliquer cette méthode de mesure. L'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire pour de telles réactions est généralement admise mais ne peut pas toujours être vérifiée

directement par les moyens de mesure habituels. Nous allons montrer que dans le cas particulier de la synthèse du molybdate de cobalt, une telle vérification est possible.

(a) Caractéristiques des produits étudiés.

Conditions opératoires de la synthèse de CoMoO₄

Le molybdate de cobalt est obtenu par la réaction



Les oxydes de départ utilisés sont des produits "MERCK" pro analysi de grande pureté.

La cinétique réactionnelle a été suivie pour un mélange stoechiométrique d'oxyde de cobalt dont les grains ont une taille de l'ordre du micromètre, et d'oxyde de molybdène de granulométrie comprise entre 36 et 50 μm . Ces produits ont subi un malaxage doux de deux fois deux heures dans un mélangeur "TURBULA".

L'échantillon placé dans la nacelle de la balance magnétique décrite ci-dessus subit une montée en température à la vitesse de 0.17°s^{-1} . Puis il est maintenu à 460 ou 485° dans les conditions normales de pression. A ces températures seule la variété (a) de CoMoO₄ peut être obtenue [7].

Propriétés magnétiques des composés réactionnels

Pour calculer la susceptibilité magnétique d'un échantillon, il est nécessaire de soustraire à la force agissant sur l'échantillon la force F_v due à la nacelle pour la même température. Nous avons donc enregistré les courbes d'étalonnage $F_v = f(T)$ en choisissant comme valeur les inductions magnétiques sous lesquelles les mesures de susceptibilités sont effectuées ($B = 0.64 \text{ Wbm}^{-2}$ et $B = 0.826 \text{ Wbm}^{-2}$).

Etude du trioxyde de molybdène MoO₃

MoO₃ ayant une susceptibilité magnétique très faible, nous n'avons pu étudier les variations de cette dernière en fonction de la température.

A 25° nous avons mesuré $\chi = 6.3 \cdot 10^{-10} \text{ uem MKS kg}^{-1}$ (soit $0.05 \cdot 10^{-6} \text{ uem CGS g}^{-1}$). MoO₃ est très faiblement paramagnétique [8]. χ diminue quand la température augmente, on pourra pratiquement négliger χ_{MoO_3} par la suite.

Etude de l'oxyde de cobalt Co₃O₄

Nous avons enregistré la courbe $\chi = f(T)$ pour le même produit que celui utilisé dans les mélanges réactionnels (granulométrie de 1 μm environ) avec comme vitesse de montée en température $0.067^\circ \text{s}^{-1}$.

En traçant l'inverse de la susceptibilité molaire (χ^{-1} molaire) en fonction de la température absolue (figure 2) nous constatons que l'oxyde de cobalt a un comportement paramagnétique. A 25°, sa susceptibilité est assez importante

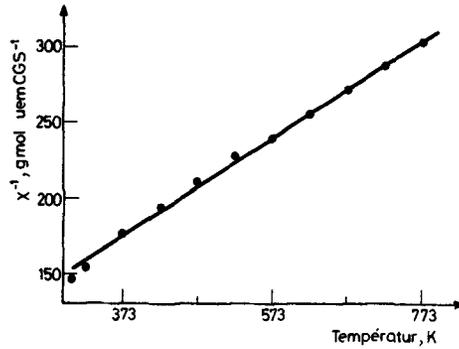


Fig. 2 Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de Co_3O_4 on fonction de la température

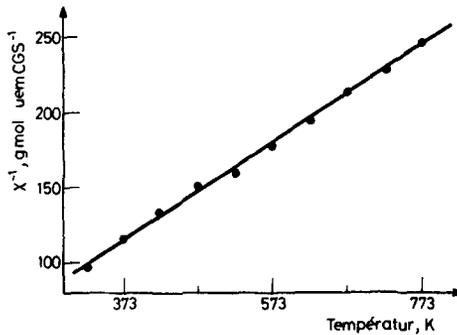


Fig. 3 Variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{CoMoO}_4(\text{a})$ en fonction de la température

$\chi = 3.55 \cdot 10^{-7}$ uem MKS kg^{-1} (soit $28.30 \cdot 10^{-6}$ uem CGS g^{-1}). Il suit la loi de Curie-Weiss entre 25 et 500° .

$$\chi_{\text{molaire}}^{-1} = \frac{T + 166}{3.89 \cdot 10^{-5}}$$

Nous obtenons une température de Curie $D = + 166$ K différente de celle mesurée par Roth $\Theta = - 53$ K [9].

Etude du molybdate de cobalt $\text{CoMoO}_4(\text{a})$

Le produit étudié, de la forme haute température (a) est obtenu après un traitement thermique de 24 heures à 520° .

La courbe $\chi_{\text{molaire}}^{-1} = f(T)$ (figure 3) obtenue pour la vitesse de montée en température de $0.067^\circ \text{ s}^{-1}$ montre que CoMoO_4 a un comportement paramagnétique entre 25° et 500° et qu'il suit la loi de Curie-Weiss:

$$\chi_{\text{molaire}}^{-1} = \frac{T - 46}{3.55 \cdot 10^{-5}}$$

A 25° Doyle [10] a trouvé $\chi = 6.43 \cdot 10^{-7}$ uem MKS kg^{-1} (soit $5.12 \cdot 10^{-5}$ uem CGS g^{-1}) valeur voisine de celle que nous avons mesurée $6.32 \cdot 10^{-7}$ uem MKS kg^{-1} ($5.03 \cdot 10^{-5}$ uem CGS g^{-1}).

(b) *Vérification de la loi d'additivité des susceptibilités magnétiques dans le cas de mélanges binaires Co_3O_4 - MoO_3*

Dans un mélange $A - B$, soit x_A la fraction massique de A et x_B celle de B .

Si χ_A et χ_B sont les susceptibilités massiques des composés A et B , les lois d'additivité des susceptibilités magnétiques permettent d'écrire la susceptibilité χ_{AB} du mélange:

$$\chi_{AB} = x_A \chi_A + x_B \chi_B$$

ou encore

$$\chi_{AB} = x_A (\chi_A - \chi_B) + \chi_B \quad (7)$$

Nous avons vérifié la validité de cette loi d'additivité grâce à des mélanges étalons Co_3O_4 - MoO_3 de composition connue et dont nous avons mesuré la susceptibilité magnétique. Nous avons ensuite comparé cette dernière à la valeur calculée grâce à l'équation (7).

Les valeurs des χ calculées et mesurées pour les différents mélanges à 25° sont comparées dans le tableau 1.

Tableau 1

	x_A	0.69	0.358	0.218	0.058
χ_{AB}	10^8 MKS kg^{-1} calculé	24.6	12.7	7.79	2.10
χ_{AB}	10^8 MKS kg^{-1} mesuré	25.2	13.5	7.56	2.14

Nous constatons que la loi d'additivité n'est suivie qu'à 3% près. Ceci constitue une première limitation de notre méthode.

Pour ces mêmes mélanges, nous avons vérifié que la taille des grains de MoO_3 n'a pas d'influence sur la susceptibilité globale de l'échantillon (grains de diamètre moyen compris entre 28 μm et 650 μm).

(c) *Influence du champ magnétique sur les courbes cinétiques ATG*

A une température donnée, la variation de masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps dans chacune des 3 expériences suivantes:

1. à induction magnétique nulle $\lambda_{m_1} = f(t)$
2. à $B = 0.64 \text{ Wbm}^{-2}$ $\lambda_{m_2} = g(t)$
3. à $B = 0.826 \text{ Wbm}^{-2}$ $\lambda_{m_3} = h(t)$

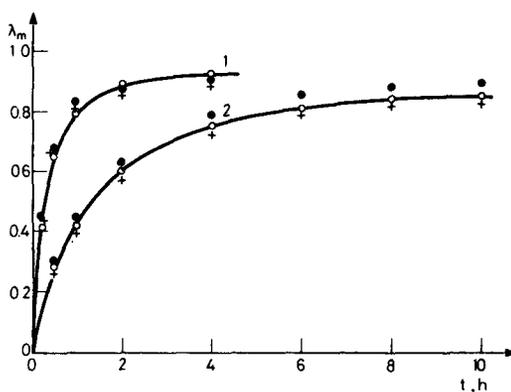


Fig. 4 Influence de l'induction magnétique B sur les courbes d'analyse thermogravimétrique (degré d'avancement λ -temps t). Courbes $\lambda = f(t)$ pour $\circ - B = 0$, $\times - B = 6.40$ kGauss, $\bullet - B = 8.26$ kGauss. 1 - Isothermes 480°C , 2 - Isothermes 460°C

Au cours des expériences 2 et 3, le champ est coupé périodiquement afin d'observer le signal S_1 de perte de masse. Les courbes obtenues sont toutes corrigées de la même façon pour tenir compte de la mise en équilibre entre Co_3O_4 et l'oxygène: cette correction reste faible ($< 3\%$) dans les conditions expérimentales choisies [11].

La figure 4 présente les résultats obtenus à deux températures différentes. Pour une température fixée les écarts enregistrés sur les 3 courbes $\lambda_{m_i}(t)$ ne sont pas significatifs: ils sont dus aux faibles différences de température observées entre chaque expérience et aux incertitudes de mesures.

Le champ magnétique n'a donc pas d'influence sur la cinétique de synthèse du molybdate de cobalt suivie par thermogravimétrie: le départ du gaz en cours de réaction s'effectue de la même manière quelle que soit l'intensité de l'induction magnétique imposée à l'échantillon ($0 \leq B \leq 0,826$ Wbm $^{-2}$).

(d) Comparaison des courbes ATG et ATM

A une température et une valeur de B fixées selon une programmation présentée figure 1, nous avons suivi sur un échantillon unique l'évolution des signaux S_1 et S_2 . Ces deux mesures simultanées nous permettent d'obtenir $\lambda_m(t)$ et $\lambda_x(t)$.

Sur la figure 5, l'isotherme obtenue à 460° montre que ces deux courbes se superposent à 1% près jusqu'à $\lambda = 0.7$. En fin de réaction, l'écart semble plus important, mais reste dans le domaine d'incertitude des mesures $\lambda_x(t)$. En effet, à l'imprécision de la loi d'additivité des susceptibilités s'ajoute celle de l'évaluation de la susceptibilité du produit final C: χ_C ne peut être obtenu en cours d'expérience car la réaction n'est jamais totale et la valeur de χ_C adoptée est celle d'un produit obtenu dans des conditions pas toujours identiques à celle de la synthèse étudiée. En supposant χ_0, m_0

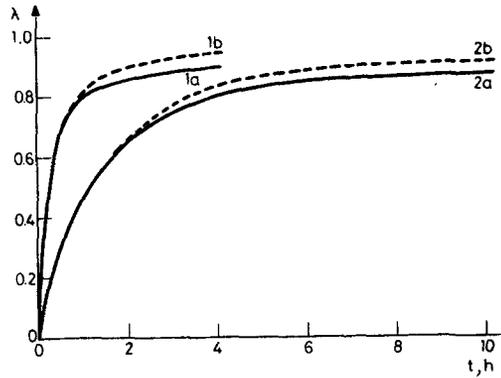


Fig. 5 Comparaison des courbes cinétiques obtenues par ATG - $\lambda_m(t)$ - et ATM - $\lambda_\chi(t)$ - avec $B = 8.26$ kGauss. Courbes: a - $\lambda_m(t)$, b - $\lambda_\chi(t)$, 1 - $T = 480^\circ\text{C}$, 2 - $T = 460^\circ\text{C}$

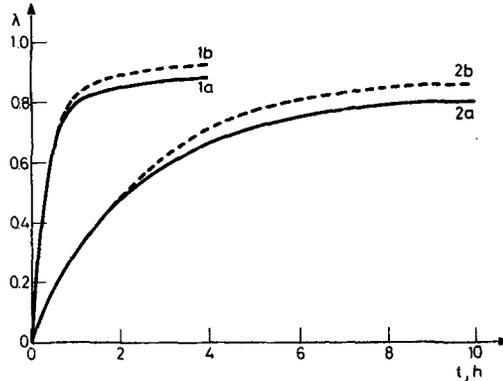


Fig. 6 Comparaison des courbes ATG et ATM avec $B = 6.4$ kGauss. Courbes: a - $\lambda_m(t)$, b - $\lambda_\chi(t)$, 1 - $T = 480^\circ\text{C}$, 2 - $T = 460^\circ\text{C}$

et $m(t)$ connus exactement (car mesurés dans les conditions d'expérience) l'erreur relative sur le degré d'avancement déterminé par mesure de susceptibilité peut s'écrire:

$$\frac{\Delta\lambda_\chi}{\lambda_\chi} = \frac{\Delta\chi_C}{\chi_C - \chi_0}$$

En prenant $\frac{\Delta\chi_{\text{CoMoO}_4}}{\chi_{\text{CoMoO}_4}} = 4\%$ on obtient $\frac{\Delta\lambda_\chi}{\lambda_\chi} = 6\%$ quand λ devient grand, l'erreur

peut devenir assez importante.

La figure 6 permet de comparer également des courbes λ_m et λ_χ avec une valeur de l'induction magnétique plus faible. On peut remarquer que les courbes restent toujours voisines, même si un écart systématique semble apparaître en fin de réaction.

Il est admis que ce type de réaction solide-solide s'effectue suivant un régime pur de diffusion au sein du produit final. Ceci implique que la vitesse de désorption du gaz émis par la réaction doit être égale à la vitesse de changement de phase et donc aux flux de diffusion.

Les propriétés magnétiques d'un échantillon sont extensives et d'ordre structural. Lors d'une réaction, la variation de susceptibilité enregistrée est donc une mesure de la vitesse de formation de la nouvelle (ou des nouvelles) phase(s) et de la disparition de l'ancienne (ou des anciennes).

Le contrôle de la réaction par ATG permet de suivre l'étape de désorption du gaz et le contrôle par ATM celle de changement de phase.

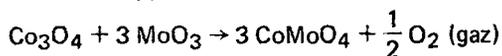
Le couplage de ces deux méthodes nous a permis de montrer que dans le cas de la réaction de synthèse de CoMoO_4 , les courbes cinétiques $\lambda_m(t)$ et $\lambda_x(t)$ sont identiques aux incertitudes de mesure près.

Ceci permet de conclure [6] que le régime cinétique de la réaction de synthèse du molybdate de cobalt est bien quasi-stationnaire, comme certaines études le laissent supposer [11].

Conclusion

La méthode de mesures couplées de la variation de masse et de susceptibilité magnétique d'un échantillon subissant une réaction avec dégagement gazeux a été présentée.

Elle a permis de montrer que l'on pouvait, de façon simple, envisager l'étude de régimes quasi-stationnaires pour des réactions avec émanation – ou absorption de gaz –, telles des déshydratations, des corrosions de métaux ou d'alliages. L'étude que nous avons développée sur la réaction



a confirmé l'hypothèse d'un tel régime quasi-stationnaire.

Par ailleurs une série d'expériences a montré que le champ magnétique n'a pas d'influence sur la réaction de synthèse du molybdate de cobalt.

Enfin, la précision des mesures semble suffisante pour suivre de façon assez sensible de nombreuses réactions. En particulier, dans le cas des réactions solide-solide sans dégagement gazeux, la méthode thermomagnétique peut s'avérer très utile, car aucune méthode de mesure continue, simple et assez faible ne peut être mise en œuvre.

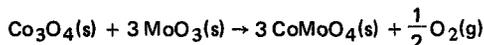
* * *

Nous tenons à remercier Monsieur Grenier qui nous a permis d'effectuer les essais préliminaires à ce travail, au laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux 1, et dont les conseils ont orienté notre étude.

Bibliographie

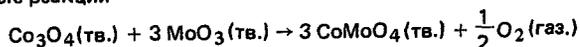
- 1 L. Dziembaj et J. Ziolkowski, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 20 (7) (1972) 725.
- 2 D. Mehadjiev et E. Nikolova-Zhecheva, Thermochim. Acta, 51 (1981) 343.
- 3 D. Shamir et M. Steinberg, Prog. Vac. Microbalance Tech., 2 (1973) 19.
- 4 Z. C. Szabó, I. Batta et F. Solymosi, Proc. Fourth Int. Symp. Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 409.
- 5 M. M. Schieber, Experimental Magnetochemistry, North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1967.
- 6 R. Lalauze, A. Souchon et M. Soustelle, Oxid. Metals, 10 (2) (1976) 105.
- 7 J. Haber, J. Less. Comm. Met., 36 (1974) 277.
- 8 J. Baudet, J. Chim. Phys., 58 (1961) 845, d'après C. Gleitzer [12].
- 9 W. L. Roth, Gen. Elec. Res. Labs. Rept., RL 3940, (1963), d'après C. Gleitzer [12].
- 10 W. P. Doyle, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1185, d'après C. Gleitzer [12].
- 11 D. Ingrain et G. Thomas, J. Chim. Phys., 80 (2) (1983) 192.
- 12 C. Gleitzer, Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1976.

Zusammenfassung – Eine Apparatur zur Ausführung thermomagnetischer Analysen (TAM) wurde zusammengestellt, um Reaktionen bezüglich Temperatur und Druck unter kontrollierten Bedingungen mit der Faraday-Methode verfolgen zu können. Die bei Konversionsgrad λ_x bei einer gegebenen Zeit in Funktion der Probenssuszeptibilität beschreibenden Beziehungen werden angegeben. Methoden zur Untersuchung der Wirkung des magnetischen Feldes auf die Reaktionskinetik werden erörtert. Besonders die für die Reaktion



erhaltenen kinetischen Kurven sind unabhängig vom Wert von B ($0-0.826 \text{ Wbm}^{-2}$). Es kann gefolgert werden, dass Gasemanation und durch Strukturveränderungen bedingte Veränderungen der magnetischen Eigenschaften gleichzeitig verlaufende Prozesse sind und ein stationärer Zustand angenommen werden kann.

Резюме – С помощью термогравиметрического и термомагнитного анализов осуществлен контроль реакций и определение их динамического состояния. Смонтирована аппаратура для термомагнитного анализа с целью исследования реакций при контролируемых температуре и давлении методом Фарадея. Представлены соотношения степени превращения λ_x за данное время в зависимости от восприимчивости χ вещества. Обсуждены методы исследования влияния магнитного поля на кинетику реакций. В частности, кинетические кривые реакции



принимают любые значения B от 0 до 0.826 Wbm^{-2} . Сделано заключение, что выделение газа и магнитные превращения, одновременно связаны со структурными изменениями и в этом случае применимо предположение динамического состояния.