

5. Гетерогенные химические реакции / Под ред. М. М. Павлюченко. — Минск : Мин. политехн. ин-т, 1961. — 270 с.
6. Белякова Е. П., Двернякова А. А. Солянокислотный способ переработки ильменитовых концентратов. — Киев : Наук. думка, 1971. — 156 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,  
Киев

Поступила 28.05.84

УДК 546.72:546.631:541.124:543.42.025

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ $Fe_2O_3$ В $Sc_2O_3$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ф. К. Егоров, Г. А. Тетерин, Е. М. Менчук, С. П. Екимов,  
Т. М. Школьникова, Е. Г. Семин

В соответствии с работой [1] в системе  $Fe_2O_3$ — $Sc_2O_3$  установлено существование твердых растворов на основе  $Fe_2O_3$  и  $Sc_2O_3$ . При этом кубический твердый раствор со структурой  $Sc_2O_3$  содержит максимально 55 мол. %  $Fe_2O_3$ , ромбоэдрический твердый раствор на основе  $Fe_2O_3$  содержит максимально 27 мол. %  $Sc_2O_3$ . Указанные твердые растворы, обладая ферромагнитными свойствами, представляют интерес для материаловедения и могут быть использованы в качестве мягких магнитных материалов, полупроводников и т. д.

Данная работа посвящена изучению динамики формирования твердых растворов на основе  $Sc_2O_3$  в области малых добавок  $Fe_2O_3$ . В качестве исходных материалов использовали оксид скандия  $Sc_2O_3$  марки «ос. ч.», содержащий 99,99 % основного материала, и  $Fe_2O_3$  в виде моноизотопной формы  $^{57}Fe$ . Динамику растворения изучали в интервале 850—1300° при продолжительности до 100 ч. Образцы синтезировали в силиевых печах в закрытых тиглях для предотвращения восстановления  $Fe_2O_3$ . Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-2 (излучение железное). Для определения состояния введенной добавки в оксидных материалах использовали метод ЯГР-спектроскопии, спектры сняты на установке ЯГР-4 с анализатором АН-4096.

Кинетические данные строили на основании количественной обработки мессбауэровских спектров, обрабатывали их по известным уравнениям формальной кинетики. Линеаризацию и выбор уравнений проводили по программе ЛИНРЕГР, составленной на языке АЛГОЛ-60 и реализованной на ЭВМ-М-222.

Кинетическую модель выбирали на основе сравнений коэффициентов корреляции уравнений, линеаризованных относительно констант скорости реакции:  $\Phi(\alpha) = A + k \cdot \tau$ , где  $A$  — некоторый постоянный параметр;  $k$  — константа скорости реакции;  $\tau$  — время, мин;  $\alpha$  — степень превращения, доли единицы,  $\Phi(\alpha)$  — интегральная форма кинетического уравнения. В качестве исходных данных для статистического анализа вводили значения  $\tau$  и  $\Phi(\alpha)$  при значении  $\alpha_i$ , соответствующем  $\Phi(\alpha)$ .

В смесях  $Fe_2O_3$ — $Sc_2O_3$  (при содержании  $Fe_2O_3$  2 вес. %) первичная стадия взаимодействия включает стадию разукрупнения частиц  $Fe_2O_3$ , характеризующую процесс припекания разнородных частиц [2], связанный с распределением менее поверхностно-активного вещества по поверхности более активного вещества. Это достаточно отчетливо видно на спектрах ЯГР — наблюдается уширение линий секстиплета и появление центральной линии КР ( $\Delta = 0,7 \pm 0,1$  мм/с,  $\delta = 0,5 \pm 0,05$  мм/с), характеризующей суперпарамагнитное состояние  $Fe_2O_3$ . На рис. 1 приведены спектры ЯГР системы  $Fe_2O_3$ — $Sc_2O_3$ , отражающие их эволюцию в процессе термообработки при выдержке 60 мин. На

спектре  $\alpha$  (температура термообработки  $850^\circ$ ) отмечено наличие уширенного секстиплета с параметрами  $H_{\text{эфф}} = 515 \pm 5$  кЭ, характеризующего  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным размером зерен, и сложной центральной части с параметрами  $\Delta = 0,7 \pm 0,1$  мм/с,  $\delta = 0,5 \pm 0,05$  мм/с, отвечающей, по видимому,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в суперпарамагнитном состоянии и растворенному в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Дальнейшее увеличение температуры термообработки до  $1000$  и  $1200^\circ$  приводит к изменению вида спектра ЯГР, проявляющегося в

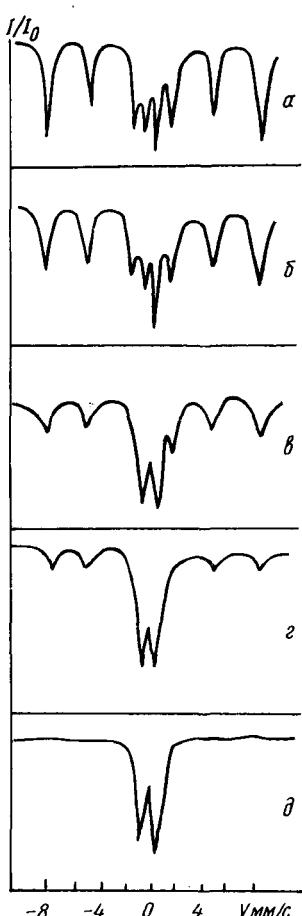


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$  с содержанием 2 вес. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приготовленных при  $850$  ( $\alpha$ ),  $1000$  ( $\beta$ ),  $1200$  ( $\gamma$ ),  $1300^\circ$  ( $\delta$ ) — выдержка 1 ч, и  $1300^\circ$  ( $\epsilon$ ) — выдержка 100 ч.

уширении и уменьшении интенсивности линий секстиплета, а также в увеличении интенсивности линии центрального дублета квадрупольного расщепления. Это свидетельствует о том, что по мере повышения температуры наблюдается перераспределение полутонкого оксида железа: уменьшается содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ферромагнитном и суперпарамагнитном состояниях, увеличивается содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в твердом растворе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

При температуре  $1300^\circ$  и длительности термообработки 1 ч происходит достаточно полное растворение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в полутонком оксиде скандия, что подтверждается практическим отсутствием линий секстиплета, характерных для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Увеличение длительности термообработки до 100 ч приводит к полному исчезновению линий секстиплета; спектр ЯГР представляет собой хорошо разрешенный дублет квадрупольного расщепления с параметрами  $\Delta = 0,7 \pm 0,1$  мм/с,  $\delta = 0,5 \pm 0,05$  мм/с, характерный для  $\text{Fe}^{3+}$ , растворенного в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , что согласуется с диаграммой состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$  [1]. На рис. 2, 3 приведены результаты по изучению кинетики растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Кинетический анализ приведенных данных свидетельствует о том, что более

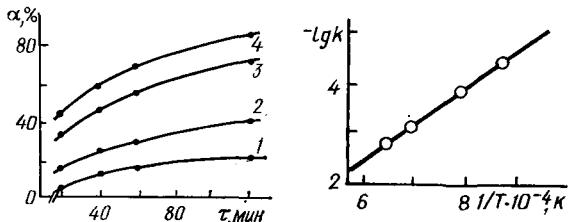


Рис. 2. Зависимость степени превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от продолжительности отжига при температуре,  $^\circ\text{C}$ : 1 —  $850$ ; 2 —  $1000$ ; 3 —  $1200$ ; 4 —  $1300$ .

Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$ .



подходящим уравнением для обработки результатов является уравнение Гинстлинга — Броунштейна:  $k \cdot \tau = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ , где  $\alpha$  — степень взаимодействия, доли единицы;  $\tau$  — продолжительность реакции, мин;  $k$  — коэффициент, пропорциональный скорости реакции.

В результате статистического анализа получено, что экспериментальные результаты наилучшим образом описываются уравнением Яндерса и Гинстлинга — Броунштейна, что свидетельствует об идентичности лимитирующих стадий процесса, включающих диффузию реагентов через слой образовавшегося продукта реакции. Энергию активации процесса формирования твердого раствора рассчитывали методом наименьших квадратов (программа ЛИНРЕГР) в предположении справедливости аррениусовой зависимости:  $\ln k = \ln A_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}$ , где  $k$  — константа, пропорциональная константе скорости реакции;  $A_0$  — постоянная;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура.

Для процессов разукрупнения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и перехода в суперпарамагнитное состояние характерна энергия активации процесса 11 ккал/моль (для расчетов использовалось кинетическое уравнение Рогинского:  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \tau$ ). Энергия активации процесса растворения составляет 27 ккал/моль. Приведенная величина свидетельствует о том, что процесс образования твердого раствора лимитируется диффузией.

1. Cassedane I., Forestier H. Investigation of systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ . — С. г., 1960, 250, N 17, с. 2898.
2. Исследование системы  $\text{BeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / Е. Г. Семин, Н. А. Дмитриев, А. Ф. Зацепин и др. — Журн. прикл. химии, 1977, 50, № 9, с. 1988—1992.

Физико-хим. ин-т АН УССР,  
Одесса

Поступила 21.06.84

УДК 532.77+541.8

## СМЕЩЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ АНИЛИНА С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М. Н. Царевская, Е. В. Иванова

При выборе растворителей следует учитывать влияние специфической сольватации на реакционную способность веществ. Если в водных растворах протоноакцепторные свойства диметиланилина выше, чем у анилина [1], то в неводных растворителях относительная сила аминов зависит от их сольватации [2].

В настоящей работе изучено влияние ароматических аprotонных растворителей — *n*-хлортолуола, бензола, *n*-ксилола на реакционную способность некоторых гидроксилсодержащих соединений и анилина.

Указанные гидроксилсодержащие соединения уменьшают свои кислотные функции от фенола к бензиловому спирту и циклогексанолу вследствие снижения влияния  $\pi$ -электронов на подвижность водорода гидроксильной группы. Это влияние так же, как и протоноакцепторные свойства анилина, может изменяться под действием аprotонных растворителей. Изменение реакционной способности компонентов растворителями приводит к смещению равновесий, которые были изучены по выходу продуктов реакции изомолярной серии растворов. Выход рассчитывали на основании температурных депрессий (табл. 1) методом последовательных приближений с учетом изменения ассоциативного состояния реагирующих компонентов в ходе реакции [3] по уравнению

$$m_{A_p B_q} = \frac{\Delta \Sigma m - m_A^* (f_A - f_A^*) - m_B^* (f_B - f_B^*)}{p f_A + q f_B - 1},$$