

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. Школьников, 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 силитовых 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; τ — время, мин; α — степень превращения, доли единицы, $\Phi(\alpha)$ — интегральная форма кинетического уравнения. В качестве исходных данных для статистического анализа вводили значения τ и $\Phi(\alpha)$ при значении α_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, $\delta = 0,5 \pm \pm 0,05$ 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 *a* (температура термообработки 850°) отмечено наличие уширенного секстиплета с параметрами $H_{\text{эф}} = 515 \pm 5$ кЭ, характеризующего Fe_2O_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, Fe_2O_3 в суперпарамагнитном состоянии и растворенному в Sc_2O_3 .

Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 1000 и 1200° приводит к изменению вида спектра ЯГР, проявляющегося в

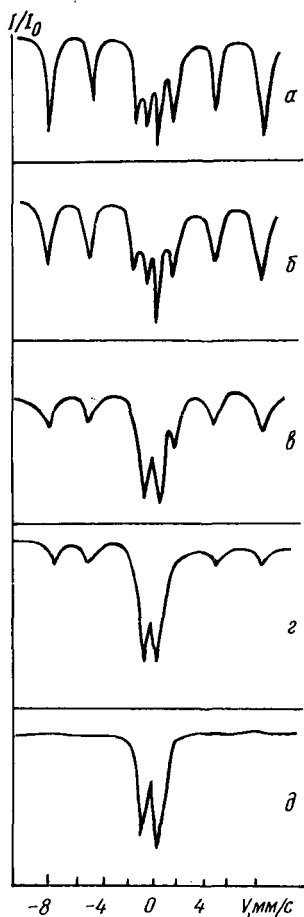


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Sc}_2\text{O}_3$ с содержанием 2 вес. % Fe_2O_3 , приготовленных при 850 (а), 1000 (б), 1200 (в), 1300° (г) — выдержка 1 ч, и 1300° (д) — выдержка 100 ч.

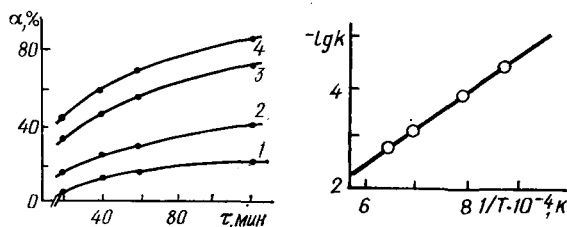


Рис. 2. Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от продолжительности отжига при температуре, °С: 1 — 850; 2 — 1000; 3 — 1200; 4 — 1300.

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$.

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 полторного оксида железа: уменьшается содержание Fe_2O_3 в ферромагнитном и суперпарамагнитном состояниях, увеличивается содержание Fe_2O_3 в твердом растворе Fe_2O_3 в Sc_2O_3 .

При температуре 1300° и длительности термообработки 1 ч происходит достаточно полное растворение Fe_2O_3 в полторном оксиде скандия, что подтверждается практическим отсутствием линий секстиплета, характерных для Fe_2O_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 Fe^{3+} , растворенного в Sc_2O_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 Fe_2O_3 в Sc_2O_3 . Кинетический анализ приведенных данных свидетельствует о том, что более

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

В результате статистического анализа получено, что экспериментальные результаты наилучшим образом описываются уравнением Яндера 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 аррениусовской 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 Fe_2O_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 Fe_2O_3 — La_2O_3 , Fe_2O_3 — Sc_2O_3 .— С. г., 1960, 250, N 17, с. 2898.
2. Исследование системы BeO — Fe_2O_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 апротонных 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 π -электронов на подвижность водорода гидроксильной группы. Это влияние так же, как и протоноакцепторные свойства анилина, может изменяться под действием апротонных растворителей. Изменение реакционной способности компонентов растворителями приводит к смещению равновесий, которые были изучены по выходу продуктов реакции изомольной 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

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