

рой характерно для ферромагнитного материала. Немонотонный характер этого уменьшения можно объяснить наличием в образце ультрадисперсных фракций, теряющих ферромагнитные свойства при более низких температурах, чем компактное железо. Кривая на рис. 3 имеет особенность, характерную для размытого перехода Кюри при температуре 970 К, что несколько ниже температуры Кюри для компактного металла.

Таким образом, на примере железа показано, что натрий-аммиачный метод позволяет получить аморфные нанодисперсные частицы металлов и их оксидов. Высокая дисперсность синтезированных материалов проявлялась в седиментационной устойчивости полученных металлических частиц в аммиаке, отсутствии дифракционных пиков на рентгенограммах и наличии пика малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Дисперсность этих материалов проявлялась также в некоторых особенностях их магнитных свойств. Преимущество данного метода определяется, прежде всего, высоким восстановительным потенциалом аммиачного раствора натрия, а также возможностью синтеза оксидов, минуя стадию получения гидроксида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. Т.168. № 1. – С. 53-83.
2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. Москва: Мир, 1971. – С. 216.
3. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва: Мир, 1974. – Т.2. – 751 с.
4. Bertaut E.F. // Acta Cryst. – 1950. – Vol. 3. – P. 14-18.
5. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Москва: Мир, 1983. – С. 302.

УДК 621.38.12

В.В. Паньков, доцент, д.х.н.; В.В. Карпович, инженер; С.В. Козлов, мл.н.с.;  
Л.И. Куницкий, инженер

#### ПРОЦЕССЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ (Ni,Zn,Fe)O

Oxidation of wustite-type solutions (Ni,Zn,Fe)O can lead to the precipitation of a spinel phase (Ni,Zn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at an inner reaction front. A representation of the reaction scheme and kinetics will be given. Observations of the macroscopic morphology of the spinel precipitates and on the structure of the precipitate/matrix interphase boundary are discussed.

В реальных условиях твердая фаза обычно не находится в равновесии с окружающей средой. Поэтому в результате, например, окисления на поверхности металла образуется оксидный слой. Кроме того, известно также явление внутреннего окисления. В этом случае, например для металлических сплавов, менее благородный металл образует вкрапления оксидной фазы внутри металлического сплава. Такие вкрапления обычно являются очень мелкодисперсными, а места их появления – дислокации и границы зерен. Было показано [1], что такой же морфологией микроструктуры могут обладать многокомпонентные оксиды металлов, если их катионы окисляются до более высоких степеней окисления, например по схеме (A,B)O → (A,B)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Внутренние реак-

ции имеют большой практический интерес, ибо они изменяют физические свойства оксидов.

Так как ионы кислорода в оксидах менее подвижны, чем катионы, то не их перемещение является ответственным за внутреннее окисление. Обычно твердый раствор оксидов, содержащий катионы, меняющие свою степень окисления при изменении потенциала кислорода, является нестехиометрическим, поэтому степень нестехиометрии будет функцией потенциала кислорода. Во многих переходных оксидах, например  $Ni_{1-\delta}O$ , разупорядоченность представлена вакансиями катионов и дырками. В связи с этим реакцию окисления в твердом растворе можно представить в виде  $1/2O_2 \leftrightarrow O^x + V_{Me}^* + nh^*$ . Таким образом, в условиях локального химического равновесия химический потенциал кислорода напрямую связан с химическим потенциалом катионных вакансий. Поэтому увеличение кислородного потенциала на поверхности твердого раствора  $(Ni,Zn,Fe)_{1-\delta}O$  и соответствующее увеличение потенциала катионных вакансий приведет к потоку катионных вакансий вовнутрь объемного материала. При этом потенциал кислорода внутри образца увеличивается, несмотря на то, что сам он не перемещается в решетке. После достижения определенного значения потенциала может произойти образование новой фазы, в состав которой входит металл с большей степенью окисления (Fe). Эта фаза может выпасть внутри образца, если поток окисленных катионов из образца на поверхность не будет превалировать над потоком катионных вакансий вовнутрь образца. В противном случае окисленный слой образовывался бы на поверхности твердого раствора  $(Ni,Zn,Fe)_{1-\delta}O$ . Реакцию внутреннего окисления в этом случае можно записать в виде



Эта реакция приводит к выпадению отдельных дендритов фазы со структурой шпинели  $(Ni,Zn,Fe)_3O_4$  в матрице твердого раствора  $(Ni,Zn,Fe)O$  (см. рис.).

Твердый раствор  $Ni_{0,46} Zn_{0,34} Fe_{0,2} O$  был приготовлен методом диффузионных пар в системе контактирующих таблеток  $Ni_{0,57} Zn_{0,43} O - Fe_2 O_3$ . После обжига такой диффузионной пары при  $1300^\circ C$  из ее реакционной зоны вырезалась пластинка, соответствующая составу  $Ni_{0,46} Zn_{0,34} Fe_{0,2} O$ . Окисление указанных образцов выполнялось в температурном режиме  $900-1100^\circ C$  на воздухе. После окисления образцы разрезались и полировались. Микроструктура и фазовый состав образовавшихся окисленных слоев исследовался на сканирующем электронном микроскопе Jeol 840 с энергодисперсионной приставкой Kevech.

Типичная микроструктура, полученная в результате окисления, представлена на рисунке.

Наблюдаемые дендриты образуют приповерхностный слой определенных размеров, как было установлено в работе. Квадрат толщины этого слоя для исследованной области температур линейно зависит от времени обжига. Рассчитанные из этой зависимости константы скорости роста окисленного слоя приведены для различных температур в таблице.

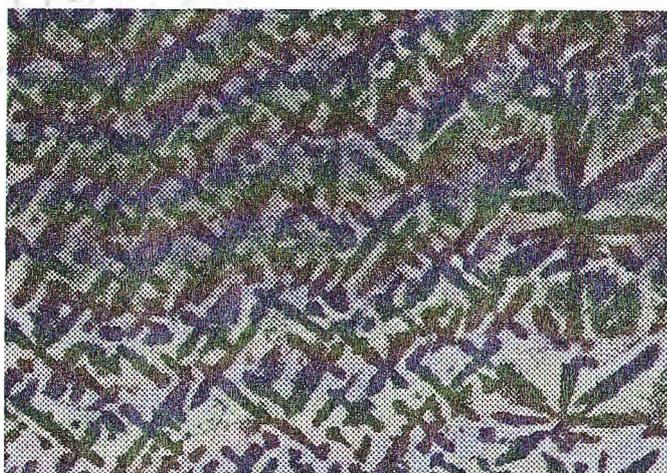


Рис. Микроструктура участка слоя внутреннего окисления образца  $\text{Ni}_{0,46}\text{Zn}_{0,34}\text{Fe}_{0,2}\text{O}$ , обожженного при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3 ч). Увеличение в 3000 раз

Таблица

Константы скорости роста слоя внутреннего окисления в зависимости от температуры обжига  $(\text{Ni,Zn,Fe})\text{O}$

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\lg K, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
900	-7,2
980	-6,9
1060	-6,6
1120	-6,5

Энергия активации, рассчитанная для процесса внутреннего окисления из температурной зависимости этих констант в диапазоне  $900\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составляет  $480\text{ кДж/моль}$ . Полученное значение энергии активации имеет большие значения, чем значения энергии активации для слоя  $\text{Ni-Zn}$  феррита ( $400\text{ кДж/моль}$ ) и слоя  $\text{Ni}_{0,46}\text{Zn}_{0,34}\text{Fe}_{0,2}\text{O}$  ( $312\text{ кДж/моль}$ ) [2]. Установлено, что образование дендритов происходит как внутри зерна, так и по границам зерен. Однако около границ зерен существуют небольшие зоны, свободные от выделившейся фазы феррита. Это, очевидно, связано с более интенсивным выделением данной фазы на самой границе зерна.

Установлено, что дендриты шпинельной структуры растут предпочтительно в направлении  $\langle 100 \rangle$  по отношению к матрице твердого раствора  $(\text{Ni,Zn,Fe})\text{O}$ , и таким образом дендриты подвержены влиянию структурной анизотропии, которая существует в самой матрице  $(\text{Ni,Zn,Fe})\text{O}$ . Энергия деформации, связанная с рассматриваемым фазовым превращением, будет уменьшаться, если частица растет вдоль направления, для которого модуль упругости является минимальным. Этим направлением будет то, вдоль которого матрица  $(\text{Ni,Zn,Fe})\text{O}$  и дендриты  $(\text{Ni,Zn,Fe})_3\text{O}_4$  легче всего деформируются. Таким образом, направление предпочтительного роста шпинельных дендритов, которым является  $\langle 100 \rangle$ , совпадает с направлением, вдоль которого модули упругости в  $\text{NiO}$ , например, минимальны [3]. Возникающая при росте шпинельной фазы избыточная энергия деформации, обусловленная несопадением параметров решетки фаз  $(\text{Ni,Zn,Fe})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Ni,Zn,Fe})\text{O}$ , компенсируется образованием цепей дислокаций на межфазных границах дендрит - матрица. Эти дислокации были зафиксированы при анализе микроструктуры окисленных образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schmalzried H. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – P.551.
2. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. – 262 с.
3. Ostyn K.M., Carter C.B. // J. Am. Cer. Soc. – 1984. – Vol. 67. – P.679.

УДК 546.723:546.623

А.Е. Соколовский, канд. хим. наук, асс.; Е.В. Радион, канд. хим. наук, зав. кафедрой;  
Н.А. Коваленко, канд. хим. наук, ст. преп.; В.А. Салоников, студент;  
Г.В. Архутик, студентка; Д.А. Рудаков, студент

### ПОЛИЯДЕРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И АЛЮМИНИЯ(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ

Polynuclear complexation in the systems  $Al^{3+}$ -EDTA and  $Fe^{3+}$ - $Al^{3+}$ -EDTA has been studied by spectrophotometry and pH-metric titration methods. Homo- and heteronuclear complexonates formation has been established under certain conditions (pH-range, concentration,  $Fe^{3+}$ : $Al^{3+}$ :EDTA mole correlation). Crystal ethylenediaminetetraacetates have been synthesized and investigated by infrared spectroscopy and X-ray phase analysis.

Объектом настоящего исследования являлись гомо- и гетерополиядерные этилендиаминтетраацетатные комплексы железа(III) и алюминия(III), а целью – изучение процесса комплексообразования в системах, содержащих указанные ионы металлов и ЭДТА, выяснение условий образования полиядерных комплексонатов и условий синтеза соответствующих кристаллических этилендиаминтетраацетатов.

В работе использованы методы потенциометрического титрования (иономер И-160 с микропроцессором и термостатируемой pH-метрической ячейкой, подключенной к универсальному ультратермостату UTU-2.84), спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-46 с микропроцессором), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Specord M80), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3 с ионизационной регистрацией лучей; излучение  $CuK_{\alpha}$ , 1000 и/с; детектор – счетчик Гейгера).

Для проведения исследований использовались фиксаналы ЭДТА и КОН.  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  был приготовлен, как описано в [1]. Получение нитрата алюминия проводилось растворением в  $HNO_3$  гидроксида алюминия. Последний был приготовлен осаждением из  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$  раствором КОН с последующей отмывкой. Очистка осуществлялась методом перекристаллизации. Определение концентрации  $Fe^{3+}$  проводилось прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буфера с сульфосалициловой кислотой [2]. Определение концентрации  $Al^{3+}$  проводили обратным комплексонометрическим титрованием солью  $Cu^{2+}$  в среде ацетатного буфера в присутствии индикатора ПАН [3]. Кроме того, для синтеза твердых комплексонатов использованы: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), синтезированная действием концентрированной  $H_2SO_4$  (ч.д.а.) на насыщенный раствор трилона Б (ч.д.а.);  $Fe_2O_3$  (о.с.ч.); металлический алюминий (ч.).

Потенциометрические исследования системы  $Al^{3+}$ - $Fe^{3+}$ -ЭДТА (табл.) и обсуждение полученных данных проводились так же, как в работе [1]. Получены кривые нейтрализации ионов металлов, свободного лиганда ЭДТА и комплексонатов при различном отношении  $Me$ :ЭДТА (1:1 и 2:1) и различном сочетании исследуемых ионов ме-