

растворение никеля в системе никель - бензилбромид – диметилформамид - кислород протекает по механизму одноэлектронного переноса с образованием также бензальдегида, бензилового спирта и комплексных соединений никеля (II). Адсорбция компонентов смеси происходит на одинаковых центрах поверхности никеля. Обсуждается механизм реакции никеля с бензилбромидом в диметилформамиде в присутствии кислорода.

KINETICS AND MECHANISM OF THE NICKEL REACTION WITH BENZYL BROMIDE AND DIMETHYLFORMAMIDE IN THE PRESENCE OF OXYGEN

Egorov A.M.¹, Matyukhova S.A.¹, Novikova A.N.²

¹ Tula State University, 92 Prospekt Lenina, Tula, Russia

² Federal state budgetary institution "Tula Interregional Veterinary Laboratory", Tula, Russia

The reaction of nickel and benzyl bromide in dimethylformamide in the presence of oxygen was investigated. Reaction intermediates were studied by range of methods. The kinetic and thermodynamic parameters were determined. The reaction of benzyl bromide with nickel in dimethylformamide in the presence of oxygen occurs at metal surface by Langmuir-Hinshelwood scheme. The benzyl radicals are formed at nickel surface. They couple and isomerize to form 1,2-diphenylethane and traces of 4,4'-ditolyl. The oxidative dissolution of nickel on air in the system nickel – benzyl bromide – dimethylformamide – oxygen occurs to form benzaldehyde, benzyl alcohol and nickel (II) complexes by SET-mechanism. The components of mixture are adsorbed at identical sites of the nickel surface. The reaction mechanism of nickel and benzyl bromide in dimethylformamide in the presence of oxygen is discussed.

МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФЕРРИТА ВИСМУТА Bi₂₅FeO₃₉

Ендржеевская-Шурыгина В.Ю.¹, Жереб В.П.², Скориков В.М.³

¹ Красноярский институт водного транспорта (филиал) ФБОУ ВПО «Новосибирская государственная академия водного транспорта», Красноярск, Россия (660025, г. Красноярск, пер. Якорный, д.3) e-mail: 9135145077@mail.ru;

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79) e-mail: vpzhreb@rambler.ru; ³ ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, ИОНХ РАН) e-mail: lpsao@rambler.ru

Феррит висмута Bi₂₅FeO₃₉ с кристаллической структурой силленита представляет интерес для магнитооптики, однако сложность получения монокристаллов этого соединения из расплава определяет необходимость изучения механизма его твердофазного синтеза. В работе исследовано твердофазное взаимодействие оксидов висмута и железа (III) как в смеси состава 25:1, так и контактным отжигом диффузионных пар Bi₂O₃ и Fe₂O₃ в интервале температур от 893 до 1013 К от 1 до 8 суток. Экспериментально установлено оптимальное давление прессования Bi₂O₃ и Fe₂O₃, обеспечивающее преимущественно объемный характер диффузии Bi₂O₃ через реакционную зону. В работе использованы методы свободной поверхности и радиоактивных изотопов, а также рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализы. Контактный отжиг диффузионных пар Bi₂O₃ и Fe₂O₃ показал, что в системе преобладает односторонний перенос Bi₂O₃, связанный, по-видимому, с большей склонностью Bi₂O₃ к диссоциации молекул, чем Fe₂O₃. Это согласуется с величиной энергии диссоциации связей Bi-O и Fe-O: 342,6 и 463,3 кДж/моль соответственно. Используя представления о микромеханизме диффузии, предположено, что ионы висмута, входя в ячейку Fe₂O₃, вступают с ней в химическое взаимодействие в ближнем порядке, не нарушая однофазности оксида железа. И только по достижении ионами висмута концентрации, соответствующей стехиометрическому составу Bi₂₅FeO₃₉ или BiFeO₃, возникает новая фаза, а граница (Bi₂O₃, Fe₂O₃) постепенно смещается в объем Fe₂O₃. Установлено, что твердофазный синтез феррита висмута с КСС осуществляется в диффузионном режиме за счет преимущественного массопереноса составных частей оксида висмута.

MECHANISM OF SOLID STATE SYNTHESIS OF BISMUTH FERRITE Bi₂₅FeO₃₉

Endrzheevskaya-Shurygina V.Yu.¹, Zhereb V.P.², Skorikov V.M.³

¹ Krasnoyarsk institute of the water transport (branch) of "Novosibirsk state academy of water transport"

² Siberian federal university, The institute of nonferrous metals and materials science

³ Institute of General and Inorganic Chemistry by them N. S. Kurnakov of Russian Academy of Science

Bismuth ferrite Bi₂₅FeO₃₉ with sillenite-structure is of interest to magneto-optics, but the complexity of obtaining crystals of this compound from the melt determines the need to study the mechanism of solid phase synthesis. In the solid phase interaction has been studied Bismuth oxide and iron (III) as a mixture of 25: 1, and point of contact annealing: Bi₂O₃ and Fe₂O₃ vapor diffusion in the temperature range from 893 to 1013 K from 1 to 8 days away. Experimentally determined the optimal pressure: Bi₂O₃ and Fe₂O₃, which mostly surround diffusion: Bi₂O₃ character through the reaction zone. The used methods of free surface and radioactive isotopes as well as x-ray and x-ray spectrum analysis tests locally. Contact annealing: Bi₂O₃ and Fe₂O₃ diffusion couples showed that the system is dominated by the unilateral shift: Bi₂O₃ associated seems to be more susceptible to the dissociation of molecules: Bi₂O₃ than Fe₂O₃. This is consistent with the energy of dissociation of Bi-O and Fe-O: 342.6 and 463.3 kJ/mol, respectively. Using the picture of micro mechanism diffusion, it is expected that bismuth ions enter the cell, Fe₂O₃, take her in chemical interaction in the Middle order, without disturbing the single-phase area iron oxide. And just to achieve a concentration of bismuth ions stoichiometric composition Bi₂₅FeO₃₉ or BiFeO₃, a new phase, and the border (Bi₂O₃ and Fe₂O₃) gradually shifted in scope of Fe₂O₃. Found that the solid-phase synthesis of bismuth ferrite with the KCC in diffusion mode due to the preemptive mass parts Bismuth oxide.