

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 76
апрель
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ТИМОШЕНКО М.В., БЛЯВИНА Н.М., ТИТОВ Ю.О., МАРКІВ В.Я., СЛОБОДЯНИК М.С. Ізотермічне окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$	75
КОЗЬМА А.А., ПЕРЕШ Є.Ю., БАРЧІЙ І.Є., ЦИГИКА В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$	00
КОБИЛЯНСЬКА С.Д., ГАВРИЛЕНКО О.М., ГОМЗА Ю.П. Синтез нанорозмірних систем $(\text{Li},\text{La})\{\text{Ti},\text{Nb}\}\text{O}_3$ методом золь-гель	00
МАТВИЄНКО В.Г., НІФАНТОВА Л.С. Рівновага рідина—пара в системі діоксид вуглецю—триетиленгліколь	00
ГОРБАЧУК М.П., КИРІЄНКО С.М., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО І.М. Низькотемпературні термодинамічні характеристики моногерманіду ербію	00
ОЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЬ О.В., СОБОЛЕВ А.Ю. Побудова діаграми стану кристалогідратів $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	00
ГАЛСТЯН С.Г., ТЮПАЛО Н.Ф., ГАЛСТЯН А.Г. Кінетика окиснення толуолу озонотоксичною сумішшю в оцтовому ангідриді	00
КОЗИРЄВ А.В., ПРИХНА Т.А., ТУРКЕВИЧ В.З., МЕЛЬНИКОВ В.С., НАГОРНИЙ П.А., ДУБ С.Н. Закономірності утворення фаз у системі $\text{Mg}-\text{MgO}-\text{B}$ при тиску 2 ГПа	00

Електрохімія

КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М., РУДЕНКО К.П. Складові енергії активації електрохімічного відновлення паладію (II) з імінодіацетатного електроліту	00
КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БУРЯК М.І., ТУМАНОВА Н.Х. Електрохімічна поведінка золота в розплавленій суміші $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{Cl}$	00

Аналітична хімія

ПЕТРУШИНА Г.А., ЦИГАНОВ Л.П., ВИШНІКІН А.Б. Спектрофотометричне визначення аскорбінової кислоти за допомогою $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	00
ЛЕЩЕНКО В.М., АНДРІАНОВА О.Б., ГРИЦКІВ А.Я., ТРОХИМЧУК А.К. Сорбційно-атомно-емісійне визначення металів при використанні трилону Б, фіксованого на силікагелі, модифікованому поліамінами	00

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТИМОШЕНКО М.В., БЕЛЯВИНА Н.Н., ТИТОВ Ю.А., МАРКОВ В.Я., СЛОБОДЯНИК Н.С. Изотермическое окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$	75
--	----

КОЗЬМА А.А., ПЕРЕШ Е.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ЦИГИКА В.В. Фазовые равновесия на квазибинарных сечениях квазитройной системы $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$	00
КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ГАВРИЛЕНКО О.Н., ГОМЗА Ю.П. Синтез наноразмерных систем $(Li,La)(Ti,Nb)O_3$ методом золь-гель	00
МАТВИЕНКО В.Г., НИФАНТОВА Л.С. Равновесие жидкость—пар в системе диоксид углерода—триэтиленгликоль	00
ГОРБАЧУК Н.П., КИРИЕНКО С.Н., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО И.М. Низкотемпературные термодинамические характеристики моногерманида эрбия	00
АЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЬ О.В., СОБОЛЕВ А.Ю. Построение диаграммы состояния кристаллогидратов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O-Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	00
ГАЛСТЯН С.Г., ТЮПАЛО Н.Ф., ГАЛСТЯН А.Г. Кинетика окисления толуола озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде	00
КОЗЫРЕВ А.В., ПРИХНА Т.А., ТУРКЕВИЧ В.З., МЕЛЬНИКОВ В.С., НАГОРНЫЙ П.А., ДУБ С.Н. Закономерности образования фаз в системе $Mg-MgO-B$ при давлении 2 ГПа	00

Электрохимия

КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., РУДЕНКО К.П. Составляющие энергии активации электрохимического восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита	00
КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БУРЯК Н.И., ТУМАНОВА Н.Х. Электрохимическое поведение золота в расплавленной смеси $CO(NH_2)_2-NH_4Cl$	00

Аналитическая химия

ПЕТРУШИНА Г.А., ЦЫГАНОВ Л.П., ВИШНИКИН А.Б. Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	00
ЛЕЩЕНКО В.Н., АНДРИАНОВА Е.Б., ГРИЦКIV А.Я., ТРОФИМЧУК А.К. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов при использовании трилона Б, фиксированного на силикагеле, модифицированном полиаминами	00

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

TIMOSHENKO M.V., BELYAVINA N.M., TITOV Y.A., MARKIV V.Ya., SLOBODYANIK M.S. Isothermal oxidation of the $Cu_{1-x}Ga_x$ solid solution powders	75
KOZ'MA A.A., PERESH E.Yu., BARCHII I.E., TSYGYKA V.V. The phase equilibria on the quasibinary sections of the $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ quasiternary system	00
KOBYLIANSKA S.D., GAVRILENKO O.M., GOMZA J.P. Synthesis of nanoscale systems $(Li,La)(Ti,Nb)O_3$ sol-gel	00
MATVIENKO V.G., NIFANTOVA L.S. Vapor-liquid equilibrium in carbon dioxide—triethylene glycol system	00
GORBACHUK N.P., KIRIYENKO S.N., SIDORKO V.R., OBUSHENKO I.M. Low-temperature thermodynamic characteristics of erbium germanide	00
ALEKSANDROV V.D., SOBOL O.V., SOLOV'EV A. Yu. Construction of the phase diagram of crystalline hydrates $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O-Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	00
GALSTYAN S.G., TYUPALO N.F., GALSTYAN A.G. Toluene oxidation kinetics of mixture of ozone and air in acetic anhydride	00
KOZYREV A.V., PRIKHNA T.A., TURKEVICH V.Z., MELNIKOV V.S., NAGORNYI P.A., DUB S.N. Laws governing phase formation in the system $Mg-MGO-B$ at pressure of 2 GPa	00

Electrochemistry

KUBLANOVSKY V.S., NIKITENKO V.N., RUDENKO K.P. Components of activation energy in the case of electroreduction palladium (II) from iminodiacetate electrolyte	00
KOCHETOVA S.A., SAVCHUK A.V., BURYAK N.I., TITANOVA N. KH. The electrochemical behaviour of gold in $CO(NH_2)_2-NH_4Cl$ eutectic melt	00

Analytical Chemistry

PETRUSHINA G.A., TSYGANOK L.P., VISHNIKIN A.B. Spectrophotometric determination of ascorbin acid with the aid of $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	00
LESHCHENKO V.M., ANDRIANOVA O.B., GRYCKIV O.Y., TROHYMCHUK A.K. Sorption-atomic-emission determination of the metals using Trilon B fixed on the silica gel modified by the polyamines	00

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 546.56'681

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявина, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

Досліджено кінетику ізоtermічного (600—850 °C) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Показано, що в залежності від температури (T) та вмісту в сплаві галію (c) швидкість окиснення (k) може бути описана виразом: $k \cong k_0 \exp(-0.6751c/R) \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. Окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, кінцевими продуктами якого є CuO та CuGa_2O_4 , здійснюється на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом. Галій, який суттєво знижує швидкість окиснення міді (k), можна розглядати як ефективний інгібітор корозії мідних сплавів.

ВСТУП. Відомо, що мідь та її сплави (в основному латуні і бронзи) широко використовуються в електротехніці та приладобудуванні. При взаємодії мідних сплавів з повітрям на їхній поверхні утворюється шар продуктів окиснення, що зазвичай веде до погіршення експлуатаційних характеристик матеріалу. Товщина шару продуктів окиснення (окаліни) визначається корозійною стійкістю матеріалу, яка, в свою чергу, залежить від природи та кількісного вмісту легуючих компонентів. Зважаючи на це, вивчення механізмів швидкості взаємодії багатих на мідь сплавів з окремими компонентами навколишнього середовища (кисень, сірка, оксиди вуглецю та інш.) є актуальним та має практичну цінність.

У роботах [1, 2] визначалась корозійна стійкість компактних зразків міді шляхом дослідження товщини окаліни від часу витримки зразків на повітрі або в атмосфері кисню (коефіцієнт окаліноутворення). Авторами робіт [3, 4] проведено рентгенівське та електронномікроскопічне дослідження будови самої окаліни (її фазовий склад, дисперсність, мікроструктура та інш.). Даних же про кінетику окиснення на повітрі порошків міді або багатих на мідь подвійних сплавів міді з цинком (алюмінієм, галієм, індієм, оловом) нами в літературі не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути досить інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої поверхні порошкових матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно швидше, в результаті чого повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко (в залежності від корозійної стійкості матеріалу за лічені години (добы)).

Мета даної роботи — дослідження кінетики

ізоtermічного окиснення на повітрі при температурах 600—850 °C порошків твердого розчину галію в міді складу $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження вибрано 8 сплавів, склад яких належить до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15, 0.175$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електролітичної міді (99.99 %) та з галію марки ГЛ000 (99.999 %). Зливи сплавів запаювали в вакуумовані та заповнені аргонном кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 900 год при 700 °C. Після відпалу сплави гартували в холодній воді із розбиванням ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [5] у дискретному режимі: крок сканування 0.05° , час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001—0.005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5—15 \%)$. Якісний та кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошків виконано за комплексом програм [5] (похибка $\pm 2 \%$ мас.).

За результатами рентгенівського фазового аналізу усі виготовлені сплави однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, періоди ґратки якого лінійно зростають із збільшенням вмісту в сплаві галію (рис. 1). Отримані нами результати корелю-

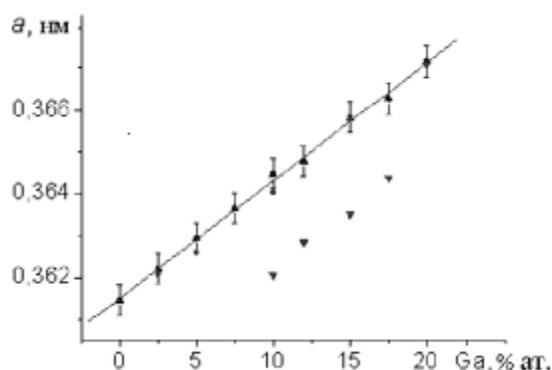


Рис. 1. Залежності значень періодів гратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ від вихідного вмісту галію в сплаві: Δ — відпалені при $700\text{ }^\circ\text{C}$ сплави; $\bullet$ — окиснення протягом 50 хв при $800\text{ }^\circ\text{C}$; ∇ — протягом 500 хв при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

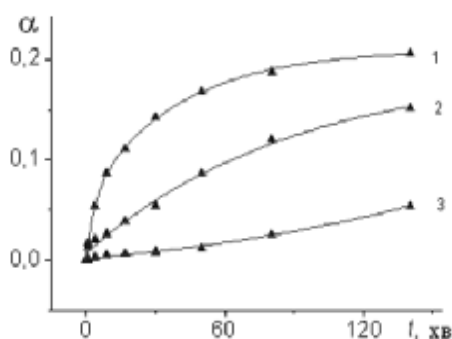


Рис. 2. Фрагменти кінетичних кривих ($800\text{ }^\circ\text{C}$) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$: 1 — 2.5; 2 — 7.5; 3 — 12.5 % ат. Ga.

ють із даними роботи [6] про границі існування твердого розчину галію в міді.

Для дослідження кінетики ізоtermічного окиснення з відпалених при $700\text{ }^\circ\text{C}$ сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0.7—0.8 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурі 600, 700, 800 або $850\text{ }^\circ\text{C}$. Час ізоtermічної витримки порошків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—10000 хв (у залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналі-

тичних терезах ВЛР-20 г з точністю $\pm 0.0001\text{ г}$. Мірою ступеня окиснення порошку твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошку за час окиснення t до маси цього порошку при $t=0$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ для початкової стадії процесу окиснення зображені на рис. 2. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який припускає підбір математичної функції, що найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і у той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [7]. Такою математичною функцією, яка за весь час окиснення ідеально описує кожну з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину (суцільні лінії на рис. 2), виявилася функція виду:

$$\alpha = A(1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A, k — коефіцієнти.

Відомо, якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-kt^n}) \quad (2)$$

(t — момент часу; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість вмерзених центрів зародкоутворення), то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [7] проходження твердофазної реакції пов'язано з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням їх розміру. Якщо ж при цьому показник ступеня n у виразі (2) дорівнює одиниці (що після ≈ 50 хв окиснення має місце для всіх досліджених при 600 — $850\text{ }^\circ\text{C}$ кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення. На початкових же стадіях окиснення при 600 — $850\text{ }^\circ\text{C}$ (до ≈ 50 хв витримки) для усіх кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ показник ступеня $n \approx 0.67$. Отже, з самого початку окиснення здійснюється на границях зерен, дислокаціях та інших просторових дефектах [7].

Експериментальні значення параметрів констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (табл. 1) було визначено для кожної з досліджених кінетичних кривих із засто-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості ($k \cdot 10^{-5}$, хв^{-1}) ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

Вміст Ga у вихідному сплаві, % ат.	$k_{\text{експ}}^*$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$
	600 °C		700 °C		770 °C		800 °C		850 °C	
0	320	391	1786	1592	3571	3618	4762	4978	7692	8159
2.5	183	155	714	679	1972	1612	2222	2257	5882	5792
5.0	—	61	246	290	879	718	1111	1023	3226	3112
7.5	—	24	139	123	—	320	457	463	1075	1265
10.0	—	10	55	52	—	142	204	210	398	389
12.5	—	4	—	22	—	63	—	95	—	90
15.0	—	1	—	10	—	28	—	43	—	16
17.5	—	1	—	4	—	13	—	19	—	2

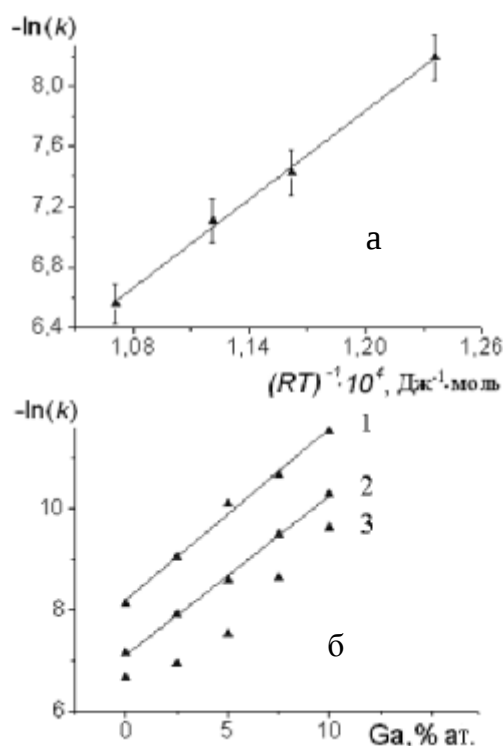
* Похибка у визначенні експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10\%$.

суванням функції (1). Слід зазначити, що у випадку порошку чистої міді йдеться про ефективне експериментальне значення параметра $k_{\text{експ}}$ оскільки для неї кінетичні криві окиснення описуються не однією, а суперпозицією двох експонент виду (1) [8]. Це, вірогідно, можна пояснити тим, що при окисненні чистої міді в інтервалі температур 550—800 °C за даними авторів [1] одночасно реалізуються два механізми дифузії, а саме, дифузія по границям зерен та дифузія всередині кристалічної ґратки, натомість, при окисненні вище 800 °C кисень дифундує переважно в кристалічній ґратці, а нижче 550 °C — переважно по границям зерен.

Наведені в табл. 1 експериментальні значення констант $k_{\text{експ}}$ було використано для визначення енергії активації окиснення дослідженого нами порошку міді (рис. 3): $E_0 = (98 \pm 15)$ кДж/моль. Ця величина добре узгоджується з даними авторів роботи [1], за якими в інтервалі температур 600—850 °C (в залежності від чистоти досліджуваного металу) значення енергії активації окиснення міді складає 93—111 кДж/моль.

Аналіз отриманих результатів (табл. 1) показує, що в інтервалі 600—800 °C спостерігаються лінійні залежності логарифмів констант швидкостей окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ від вмісту в твердому розчині галію. Проте при 850 °C із вмістом галію значення $-\ln(k_{\text{експ}})$ для цих порошків збільшується квадратично (рис. 4).

Сумісний аналіз температурних та концентраційних залежностей $k_{\text{експ}}$ показав, що в інтервалі

Рис. 4. Логарифмічні залежності значень констант швидкості окиснення міді від $(RT)^{-1}$ (а) та вихідного вмісту галію в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (б): 1 — 700; 2 — 800; 3 — 850 °C.

температур 600—800 °C значення констант швидкостей окиснення добре описуються виразом:

$$k \cong k_0 \exp\left(-\frac{0.6751c}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0 + 2093c}{RT}\right), \quad (3)$$

де k_0 — константа (52.905 хв^{-1}); c — вміст у твердому розчині галію, % ат.; R — універсальна газова постійна ($8.3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді (98420 Дж/моль); T — температура окиснення, К.

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові (ентропійну та ентальпійну), тобто:

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4)$$

для ізотермічного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ в інтервалі температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ отримуємо:

$$\Delta S = -0.6751c;$$

$$\Delta H = E_0 + \Delta Ec \quad E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta E \approx 2.09 \text{ кДж/моль}.$$

При окисненні цього розчину при 850°C вираз для ентропійного члена не змінюється, а для ентальпійного маємо:

$$\Delta H = E_0 + \Delta Ec^2, \quad E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta E \approx 0.208 \text{ кДж/моль}.$$

Слід зазначити також, що в досліджуваному інтервалі температур k_0 є константою, а не величиною, яка зазвичай [7] пропорційна температурі реакції.

Значення констант швидкостей окиснення $k_{\text{розр}}$ які для досліджених у межах існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ сплавів було розраховано за формулою (3), наведені в табл. 1, а також на рис. 5 у вигляді суцільних ліній. Відносна похибка

$\left| \frac{k_{\text{експ}} - k_{\text{розр}}}{k_{\text{експ}}} \right|$ для більшості досліджених сплавів складає 3—10 %.

Таким чином, при ізотермічному окисненні порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при певній температурі зі збільшенням вмісту галію в сплаві (с) обидва співмножники у виразі (3) суттєво зменшуються, що веде до стрімкого зменшення їх добутків — констант швидкості окиснення (рис. 5).

Як відомо, хімічні реакції з великою енергією активації (для розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ енергія активації окиснення перевищує 98 кДж/моль) здійснюються не через повну дисоціацію вихідної речовини (так, енергія ґратки чистої міді становить 342 кДж/моль), а через утворення нестійких проміжних станів — активованих комплексів (АК). Ступінь впорядкування АК визначається значенням

ентропії реакції. Оскільки в даному випадку величина ентропії ΔS від'ємна і зі збільшенням вмісту в сплаві галію суттєво зменшується (вираз (3)), природно припустити, що реакції окиснення твердого розчину (Cu,Ga) проходять за асоціативним механізмом.

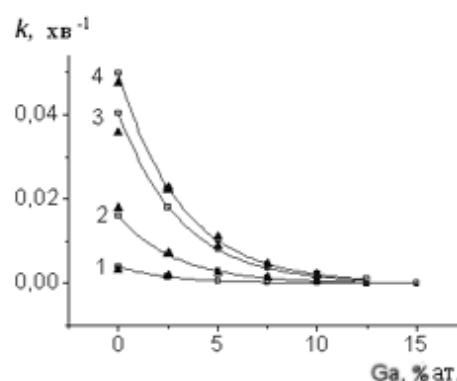


Рис. 5. Експериментальні (Δ) та розраховані (суцільна лінія) значення констант швидкості ізотермічного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 600 (1), 700 (2), 770 (3), 800°C (4).

Першим оксидом, що утворюється при ізотермічному окисненні на повітрі багатих ($>93\%$ ат.) на мідь порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, є оксид Cu_2O , який далі поступово доокиснюється до CuO . У продуктах же окиснення порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ із вмістом Ga більше 7 % ат. оксид Cu_2O рентгенографічно не виявляється вже навіть після однохвилинної витримки контрольних проб при 800°C (рентгенофазовий аналіз цих зразків фіксує лише твердий розчин галію у міді та оксид CuO).

Рентгенографічне дослідження контрольних проб показало (наприклад, окиснення при 800°C на протязі 500 хв, табл. 2), що в отриманих багатозонних зразках періоди ґратки твердого розчину на основі міді дещо менші відповідних значень, які були притаманні йому у вихідному неокисненому сплаві $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 1). Це дає підставу припустити, що окиснення досліджених сплавів супроводжується поступовим збідненням вихідного твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ галієм, аналогічно тому, як латунні та бронзові сплави при їх окисненні збіднюються цинком або оловом. Зазначений факт обумовлений, очевидно, по-перше, значно більшою (ніж у міді) швидкістю окиснення галію киснем повітря внаслідок його більшої хімічної активності порівняно із міддю, а по-друге, збільшенням рухомості атомів галію в сплавах твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (за даними авторів ро-

Т а б л и ц я 2

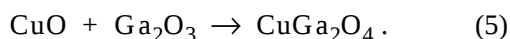
Результати фазового аналізу проб окиснених при 800 °С порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$

Вміст Ga у вихідному сплаві, % ат.	Фазовий склад *	a (Cu,Ga), нм	Фазовий склад	a (Cu,Ga), нм	Фазовий склад	a (Cu,Ga), нм
	50 хв		500 хв		2500 хв	
0	CuO (51) + Cu_2O (49)	—	CuO (91) + Cu_2O (9)	—	CuO (100)	—
2.5	CuO (42) + Cu_2O (36) + + (Cu,Ga) (22) + + CuGa_2O_4 сл.**	0.36206 (3)	CuO (100) + CuGa_2O_4 сл.	—	CuO (96) + + CuGa_2O_4 (4)	—
5.0	(Cu,Ga) (77) + CuO (15) + Cu_2O (8) + CuGa_2O_4 сл.	0.36259 (1)	CuO (92) + CuGa_2O_4 (8)	—	CuO (92) + + CuGa_2O_4 (8)	—
10.0	(Cu,Ga) (96) + CuO (4) + + CuGa_2O_4 сл.	0.36403 (2)	(Cu,Ga) (41) + CuO (51) + + CuGa_2O_4 (8)	0.36207 (9)	CuO (84) + + CuGa_2O_4 (16)	—
15.0	(Cu,Ga) (97) + CuO (2) + + CuGa_2O_4 (1)	0.3666 (1)	(Cu,Ga) (62) + CuO (30) + + CuGa_2O_4 (8)	0.36306 (1)	CuO (78) + + CuGa_2O_4 (22)	—

* У дужках вказано кількісний вміст фазової складової (% мас.); ** вміст фазової складової менше 1 % мас.

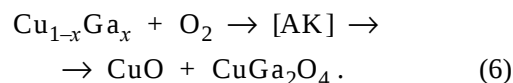
боти [9] при лінійному зростанні енергії активації дифузії $E \approx (167 + 0.85c)$ кДж/моль значення параметра D_0 у частотному факторі коефіцієнта дифузії із збільшенням вмісту галію в сплаві (c) зростає як $D_0 \approx \exp(-12.79 + 0.27c)$.

У результаті взаємодії галію з киснем повітря утворюється оксид Ga_2O_3 , який, за даними рентгенівського фазового аналізу, одразу ж взаємодіє з оксидом CuO з утворенням галату CuGa_2O_4 типу шпінелі ($a = 0.8296(1)$ нм):



Малу кількість CuGa_2O_4 зафіксовано вже після 50-хвилинного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 800 °С, а час повного переходу галію із твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ у шпінель CuGa_2O_4 пропорційний вмісту галію у вихідному сплаві $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ (табл. 2).

Таким чином, реакції окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ можна розглядати як такі, що послідовно здійснюються на ослаблених або обірваних зв'язках активованого комплексу АК, саме через який і проходить утворення галату CuGa_2O_4 (чисті мідь, галій, а також оксид Ga_2O_3 , які приймають участь у реакціях утворення цього галату, в досліджених продуктах окиснення не зафіксовано). Результатом процесу повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ є:



Слід відзначити суттєве зростання корозійної стійкості твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ із збільшенням вмісту галію. Так, прокалювання порошків складу $\text{Cu}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}$ при 800 °С протягом 50 хв приводить до окиснення менше 3 % маси сплаву, в той час як чиста мідь за цих умов термообробки повністю переходить в оксиди. Враховуючи фазовий склад продуктів окиснення, можна припустити, що тонкий шар галату CuGa_2O_4 , який вже на початкових стадіях утворюється на поверхні порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$, перешкоджає подальшому проникненню кисню всередину матеріалу і тим самим суттєво гальмує процес окиснення.

Таким чином, реакції окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ здійснюються на центрах, що з часом активуються згідно з експоненціальним законом (1) за моделлю випадкового зародкоутворення, і проходять зі швидкостями, які в залежності від температури (600—800 °С) та вмісту в сплаві галію з достатньою точністю можна описати виразом (3). Величина A у виразі (1) практично не залежить від вмісту в сплаві галію та температури окиснення і становить приблизно 0.272. В цілому, галій суттєво знижує швидкість

окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ і тому його можна розглядати як ефективний інгібітор корозії мідних сплавів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика изотермического (600—850 °C) окисления порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$. Показано, что в зависимости от температуры (T) и содержания в сплаве галлия (c) скорость окисления (k) можно представить как $k = k_0 \exp(-0.6751c/R) \cdot \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. Окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ происходит на активирующихся по экспоненциальному закону центрах. Конечными продуктами окисления являются CuO и CuGa_2O_4 . Галлий, существенно понижающий скорость окисления меди, можно рассматривать как эффективный ингибитор коррозии медных сплавов.

SUMMARY. The isothermal (600—850 °C) kinetics of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ solid solution powders were studied. It was shown that depending on the temperature (T) and gallium content (c) oxidation rate (k) should be presented as: $k = k_0 \exp(-0.6751c/R) \exp(-(E_0 + 2093c)/RT)$. The oxidation process of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ solid solution powders could be described within the random nucleation model. CuO and CuGa_2O_4 compounds are the end products of this process. It was shown that oxidation rates of the

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ alloys within the increase of Ga-content essentially decrease. So, gallium is the effective corrosion inhibitor for copper alloys.

1. Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -37A. -P. 1231—1237.
2. Борисова Н.В., Суровой Н.П., Титов И.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. -2006. -309, № 1. -С. 86—90.
3. Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А. // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. 36. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -Т. 2. -С. 45—47.
4. Лебедев К.А., Приседский В.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -119, № 9. -С. 61—69.
5. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. "КФМ 97". -Львів, 1997. -С. 260—261.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 243—246. -Т. 2.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
8. Білявіна Н.М., Тимошенко М.В., Тітов Ю.О. та ін. // Укр. хім. журн. -2009. -75, № 12. -С. 9—14.
9. Takahashi T., Yamane T., Minamino Y., Kimura T. // J. Material Sci. Lett. -1989. -8. -P. 882—884.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.10.2009

УДК 546.536.42

А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Показано, що всі вивчені квазібінарні системи відносяться до евтектичного типу. Встановлено межі розчинності вихідних сполук і координати евтектик. Побудовано відповідні діаграми стану.

ВСТУП. Інтенсивний розвиток електроніки, фотоніки, сенсоріки і спінтроніки потребує нових функціональних матеріалів із спеціальними властивостями [1]. Серед великого розмаїття матеріалів науковий інтерес становлять складні халькогеніди, що утворюються в системах $\text{Tl}-\text{Me}^{\text{III-V}}-\text{Se}$, які характеризуються доступною технологічністю, відтворюваністю результатів, анізотропією

властивостей, високими показниками термоелектричних параметрів. Надійною науковою базою одержання таких матеріалів є відомості про фазові рівноваги у складних системах, наявність відповідних діаграм стану.

Робота присвячена дослідженню фазових рівноваг на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, В.В. Цигика, 2010

Вивчення фізико-хімічної взаємодії у базових подвійних системах, які формують квазіпотрійну систему $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, показало, що вони характеризуються утворенням п'ятих тернарних сполук — Tl_9BiSe_6 , TlBiSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 (плавляться конгруентно при 786, 989, 715 і 730 K

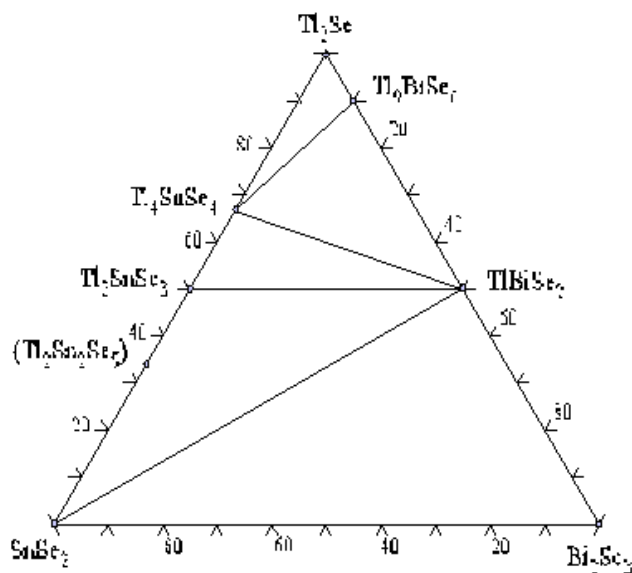


Рис. 1. Квазібінарні перерізи в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

відповідно), а також $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ (утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ при 723 K і твердофазно розкладається $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ при 655 K) [2–7]. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$ [8] виявила можливі чотири квазіподвійні перерізи $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{TlBiSe}_2$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{TlBiSe}_2$ та $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$, які поділяють її на п'ять вторинних квазіпотрійних систем: $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{SnSe}_2-\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{TlBiSe}_2$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{TlBiSe}_2$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{TlBiSe}_2-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$ та $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnSe}_4-\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$ (рис. 1).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I), стануму (IV) та бісмуту (III), тернарних сполук Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4 і TlBiSe_2 , Tl_9BiSe_6 проводили прямим однотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей взаємодіючих компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. В якості вихідних речовин використовували елементарні компоненти високого ступеня чистоти: талій марки ТІ-000, станум ос.в.ч.-000, бісмут ос.ч.11–4, селен ос.ч.17–3.

У ході виконання експериментальних досліджень застосовували класичні методи фізико-хімічного аналізу. Диференційний термічний аналіз (ДТА) здійснювали за методикою [9]. Швидкість нагрівання та охолодження (250–320 град/год) контролювали з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 K. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) [10]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площиною піків і нормували за стобальною шкалою. Кристалохімічні параметри вихідних бінарних та тернарних сполук розраховували з використанням програм Powder Cell 2.3, Unit Cell та Dicvol 04 [11, 12] (таблиця).

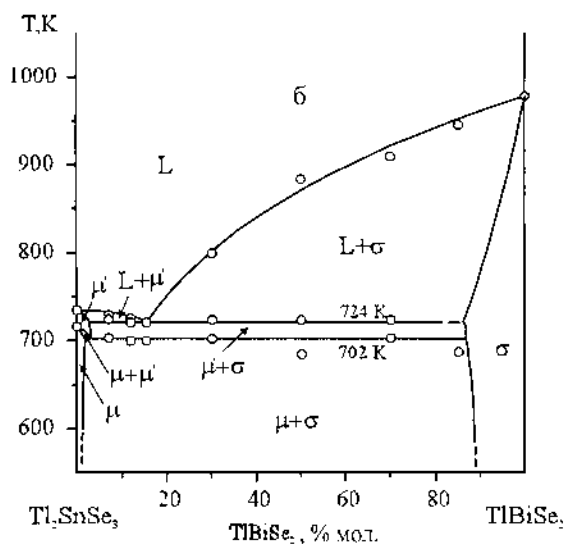
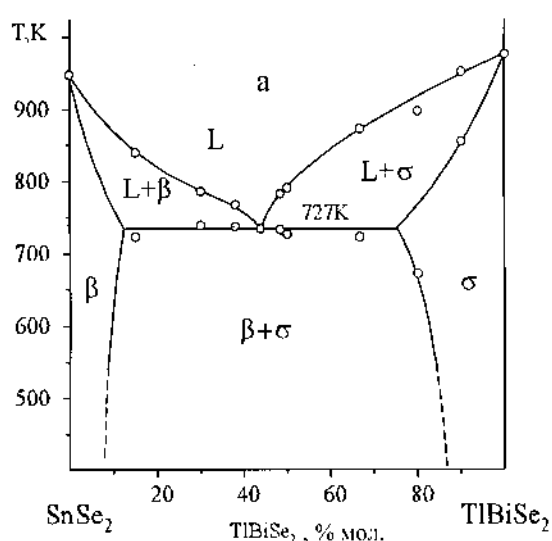
Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ синтезували 34 потрійні сплави. Максимальна температура синтезу складала 1053 K. Для приведення сплавів у рівноважний стан їх піддавали гомогенізації при температурі 423 K протягом 336 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА і РФА, за результатами яких побудовано відповідні діаграми стану квазіподвійних систем.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Система $\text{SnSe}_2-\text{TlBiSe}_2$ (рис. 2, а) відноситься до V типу діаграм стану за Розебомом [20]. У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів: β — на основі бінарного SnSe_2 , σ — на основі тернарної сполуки TlBiSe_2 . Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $\text{L} \leftrightarrow \beta + \sigma$. Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 45 % мол. TlBiSe_2 (727 K). Граничні тверді розчини на основі β - та σ -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 10 та 25 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів зужуються.

Система $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{TlBiSe}_2$ (рис. 2, б) відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних областей розчинності (μ -, μ' - і σ -фази) на основі відповідно низько- та високотемпературних модифікацій Tl_2SnSe_3 та TlBiSe_2 . Криві первинної кристалізації вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці з координатами 15 % мол. TlBiSe_2 , 724 K (нонваріантний рівноважний процес $\text{L} \leftrightarrow \mu' + \sigma$). При температурі 702 K у системі проходить евтектоїдний рівноважний про-

Кристалохімічні параметри бінарних і тернарних сполук квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}—\text{SnSe}_2—\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри комірки, нм	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³
Tl_2Se	Тетрагональна	$P4/ncc$	$a=0.8520$; $c=1.2680$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [13] $a=0.8525$; $c=1.2710$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	9.08 9.04
SnSe_2	Тригональна	$P\bar{3}m1$	$a=0.3811$; $c=0.6137$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [14] $a=0.3814$; $c=0.6254$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	5.95 5.83
Bi_2Se_3	Тригональна	$R\bar{3}m$	$a=0.4143$; $c=2.8640$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [15] $a=0.4143$; $c=2.8650$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	7.66 7.66
Tl_3BiSe_6	Тетрагональна	$I4/mcm$	$a=0.8490$; $c=1.2630$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [16] $a=0.8484$; $c=1.2686$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	9.20 9.17
Tl_4SnSe_4	Моноклінна	$P2_1/c$	$a=0.8481$; $b=0.8411$; $c=1.5800$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=102.4^\circ$ [17] $a=0.8478$; $b=0.8402$; $c=1.5710$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=102.4^\circ$	7.56 7.51
Tl_2SnSe_3	Орторомбічна	$Pnam$	$a=0.8051$; $b=0.8169$; $c=2.1240$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [18] $a=0.8110$; $b=0.8174$; $c=2.1270$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	7.10 7.09
TlBiSe_2	Тригональна	$R\bar{3}m$	$a=0.4240$; $c=2.2330$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [19] $a=0.4247$; $c=2.2315$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	8.19 8.10

Рис. 2. Системи $\text{SnSe}_2—\text{TlBiSe}_2$ (а) та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3—\text{TlBiSe}_2$ (б).

цес $\mu' \leftrightarrow \mu + \sigma$ на основі поліморфного перетворення тернарної сполуки Tl_2SnSe_3 . Збільшення концентрації TlBiSe_2 приводить до пониження температури фазового переходу від 716 до 702 К. Граничні тверді розчини на основі μ' - та σ -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 3 та 12 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих роз-

чинів звужуються.

Система $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4—\text{TlBiSe}_2$ (рис. 3, а) характеризується евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$ з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів: ϵ — на основі Tl_4SnSe_4 , σ — на основі TlBiSe_2 . Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 20 % мол. TlBiSe_2 , 674 К. Граничні тверді

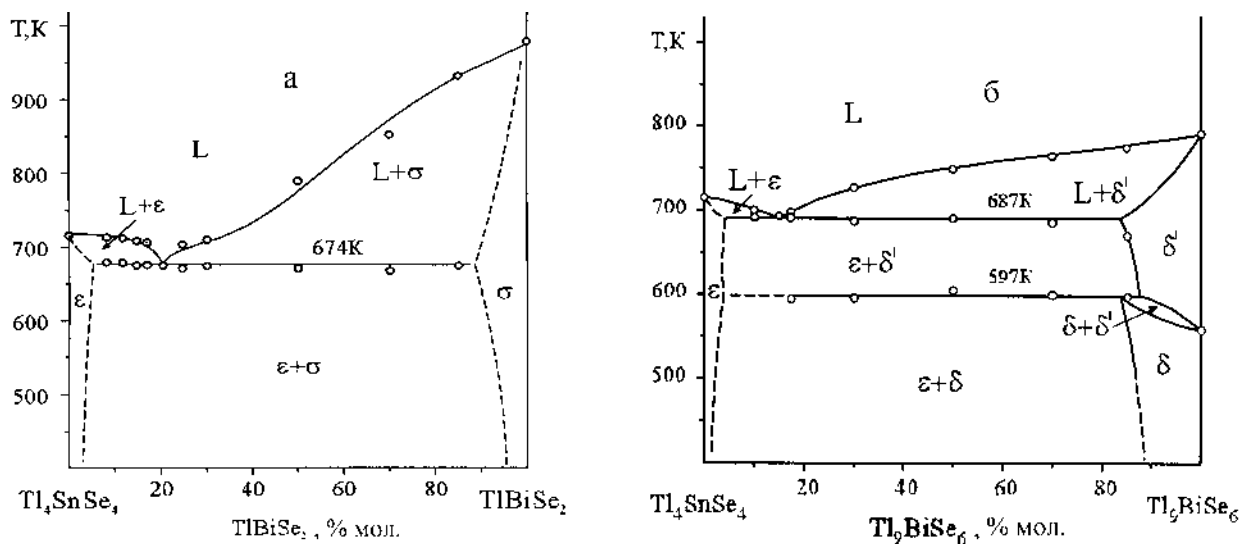


Рис. 3. Системи $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—TlBiSe}_2$ (а); $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ (б).

розчини на основі ϵ - та σ -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 5 та 10 % мол. відповідно.

Система $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ (рис. 3, б) відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів (ϵ -, δ - і δ' -фази) на основі Tl_4SnSe_4 та відповідно низько- і високо-температурних модифікацій Tl_9BiSe_6 . Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами 15 % мол. Tl_9BiSe_6 , 687 К. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \epsilon + \delta'$. Граничні тверді розчини на основі ϵ - та δ' -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 5 та 15 % мол. відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів звужуються.

За результатами ДТА, при 553 К сполука Tl_9BiSe_6 зазнає нонваріантне поліморфне перетворення з низько- (δ) у високотемпературну (δ') модифікацію, на основі якого в системі відбувається нонваріантний перитектоїдний процес $\epsilon + \delta' \leftrightarrow \delta$ (597 К). Збільшення концентрації Tl_4SnSe_4 приводить до підвищення температури фазового переходу від 553 до 597 К.

Проведені дослідження показали, що квазіпотрійна система $\text{Tl}_2\text{Se—SnSe}_2\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ характеризується наявністю граничних твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Утворення нових тетрарних проміжних фаз у системі не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного (ДТА) і рентгеновського фазового (РФА) аналізу досліджено характер фізико-хімічного взаємодії на квазібінарних розрізах квазітрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se—SnSe}_2\text{—Bi}_2\text{Se}_3$. Показано, що всі досліджені квазібінарні системи належать до евтектичного типу. Установлені межі розчинимості вихідних сполук і координати евтектик. Побудовані відповідні діаграми стану.

SUMMARY. The physico-chemical interaction on the quasibinary sections of the $\text{Tl}_2\text{Se—SnSe}_2\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ system was studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). It's shown that all quasibinaries are eutectic. The coordinates of eutectics and borders of solid solutions were established. The phase diagrams of the quasibinary systems were plotted.

1. Третьяков Ю.Д. // Химия и жизнь. -2007. -№ 5. -С. 4—10.
2. Houenou P., Eholie R. // C. R. Acad. Sc. Paris. -1976. -С. 283, № 16. -Р. 731—733.
3. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Исследование системы $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Se}$ // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
4. Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В. Система $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{—Tl}_2\text{Se—Tl}_4\text{SnSe}_4$ // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 5. -С. 835—837.
5. Барчий И.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 7. -С. 6—10.
6. Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. та ін. // Неорган. материалы. -1988. -24, № 11. -С. 1791—1795.
7. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Там же. -1978. -14, № 7. -С. 1270—1276.

8. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Барчій О.І. // Proceed. of IV Int. workshop RNAOPM'2008. -Lutsk, June 1–5. 2008. -Р. 40–42.
9. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969. -С. 395.
10. Липсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. // Mineralogical Magazine. -1997. -61. -Р. 65–77.
12. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Cryst. -2004. -37. -Р. 724–731.
13. Стасова М.М., Ванштейн Б.К. // Кристаллография. -1958. -3, № 2. -С. 140–146.
14. Palosz B., Salje E. // J. Appl. Cryst. -1989. -22. -Р. 622, 623.
15. Nakajima S. // J. Phys. and Chem. Solids. -1963. -24. -Р. 479–485.
16. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Куш З.З., Лада Л.В. // Неорган. материалы. -1988. -24. -С. 1479–1484.
17. Akincho G., Houenou P., Oyetola S. et al. // J. Solid State Chem. -1991. -93. -Р. 336–340.
18. Jaulmes S., Houenou P. // Mater. Res. Bul. -1980. -15. -С. 911–915.
19. Man L.I., Semiletov S.A. // Kristallografiya KRISA 7. -1962. -Р. 844–849.
20. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є. та ін. // Вісн. УжНУ. Сер. хім. -2008. -Вип.19–20. -С. 89–92.

Ужгородський національний університет

Надійшла 06.10.2009

УДК 546.824'882'654'34:544.022,822

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, Ю.П. Гомза

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ $(\text{Li},\text{La})\{\text{Ti},\text{Nb}\}\text{O}_3$ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Методом золь-гель з використанням хлоридів та нітратів металів отримано наночастки літійвмісних титанату та ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту. Показано, що утворення титанату літію-лантану з середнім розміром часток (d) приблизно 15 нм відбувається при температурі 700 °С. На відміну від ніобату формування перовскиту $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ проходить в одну стадію, без проміжних сполук, що також нехарактерно для інших методів синтезу даного складного оксиду.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму [1]. Серед високопровідних — системи зі структурою дефектного перовскиту: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-x}\text{TiO}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 290 К) [2–5], а також $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\sigma \sim 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирма прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР), що супроводжується отриманням великих часток [2–7]. Застосування методу осадження хоч і дозволяє отримувати частинки меншого розміру, однак продукт недостатньо гомогенний, оскільки неможливо одержати нерозчинний осад літію [9, 10]. Вищезазначених недоліків позбавлений золь-гель метод [11], який дозволяє отримувати наночастки, гомогенізувати суміш на молекулярному рівні та знизити температури синтезу літійпровідних фаз.

З літератури відомо, що із зменшенням розмірів часток матеріалу літійпровідного електроліту в окремих випадках можливе зростання цикльованості хімічних джерел струму [12]. Крім того, як було показано, літійпровідні титанат та ніобат лантану можуть працювати як рН-сенсори [13–16]. При виробництві сенсорів часто застосовують товсті плівки, які виготовляються на основі наночасток матеріалу, що дає відгук.

Метою даної роботи є синтез наночасток літійвмісних перовскитів $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ методом золь-гель та дослідження їх структурних особливостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез порошкових прекурсорів проводили методом золь-гель [11, 18]. При синтезі використовували кристалогідрати $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та TiCl_4 (NbCl_5) (усі класифікації х.ч.) у стехіометричних кількостях.

Хлориди титану (ніобію) розчиняли в ізопропіловому спирті (х.ч., $i\text{PrOH}$). До отриманих розчинів додавали безводну лимонну кислоту (х.ч.,

© С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, Ю.П. Гомза, 2010

СА, H₃Cit) та надлишок етиленгліколю (х.ч., EG). До водних розчинів нітратів літію та лантану додавали лимонну кислоту. Отримані розчини, що містили йони Ti⁴⁺ (Nb⁵⁺), La³⁺, Li⁺, нагрівали при 70 °С при постійному перемішуванні до повного випаровування спирту. Нагрівання продовжували при 135 °С протягом 30 год. Для одержання ксерогелю синтезований полімер додатково нагрівали протягом 12 год при 100 °С. Для отримання порошку прекурсор полімер прожарювали на піщаній бані при 350 ± 10 °С (5 год). Термообробку порошків прекурсорів проводили в інтервалі температур від 600 до 1200 °С протягом 1 год.

Термічний аналіз було проведено на обладнанні TGDТА92 Setaram при швидкості нагрівання 5 °С·хв⁻¹. Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α-випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до ± 0.01°; час експозиції кожної точки складав 6 с).

Мікрофотографії зроблені з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа SELMI ПЕМ-125К, на вольфрамовому катоді з робочою прискорюючою напругою 100 кВ. Фрактальну структуру зразків досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Вимірювання здійснювали у вакуумній камері типу Краткі з випромінюванням мідного анода, монохроматизованим повним внутрішнім відбиванням і нікелевим фільтром. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03 до 4.0 град. Попередню обробку кривих виконували із застосуванням програми FFSAXS. Для проведення експериментів досліджували матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків поміщали в кювети товщиною 0.1—0.2 мм з вікнами з лавсану товщиною 17 мкм.

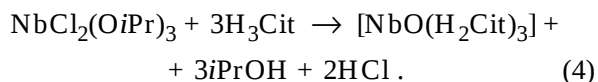
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При розчиненні хлоридів металів у iPrOH можливе утворення частково заміщеного алкоксиду титану згідно з реакцією [18]:



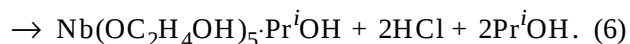
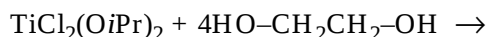
та, імовірно, частково заміщеного алкоксиду ніобію:



Додавання лимонної кислоти може сприяти утворенню цитратних комплексів згідно з [20]:



Додавання етиленгліколю супроводжувалось утворенням прозорих розчинів, при цьому можливе формування стійких комплексів [21]:



Суміш лимонної кислоти з етиленгліколем, очевидно, виступала агентом комплексоутворення для Ti⁴⁺ та Nb⁵⁺, що дало змогу стабілізувати отримані розчини.

Утворення цитратних комплексів Li₃[LaCit₂]·H₂O [20] могло мати місце при реакції лимонної кислоти з LiNO₃·3H₂O та La(NO₃)₃·6H₂O. При перемішуванні та нагріванні сумішей до температури 135 °С відбувались процеси поліестерифікації, що супроводжувались отриманням гелю світлового кольору.

Результати термічного аналізу ксерогелей титанового (LLTiO) та ніобієвого (LLNbO) прекурсорів наведені на рис. 1, а,б. Наявність екзоефекту на кривій ДТА LLTiO з максимумом при 390 °С, що супроводжувався, згідно з кривою ТГ, значною втратою маси (60 %) в інтервалі від 300 до 450 °С (рис. 1, а), пояснюється піролізом полімеру та процесами дегідратації (декарбонізації), що мають місце при цьому, відповідно. На відміну від LLTiO на кривій ДТА LLNbO (рис. 1, б) спостерігаються два екзоефекти, що також супроводжуються основною втратою маси наважки (80 %) в дещо ширшому, ніж у випадку LLTiO, інтервалі (від 300 до 550 °С). Перший з них, при 350 °С, пояснюється піролізом полімерного комплексу, а другий, при 450 °С, — кристалізацією проміжних фаз — LiNbO₃ та LaNbO₄ при утворенні перовскиту La_{0.5}Li_{0.5}Nb₂O₆ [10]. Рефлекси від цих проміжних фаз спостерігаємо на дифрактограмі прожареного при 600 °С прекурсор LLNbO (рис. 2, б).

Результати рентгенофазового аналізу LLTiO після термообробки при різних температурах прожарювання (рис. 2, а) свідчать про кристалізацію перовскитної фази при 700 °С без проміжних сполук, в одну стадію, що не є характерним для ін-

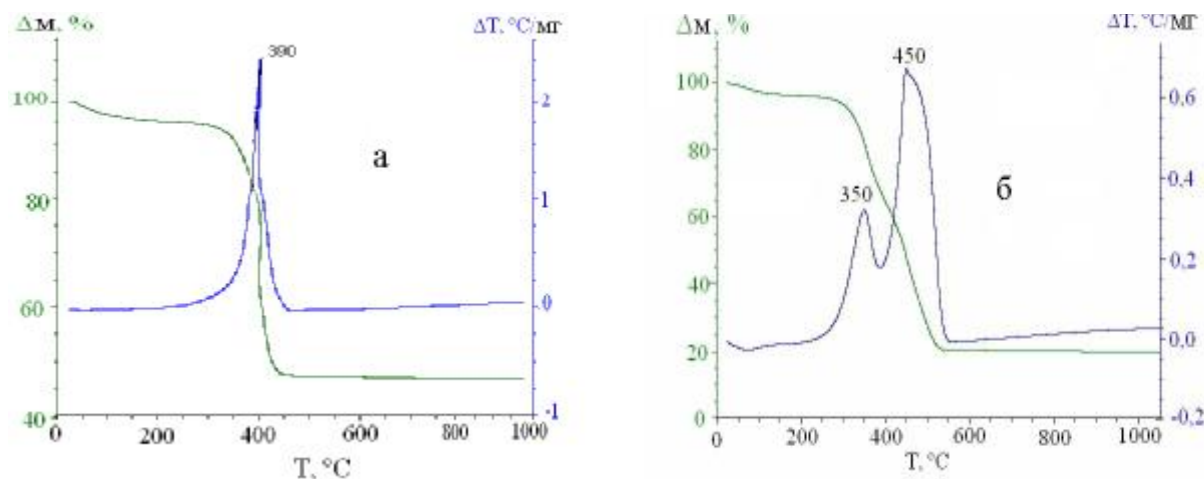


Рис. 1. Криві ДТА—ТГ для прекурсорів LLTiO (а) та LLNbO (б).

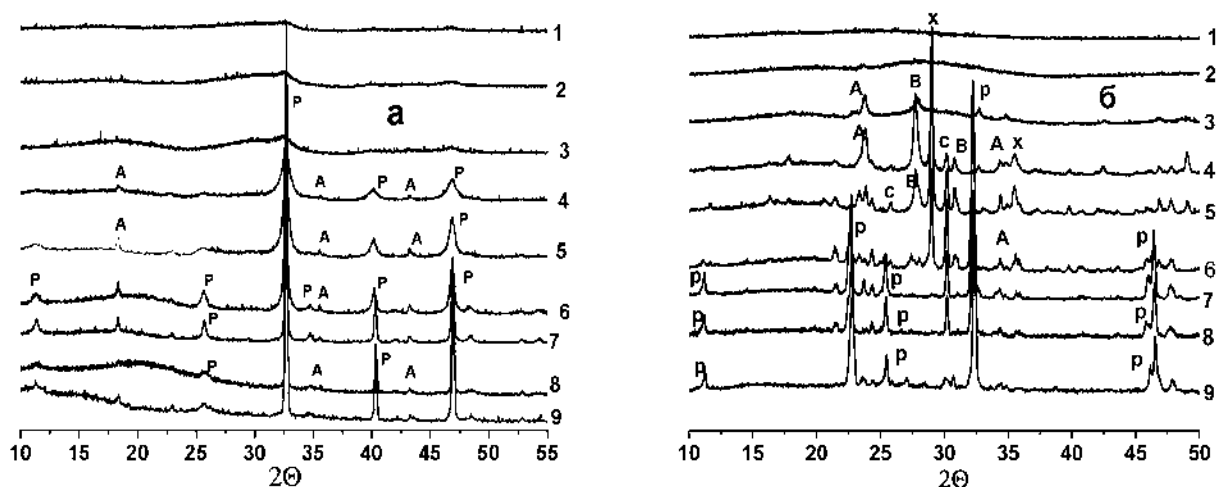


Рис. 2. Рентгенограми систем, отриманих золь-гель методом при різних температурах термообробки, та їх фазовий склад: а — LLTiO, б — LLNbO; 1 — 300; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700; 5 — 800; 6 — 900; 7 — 1000; 8 — 1100; 9 — 1200 $^\circ\text{C}$. Р — перовскит, А — $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (а); Р — перовскит, А — LiNbO_3 , В — LaNbO_4 , С — LiNb_3O_8 , Х — невідома фаза (б).

ших методів синтезу (ТФР, методу осадження) [9]. У випадку LLNbO відмінність полягає в тому, що процес формування перовскитної фази починається при температурі 900 $^\circ\text{C}$ та є багастадійним (відбувається через утворення ряду проміжних сполук) (рис. 2, б), як і при інших методах синтезу літійвмісного ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту [10].

Результати електронної мікроскопії золь-гель порошоків після термообробки при температурах формування перовскитної фази 700 та 900 $^\circ\text{C}$ для LLTiO і LLNbO відповідно показані на рис. 3, а, б). Середній

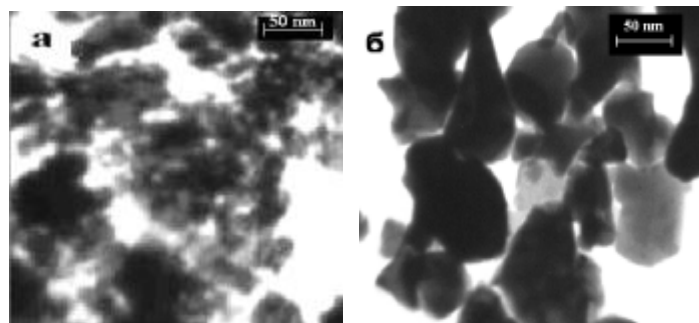


Рис. 3. Мікрофотографії порошоків LLTiO (а) та LLNbO (б), синтезованих золь-гель методом: а — $T = 700^\circ\text{C}$, $d \sim 15$ нм; б — $T = 900^\circ\text{C}$, $d \sim 200$ нм.

Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованих функцій кривих малокутового розсіювання досліджених зразків

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	Рівень агрегації	Тип фракталу	s	D	R_g	d
						нм	
LLTiO	100	1	S	-3.70	2.30	4.19	11
		2	S	-3.40	2.60	22	56
		3	M	-2.00	2.00	157	405
	300	1	S	-3.30	2.70	22	57
		2	M	-2.17	2.17	157	405
	500	1	S	-4.0	2.0	25	65
		2	M	-1.8	1.8	157	405
	700	1	S	-4.0	2.0	34	87
		2	M	-2.63	2.63	273	704
LLNbO	100	1	M	-1.70	1.70	11	28
		2	M	-2.70	2.70	157	405
	300	1	M	-1.80	1.80	16	39
		2	M	-2.80	2.80	209	504
	500	1	M	-2.8	2.8	16	39
		2	M	-2.2	2.2	157	405
	600	1	S	-4.00	2.00	16	39

П р и м і т к а. М — масовий фрактал, S — поверхневий; s — нахил скейлінгової ділянки кривої малокутового розсіювання; D — значення відповідної фрактальної розмірності; R_g — радіус обертання фрактального агрегату; $d = R_g \cdot 2.58$.

розмір кристалітів у титанаті складає 15 нм, тоді як у випадку ніобату — це крупні частинки біля 200 нм. Присутність значної кількості проміжних фаз при синтезі, очевидно, сповільнює одержання однофазного продукту та зумовлює ріст зерен у процесі термічної обробки LLNbO.

Відомо, що наночастинки при синтезі самоорганізуються і можуть при цьому утворювати фрактальні структури, природа яких, а також кількість рівнів упорядкування, можуть впливати на властивості нанопорошків [21]. Результати дослідження фрактальної самоорганізації в системах LLTiO та LLNbO методом малокутового рентгенівського розсіювання наведені у таблиці. У випадку титанату спостерігається трьох- та дворівнева поверхнево-масова фрактальна організація в залежності від температури, яка зберігається навіть при температурі утворення перовскитної фази. Для ніобату характерна дворівнева лише масово-фрактальна самоорганізація. Фрактальні властивості не притаманні LLNbO вже на стадії

кристалізації проміжних фаз (600 °C) (таблиця). Менші значення фрактальної розмірності (D) масових фракталів у титанаті порівняно з ніобатом зумовлюють різницю в механічних властивостях. Порошки титанату — більш пухкі, з меншою об'ємною вагою. Крім того, для обох систем мають місце порівняно менші значення фрактальної розмірності масових фракталів після піролізу полімерів, що пояснюється менш компактною структурою порошків при цій температурі.

Таким чином, у роботі показано можливість синтезу наночасток літійвмісних титанату та ніобату лантану зі структурою дефектного перовскиту золь-гель методом з використанням хлоридів та нітратів металів. Утворення титанату літій-лантану ($d \sim 15$ нм) відбувається при 700 °C та, на відміну від інших методів синтезу цього складного оксиду, проходить в одну стадію. Формування літійвмісного ніобату лантану при золь-гель синтезі є багатостадійним процесом, що характерно також для інших методів та спричиняє ріст зерен при термообробці.

РЕЗЮМЕ. Методом золь-гель с использованием хлоридов и нитратов металлов получены наночастицы литийсодержащих титаната и ниобата лантана со структурой дефектного перовскита. Показано, что титанат лития-лантана со средним размером частиц (d) приблизительно 15 нм образуется при температуре 700 °C. В отличие от ниобата формирование перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ происходит в одну стадию, без промежуточных соединений, что также нехарактерно для других методов синтеза данного сложного оксида.

SUMMARY. The method of sol-gel using chlorides and nitrates of metal nanoparticles have received lithium-containing lanthanum titanate and niobate the structure defective perovskite. Shown that the formation of lithium titanate-lanthanum with average particles size $d \sim 15$ nm occurs at 700 °C. Unlike niobate formation perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ runs at one stage, without intermediate compounds, which is also uncharacteristic for other methods of synthesis of the complex oxide.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.

2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. The Institute laue Langevin Annual Report. -2002. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
9. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. // Chem. Mater. -2004. -**16**. -P. 407—417.
10. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -P. 4792—4796.
11. Kakhana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 4.
12. Jamnikab J., Maier J. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2003. - № 5. -P. 5215—5220.
13. Zhu J., Yang X., Xu X., Wei K. // Chinese Science Bull. -2006. -**51**, № 3. -P. 374—376.
14. Jasinski G., Jasinski P., Chachulski B., Nowakowski A. // Materials Science Poland. -2006. -**24**, № 1. -P. 261—268.
15. Ramamoorthy R., Dutta P., Akbar S. // J. Materials Science. -2003. -№ 38. -P. 4271—4282.
16. Roffat M., Nol O., Soppera O., Bohnke O. // Sensors and Actuators B. -2009. -**138**. -P. 193—200.
17. Maier J. // Solid State Ionics. -2002. -**148**. -P. 367.
18. Pat. U.S. -Publ. July, 1967.
19. Bradley D.C., Hancock D.C., Wardlow W. // J. Chem. Soc. -1952. -P. 2773—2785.
20. Bradley D.C. // Ibid. -1952. -P. 4204—4212.
21. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. -М.: Изд-во МГУ, 1994. -Ч. II.
22. Marek I. Titanium and zirconium in organic synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002. -P. 512—519.
23. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 7. -С. 830—834.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 541.123

В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА—ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследована растворимость диоксида углерода в триэтиленгликоле при температурах 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. Установлено расслоение в жидкой фазе этой системы при концентрации CO₂ 43—46 % мол. и температуре ниже критической для CO₂, причем вторая жидкая фаза представляет собой диоксид углерода с малой примесью триэтиленглиголя.

ВВЕДЕНИЕ. Триэтиленгликоль (ТЭГ) наряду с диэтиленгликолем (ДЭГ) широко применяется в качестве абсорбента для удаления влаги из природного газа. В процессе осушки в нем растворяются также другие компоненты этого газа, в частности, диоксид углерода, парциальное давление которого в некоторых случаях может достигать нескольких МПа. Кроме того, диоксид углерода является одним из компонентов многих технологических газов. В литературе имеются немногочисленные экспериментальные данные по рас-

творимости диоксида углерода в ТЭГ [1—3], которые, однако, существенно различаются между собой. Ранее [4] нами была изучена растворимость диоксида углерода в ДЭГ в интервале температур 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. При этом было отмечено появление второй жидкой фазы при температурах ниже критической температуры CO₂ (+31.04 °С), когда его концентрация в растворе превышала 33 % мол.. Вторая жидкая фаза является практически чистым диоксидом углерода.

В настоящей работе приведены результаты

экспериментального исследования растворимости диоксида углерода в ТЭГ при повышенных давлениях в температурном интервале 0—50 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Экспериментальное исследование растворимости диоксида углерода в триэтиленгликоле при повышенных давлениях проводилось по ранее разработанной нами методике [5]. Ее суть заключается в том, что в термостатируемой калиброванной цилиндрической ячейке из кварцевого стекла ртутным поршнем сжимается двухфазная (жидкость—пар) система диоксид углерода—ТЭГ с известными массами компонентов. При установившемся равновесии измеряют давление и высоты столбов жидкой и газовой фаз. По этим данным, используя литературные значения коэффициентов сжимаемости диоксида углерода, находят массу этого компонента в газовой фазе, а затем и в растворе. Массы компонентов определяют взвешиванием ячейки на аналитических весах. Высоты столбов газовой и жидкой фаз измеряют катетометром В 630 с погрешностью 0.015 мм. Давление устанавливают с помощью образцового манометра класса 0.4. Содержимое ячейки для быстрого достижения состояния равновесия интенсивно перемешивают с помощью внутренней никелевой мешалки, которая перемещается по оси ячейки при движении наружного кольцевого магнита. Фазовое равновесие в условиях эксперимента устанавливается в течение 2—3 мин. Погрешность определения и поддержания температуры оценивается в 0.03 °С.

Результаты экспериментальных исследований по растворимости диоксида углерода в триэтиленгликоле при повышенных давлениях в температурном интервале 0—50 °С приведены в таблице, где P — равновесное давление диоксида углерода над раствором, а X_{CO_2} — мольная доля его в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Интересно отметить, что для получения приводимых данных потребовалось всего 1.2 г ТЭГ и 0.25 г CO_2 . При этом было определено более ста пятидесяти точек на изотермах равновесия жидкость—пар и установлены границы области расслоения в жидкой фазе. Данные, найденные в процессе повышения давления (абсорбция) и его понижения (десорбция), укладываются на одну кривую, что свидетельствует о достижении равновесия при проведении эксперимента.

Экспериментальные данные указывают на то, что в жидкой фазе системы ТЭГ— CO_2 при тем-

пературе ниже критической для CO_2 наблюдается расслоение при концентрации последнего 43—46 % мол., причем появляющаяся легкая жидкая фаза представляет собой жидкий CO_2 с незначительной примесью ТЭГ. Об этом свидетельствует тот факт, что она появляется при давлении, которое в пределах ошибки эксперимента совпадает с давлением насыщенного пара чистого диоксида углерода. С повышением температуры область гетерогенности в жидкой фазе несколько расширяется.

При температурах 0—20 °С изотермы растворимости представляют собой почти прямые линии (выполняется закон Генри вплоть до кривой расслоения), а при 30—50 °С они являются выпуклыми по отношению к оси абсцисс.

На основе ранее разработанного нами термодинамически строгого метода расчета дифференциальных молярных теплот растворения летучего компонента в малолетучем абсорбенте по данным работы [6] были определены дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в триэтиленгликоле.

Рабочее уравнение для расчета дифференциальной молярной теплоты растворения летучего компонента ($\Delta \bar{H}_p$) в растворе с мольной долей его X_1 при температуре T и равновесном давлении P имеет вид:

$$\Delta \bar{H}_p = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_{x_1} \cdot ZR \cdot \left(1 - \frac{V_1 P}{ZRT} \right).$$

Здесь первый множитель — это тангенс угла, который образует прямая, построенная в координатах $\ln P$ — $1/T$ для данной концентрации раствора X_1 .

При расчете величины $\Delta \bar{H}_p$ учитывается отклонение поведения газовой фазы от идеального (с помощью коэффициента сжимаемости Z) и объем летучего компонента в растворе (V_1 — его парциальный молярный объем).

Для расчета теплоты растворения диоксида углерода в растворе триэтиленгликоль—диоксид углерода необходимо иметь данные по свойствам газообразного диоксида углерода [7], для чего были рассчитаны его коэффициенты сжимаемости в газообразном состоянии, а также молярные теплоты конденсации при различных температурах [6].

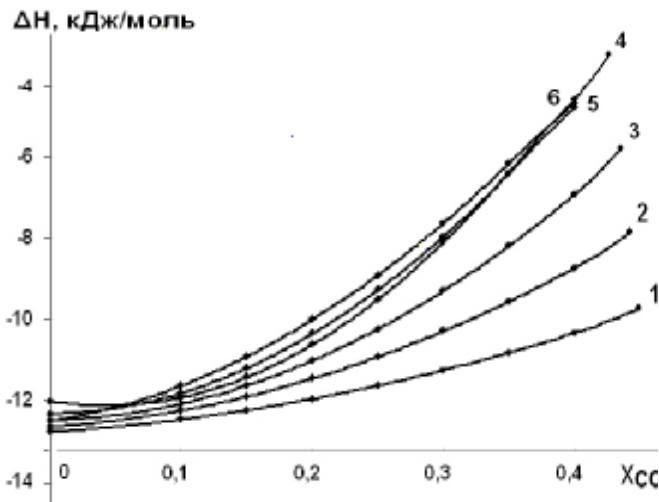
Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе триэтиленгликоль—диоксид углерода представлена на рисунке. Из него следует, что количество теплоты, выделяющейся при

Равновесные параметры системы CO₂—ТЭГ при температурах 0—50 °С

X_{CO_2}	P , МПа	X_{CO_2}	P , МПа	X_{CO_2}	P , МПа	X_{CO_2}	P , МПа	X_{CO_2}	P , МПа	X_{CO_2}	P , МПа
0 °С		10 °С		20 °С		30 °С		40 °С		50 °С	
0.0938	0.766	0.0807	0.815	0.0741	0.903	0.0638	0.976	0.0593	1.048	0.0552	1.104
0.0955	0.703	0.0843	0.854	0.0817	1.006	0.0676	0.980	0.0608	1.056	0.0561	1.128
0.1055	0.773	0.0888	0.893	0.0876	1.088	0.0683	1.047	0.0624	1.127	0.0577	1.215
0.1059	0.848	0.0991	0.991	0.0973	1.207	0.0741	1.094	0.0676	1.143	0.0579	1.148
0.1179	0.898	0.1015	1.011	0.0973	1.211	0.0877	1.260	0.0719	1.253	0.0602	1.219
0.1220	0.961	0.1138	1.122	0.1143	1.369	0.0883	1.311	0.0740	1.297	0.0646	1.334
0.1650	1.253	0.1235	1.209	0.1189	1.417	0.1021	1.502	0.0824	1.487	0.0695	1.413
0.1675	1.285	0.1237	1.220	0.1241	1.508	0.1072	1.582	0.0830	1.448	0.0708	1.489
0.2194	1.705	0.1646	1.570	0.1304	1.560	0.1217	1.769	0.0978	1.670	0.0868	1.763
0.3049	2.390	0.1679	1.602	0.1747	2.095	0.1474	2.124	0.1031	1.762	0.0901	1.751
0.3173	2.481	0.1834	1.769	0.1774	2.135	0.1529	2.176	0.1257	2.133	0.1038	2.082
0.3407	2.639	0.2194	2.125	0.2194	2.717	0.1717	2.500	0.1260	2.201	0.1108	2.206
0.3481	2.703	0.2676	2.743	0.2410	3.072	0.1784	2.560	0.1660	2.950	0.1338	2.614
0.3670	2.818	0.2791	2.822	0.2432	3.104	0.2194	3.325	0.2062	3.706	0.1408	2.790
0.3786	2.937	0.2800	2.814	0.2583	3.271	0.2284	3.433	0.2063	3.670	0.1635	3.243
0.3812	2.933	0.3010	3.029	0.2652	3.363	0.2287	3.433	0.2064	3.730	0.1894	3.919
0.4147	3.096	0.3029	3.021	0.2753	3.522	0.2419	3.660	0.2194	3.984	0.1920	3.971
0.4237	3.255	0.3255	3.300	0.2903	3.722	0.2552	3.900	0.2197	3.946	0.1984	4.191
0.4333	3.303	0.3316	3.340	0.3102	3.961	0.2572	3.976	0.2214	3.990	0.2047	4.219
0.4545	3.446	0.3454	3.491	0.3186	4.081	0.2695	4.140	0.2289	4.137	0.2111	4.391
0.4558	3.479	0.3639	3.659	0.3310	4.261	0.2715	4.303	0.2403	4.285	0.2194	4.735
		0.3696	3.703	0.3468	4.461	0.2883	4.507	0.2441	4.353	0.2208	4.631
		0.3962	3.958	0.3666	4.705	0.3019	4.807	0.2455	4.485	0.2322	4.823
		0.3988	4.010	0.3822	4.909	0.3350	5.416	0.2587	4.737	0.2502	5.219
		0.4237	4.222	0.3958	5.093	0.3482	5.588	0.2664	4.845	0.2606	5.547
		0.4446	4.426	0.4373	5.634	0.3856	6.325	0.2753	5.017	0.2726	5.827
		0.4475	4.502	0.4401	5.736	0.4037	6.674	0.2905	5.421	0.2980	6.420
						0.4166	6.886	0.3066	5.674	0.3138	6.849
						0.4288	7.202	0.3240	6.110	0.3334	7.386
								0.3357	6.419	0.3560	7.972
								0.3566	6.800	0.3570	7.992
								0.3667	7.100	0.3907	8.914
								0.3747	7.301		
								0.3946	7.714		
								0.4179	8.311		

равновесном переходе одного моля газообразного диоксида углерода в раствор данного состава, уменьшается с ростом концентрации его в растворе и равно теплоте конденсации CO₂, когда наступает расслоение.

По полученным опытным данным о растворимости диоксида углерода в ТЭГ рассчитаны активности, коэффициенты активности, теплоты смешения, избыточные энергии Гиббса и энтропии диоксида углерода в рассматриваемой системе. Ис-



Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от его мольной доли в растворе: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50 °C.

пользование уравнения Гиббса–Дюгема позволяет определить эти же величины для второго компонента — ТЭГ.

РЕЗЮМЕ. Досліджено розчинність діоксиду вуглецю в триетиленгліколі при температурах 0–50 °C і тиску до 9 МПа. Встановлено розшарування у рідкій фазі цієї системи при концентрації CO₂ 43–46 % мол.

і температурі нижче за критичну для CO₂, причому друга рідка фаза є діоксидом вуглецю з малою домішкою триетиленгліколю.

SUMMARY. Solubility of carbon dioxide in triethylene glycol in temperature range 0–50 °C and pressures up to 9 MPa was investigated. Limited solubility in a liquid phase of the system is established when concentration of CO₂ exceeds 43–46 % (at temperatures lower than the carbon dioxide critical temperature +31.04 °C). The second liquid phase is almost pure carbon dioxide.

1. *Технология переработки природного газа и конденсата.* Т. 38. Справочник в 2 ч. -М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. -Ч.1.
2. *Soave G.S.* // Chem. Eng. Science. -1972. -27. -P. 1197–1203.
3. *Stephens Meta A., Tamplin W.S.* // J. Chem. Eng. Data. -1979. -24, № 2. -P. 81–82.
4. *Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2009. -Вип. 144, № 12. -С. 67–74.
5. *Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Грознер Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1995. -68, № 2. -С. 198–202.
6. *Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -Вип. 119, № 9. -С. 44–54.
7. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. -М.: Изд-во стандартов, 1975.

Донецкий национальный технический университет

Поступила 21.09.2009

УДК 536.631:666.289

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОГЕРМАНИДА ЭРБИЯ

Впервые методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ErGe в интервале температур 55.78—301.22 К. Рассчитаны значения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

ВВЕДЕНИЕ. Уникальные физико-химические свойства соединений редкоземельных металлов позволяют рассматривать их как перспективные материалы для зеркальных покрытий и холловских датчиков, пригодных для работы при высоких температурах, выпрямляющих и омических контактов, инфракрасных детекторов, рабочих тел в хо-

лодильных устройствах, работающих вблизи комнатных температур и т.д. [1, 2]. Сведения о диаграммах состояния совместно с термодинамическими характеристиками важны для понимания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких областях температур и концентраций, характера их поведения в услови-

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2010

ях эксплуатации, особенно при высоких температурах, и необходимы для обоснованного выбора сплава с определенными свойствами.

Цель настоящей работы — экспериментальное измерение теплоемкости ErGe при низких температурах, расчет термодинамических характеристик этого соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Термодинамические свойства соединения ErGe ограничены энтальпией образования (-92.8 ± 1.8 кДж/моль·ат.), измеренной методом ЭДС в интервале температур 810—1050 К [3].

Образец для измерений был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия (99.99 %) и металлического эрбия (99.98 %) в электродуговой печи в среде аргона, очищенного плавлением титанового геттера. Состав шихты перед плавкой соответствовал стехиометрии ErGe. После отжига при 1300 °С в течение 50 ч в среде аргона сплав оказался трехфазным. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3 в фиксированном K_{α} -медном излучении. Экспериментальная дифрактограмма содержала линии трех фаз — ErGe со структурой FeB, Er₅Ge₄ со структурой Sm₅Ge₄ и Er₃Ge₄ с собственным структурным типом, что является свидетельством неравновесности кристаллизации сплава. Согласно диаграмме состояния ErGe [4], для сплава, по составу соответствующего моногерманиду эрбия, из жидкого состояния сначала кристаллизуется фаза Er₅Ge₄, находящаяся в равновесии с жидкостью, состав которой расположен между фазами ErGe и Er₃Ge₄. При быстром охлаждении эта жидкость не успевает прореагировать с Er₅Ge₄ (чтобы образовать ErGe), а просто кристаллизуется в двухфазной области между ErGe и Er₃Ge₄. В связи с этим была предпринята попытка повторной плавки этого сплава в электродуговой печи при меньшей скорости охлаждения и при более высокой температуре отжига (1350 °С) в течение 50 ч. После этого было проведено повторное рентгенографическое исследование образца. Поскольку рентгеновские рефлексы были более симметричной формы, полученный сплав был значительно более равновесным — присутствовали следы незавершенных перитектических реакций

$\text{Er}_{11}\text{Ge}_{10} + \text{L}_1 \rightarrow \text{ErGe}$ и $\text{ErGe} + \text{L}_2 \rightarrow \text{Er}_3\text{Ge}_4$, при этом отсутствовала фаза Er₅Ge₄, которая наблюдалась после первой плавки и свидетельствовала о сильной неравновесности. По нашей оценке, этот сплав, зашихтованный как у ErGe, содержал не более 16 % мас. германида Er₁₁Ge₁₀. Периоды кристаллической решетки ErGe составили: $a=0.4216$, $b=1.0561$, $c=0.3895$ нм.

Измерения теплоемкости моногерманида проведены адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [5]. Погрешность измерений не превышала 0.4 %. Экспериментальные значения теплоемкости ErGe, полученные на образце массой 19.5237 г, приведены в табл. 1. Сглаживание экспериментальных данных, экстраполяция к 0 К и расчет термодинамических функций проведены с использованием пакета спе-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости ErGe

T , К	C_p^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T , К	C_p^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T , К	C_p^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
55.78	25.38	142.83	44.36	232.33	48.69
62.41	28.23	150.38	44.93	239.90	48.79
70.70	31.10	159.67	45.82	246.96	48.93
83.58	34.69	168.59	46.44	254.93	49.05
89.72	36.22	176.67	46.94	263.92	49.26
98.96	38.23	185.99	47.52	271.58	49.29
107.65	39.62	195.43	47.78	282.53	49.36
115.93	40.84	205.00	47.92	293.40	49.44
125.80	42.40	214.29	48.33	301.22	49.50
135.38	43.50	224.79	48.57	—	—

циально созданных программ [5]. Экстраполяция сглаженных данных теплоемкости к 0 К выполнена с использованием модельного уравнения:

$$C_p^0 = \gamma T + D\left(\frac{Q_D}{T}\right) + E\left(\frac{Q_E}{T}\right), \quad (1)$$

где γ — коэффициент электронной теплоемкости; $D\left(\frac{Q_D}{T}\right)$ и $E\left(\frac{Q_E}{T}\right)$ — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно. Отметим, что величины γ , Q_D и Q_E при отсутствии данных по коэффициенту электронной теплоемкости, фоновому спектру соединения и с учетом наличия дополнительных вкладов в теплоемкость являются лишь подгоноч-

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и энтальпия ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$) при низких температурах

$T, \text{ К}$	C_p^0 , сгла- женная	C_p^0 , рас- чет по (1)	S^0	Φ'	$H^0(T)-H^0(0 \text{ К})$
10	—	1.1	0.4	0.1	3
20	—	6.4	2.6	0.7	37
30	—	12.6	6.4	1.9	133
40	—	18.2	10.7	3.6	286
50	—	22.9	15.3	5.5	491
60	27.19	27.1	19.8	7.5	742
70	30.83	30.8	24.3	9.6	1032
80	33.78	33.9	28.6	11.7	1356
90	36.26	36.4	32.8	13.8	1707
100	38.33	38.5	36.7	15.9	2083
110	40.03	40.2	40.5	18.0	2475
120	41.55	41.6	44.0	20.0	2885
130	42.89	42.8	47.4	21.0	3307
140	44.03	43.8	50.6	23.9	3741
150	45.00	44.7	53.7	25.8	4183
160	45.85	45.4	56.6	27.6	4634
170	46.55	46.0	59.4	29.4	5091
180	47.12	46.6	62.0	31.1	5554
190	47.58	47.1	64.5	32.8	6022
200	47.92	47.5	67.0	34.5	6495
210	48.21	47.9	69.3	36.1	6972
220	48.47	48.2	71.5	37.6	7453
230	48.67	48.5	73.7	39.2	7936
240	48.84	48.8	75.7	40.6	8423
250	48.98	49.1	77.7	42.1	8913
260	49.12	49.3	79.7	43.5	9405
270	49.26	49.5	81.5	44.9	9899
280	49.36	49.7	83.3	46.2	10395
290	49.43	49.9	85.1	44.7	10894
298.15	49.48 ± 0.2	50.0	86.5 ± 0.7	48.6 ± 0.7	11301 ± 56

ными параметрами и не имеют физического смысла. Минимизация отклонений сглаженных и рассчитанных по уравнению (1) значений теплоемкости ErGe достигнута при следующих параметрах: $\gamma = 6.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, $Q_D = 123.9 \text{ К}$ и $Q_E = 258.3 \text{ К}$. Сглаженные, рассчитанные по этому уравнению величины теплоемкости, и найденные на основе рассчитанных данных термодинамические функции моногерманида приведены в табл. 2.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Среднее относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных составляет 0.06 %.

Из сравнения термодинамических характеристик ErGe и ближайшего в ряду моногерманидов изоструктурного ему HoGe [6] видно, что они равны в пределах погрешности определения во всей низкотемпературной области. Определяющими низкотемпературную теплоемкость моногерманидов в парамагнитной области являются электронная и фононная составляющие. Незначительное увеличение массы атомов-осцилляторов в направлении HoGe $\rightarrow$ ErGe должно приводить к возрастанию периода их колебаний, а уменьшение объема элементарной ячейки за счет сокращения связей — к увеличению жесткости связей и, как следствие, к уменьшению периода колебаний ($T = 2\pi\sqrt{m \cdot k^{-1}}$). По-видимому, эти факторы нивелируют друг друга. Кроме того, очевидно, электронный вклад в теплоемкость у этих соединений в рассматриваемой области температур можно считать одинаковым.

РЕЗЮМЕ. Вперше методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоємність ErGe в інтервалі температур 55.78—301.22 К. Розраховано значення ентальпії, ентропії і приведеної енергії Гіббса.

SUMMARY. For the first time heat capacity of the ErGe was measured by adiabatic method in temperature range 55.78—301.22 K. The values of enthalpy, entropy and free energy were calculated.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. Silicides: Fundamentals and Applications // Proceed. the 16th Course of the I International School of Solid State Physics (Erice, Italy 5–16 June 1999). -Singapore: World Scientific, 2000.
3. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Буянов Ю.И. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 11–12. -С. 99–104.
4. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1981.-№ 3. -С. 59–62.
5. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Там же. -1998. -72, № 4. -С. 439–443.
6. Горбачук Н.П., Сидорко В.Р., Кириенко С.Н., Обушенко И.М. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 7–8. -С. 95–101.

Поступила 18.08.2009

УДК. 546.06

В.Д. Александров, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *

Методами термоциклирования построена диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с метастабильными областями. На основании ранее исследованных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена диаграмма тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ. Кристаллогидраты сульфата и тиосульфата натрия находят широкое применение при создании термоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе периодических фазовых превращений плавление $\rightarrow$ кристаллизация [1—7]. Основными характеристиками ТАМ являются высокие значения энтальпий плавления ΔH_L , устойчивая стабильность эндо- и экзотермических эффектов при многократном термоциклировании, знание разновидностей кристаллизации и величин предкристаллизационных переохлаждений. В работах [8, 9] при изучении кинетики кристаллизации в системах вода—тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), вода—сульфат натрия (Na_2SO_4) методом циклического термического анализа (ЦТА) были установлены величины предкристаллизационных переохлаждений, разновидности кристаллизаций и влияние различных факторов на них, найдены границы метастабильности растворов, которые были нанесены на соответствующие диаграммы состояния [10] в части, ограниченной соответствующими кристаллогидратами декагидрата сульфата натрия (СН-10) и пентагидрата тиосульфата натрия (ТСН-5).

В данной работе методами термоциклирования изучена кинетика кристаллизации смеси кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и предпринята попытка построить самостоятельную диаграмму состояния между указанными кристаллогидратами и тройную диаграмму вода—СН-10—ТСН-5 с учетом ранее полученных результатов [8, 9]. С этой целью все смеси в системе СН-10—ТСН-5 исследовались в условиях, в которых индивидуальные кристаллогидраты СН-10 и ТСН-5 имели достаточно хорошее переохлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали смеси $(\text{СН-10})_{100-x} - (\text{ТСН-5})_x$, где $x = 0(\text{I})$, 10 (II), 25(III), 35(IV), 40(V), 45(VI), 50(VII), 52(VIII), 60(IX), 65(X), 75(XI), 80(XII), 90(XIII), 100 % вес. ТСН-5 (образец XIV).

Образцы готовили по стандартной методике [8, 9]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 4 г, помещали в стеклянные пробирки, закрытые специальными тампонами. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от -23 до $+70$ °С. Для этого печь и образцы помещали в морозильную камеру ВЕКО FSE 1010, работающую при температуре -23 °С. Скорость нагревания и охлаждения составляла 0.04—0.06 град/с. Температуру с помощью хромель-алюмелевой термопары записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 град. Изучено по три образца каждого состава, на каждом из которых проведено свыше десятка последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Надежность и достоверность полученных результатов основывались на совпадении реперных точек (температур плавления СН-10, ТСН-5 и льда) со справочными данными и многократной воспроизводимости соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. На первом этапе образцы нагревали и охлаждали с целью определения температур ликвидуса T_L , солидуса T_S , минимальной температуры $T_{\min}$ на момент начала кристаллизации и степеней предкристаллизационного переохлаждения $\Delta T = T_L - T_{\min}$.

В таблице даны составы образцов и соответ-

* Работа выполнена в рамках госбюджета по плану Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

Экспериментальные средние значения температур ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$, минимальной предстартовой температуры кристаллизации $\langle T_{\min} \rangle$, переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle$ относительно соответствующих температур T_L в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Весовой состав смесей кристаллогидратов	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_S \rangle$	$\langle T_{\min} \rangle$	$\langle \Delta T^- \rangle$
	°C			
CH-10	32.4	-15	8	24.4
90 % CH-10—10 % TCH-5	29	-14	5	24.0
75 % CH-10—25 % TCH-5	18	-16	-1	19
65 % CH-10—35 % TCH-5	10	-15	-5	15
60 % CH-10—40 % TCH-5	7	-16	-7	14
55 % CH-10—45 % TCH-5	3	-14	-4	7
50 % CH-10—50 % TCH-5	-5	-17	-10	5
48 % CH-10—52 % TCH-5	-8	-15	-12	4
40 % CH-10—60 % TCH-5	-15	-15	-17	2
35 % CH-10—65 % TCH-5	2	-14	-16	18
25 % CH-10—75 % TCH-5	15	-15	-9	24
20 % CH-10—80 % TCH-5	28	-16	-5	33
10 % CH-10—90 % TCH-5	40	-15	-3	43
TCH-5	48.5	-15	4.5	44

ствующие им средние температуры ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$, $\langle T_{\min} \rangle$ и переохлаждений ΔT^- . Разброс указанных температур от средних значений составлял ± 2 градуса от цикла к циклу.

По данным таблицы построена диаграмма состояния декагидрат сульфата натрия — пентагидрат тиосульфата натрия (рис. 1, а). Эта диаграмма соответствует диаграмме состояния эвтектического типа. Эвтектика $\mathcal{E}_3$ приходится на состав 40 % вес. CH-10—60 % TCH-5 при эвтектической температуре -15°C . На этой диаграмме показаны области метастабильного состояния растворов. Ви-

дно, что по мере приближения к эвтектическому составу $\mathcal{E}_3$ предкристаллизационные переохлаждения уменьшаются как для CH-10 в доэвтектической, так и для TCH-5 в заэвтектической областях.

Схематические термограммы нагревания и охлаждения CH-10 (I), CH-10 + 25 % вес. TCH-5 (III), эвтектики CH-10 + 60 % вес. TCH-5 (IX), CH-10 + 80 % вес. TCH-5 (XII) и TCH-5 (XIV) показаны на рис. 1, б.

На рис. 2 сведены воедино в тройную диаграмму три двойные диаграммы: система CH-10 — TCH-5 (данная работа), а также полученные нами ранее системы вода—CH-10 и вода—TCH-5 [8, 9]. Построенная тройная диаграмма состояния вода—CH-10—TCH-5 в развернутом виде характеризует метастабильное состояние этой системы, а также области синтеза либо индивидуальных кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, либо их смесей из переохлажденного состояния.

Тройная диаграмма состояния вода—CH-10—TCH-5 представлена в собранном виде (рис. 3, а). По ней можно определить поверхность ликвидуса $A\mathcal{E}_2B\mathcal{E}_3C\mathcal{E}_1A$, области синтеза кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и тенденцию сближения эвтектик $\mathcal{E}_1$, $\mathcal{E}_2$, $\mathcal{E}_3$ (пунктирные линии) к тройной эвтектике $\mathcal{E}$, в зависимости от температуры.

По изотермическим и политермическим разрезам можно в достаточно наглядной форме представить динамику изменения составов и температур для синтеза не только отдельных кристаллогидратов CH-10 и TCH-5, но и их смесей. В качестве примера рядом с тройной диаграммой дан (рис. 3, б) концентрационный треугольник с проекция-

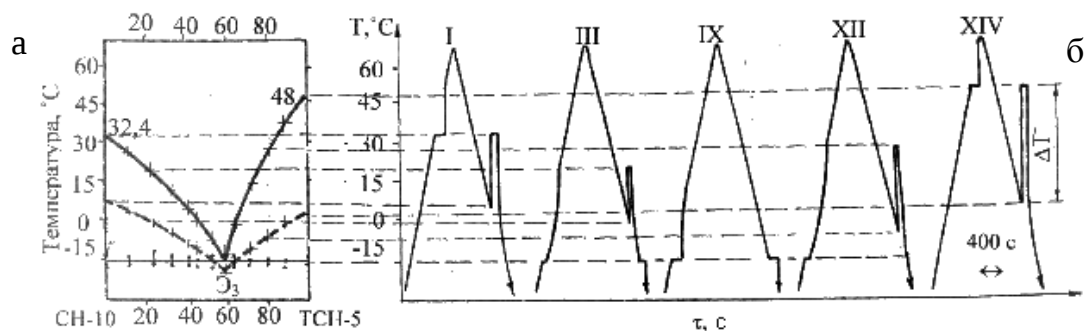


Рис. 1. Диаграмма состояния CH-10—TCH-5 с переохлаждениями (а) и схематические термограммы (б) нагревания и охлаждения составов I, III, IX, XII и XIV.

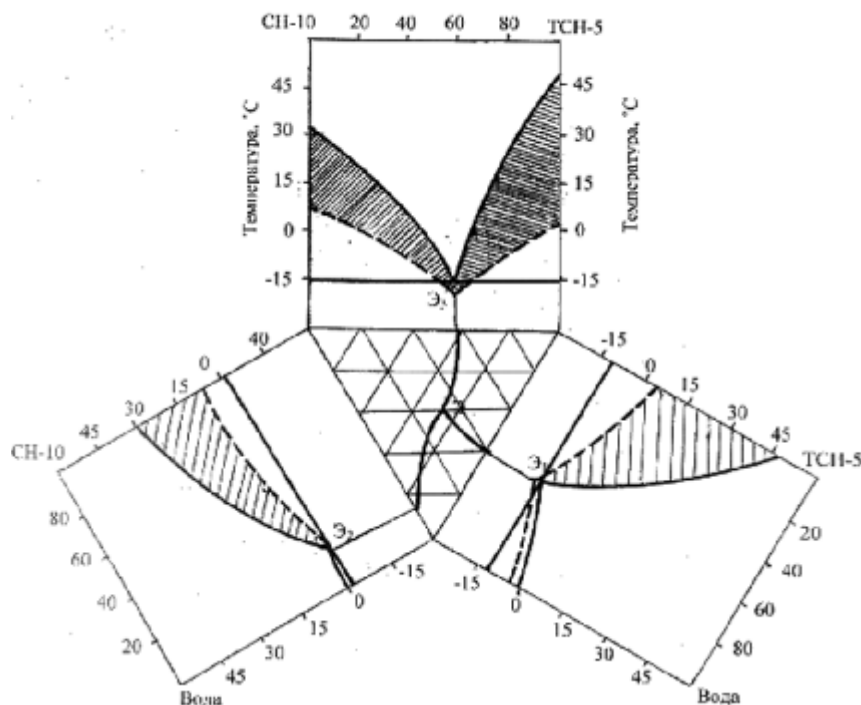


Рис. 2. Развернутая диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с указанием метастабильных областей синтеза соответствующих кристаллогидратов (заштрихованные области).

ми изотермических разрезов при температурах 17.5 °C (кривая 1), 40 °C (кривые 2 и 2') и условной температуре $T_{\text{Э}}$ тройной эвтектики (кривые 3). Координаты начальных (a_1, a_2, c) и конечных (b_1, b_2, d) точек линий растворимости 1, 2 и 2' вычисляли по собранной диаграмме (рис. 3, а). Координаты эвтектик $\text{Э}_1, \text{Э}_2$ взяты из работ [8, 9], а точка Э_3 определена выше. Эти точки имеют следующие примерные координаты: точке a_1 при 40 °C соответствует состав 12 % СН-10 + 88 % ТСН-5; точке b_1 — 40 °C и 17 % H_2O + 83 % ТСН-5; точке a_2 — 17.5 °C и 30 % СН-10 + 70 % ТСН-5; точке b_2 — 17.5 °C и 38 % H_2O + 62 % ТСН-5; точке c — 17.5 °C и 22 % ТСН-5 + 78 % СН-10; точке d — 17.5 °C и 40 % H_2O + 60 % СН-10; точке Э_1 — -12 °C и 40 % H_2O + 60 % ТСН-5; точке Э_2 — -5 °C и 80 % H_2O + 20 % СН-10; точке Э_3 — -15 °C и 40 % H_2O + 60 % ТСН-5; ориентировочный состав тройной эвтектики Э : 38 % H_2O + 28 % СН-10 + 34 % ТСН-5.

Температура 40 °C лежит ниже температуры плавления ТСН-5 ($T_{\text{Л}}=48.5$ °C), но выше $T_{\text{Л}}$ для СН-10 (32.4 °C). Поэтому изотерма 1 на рис. 3 характеризует линию растворимости ТСН-5 в воде

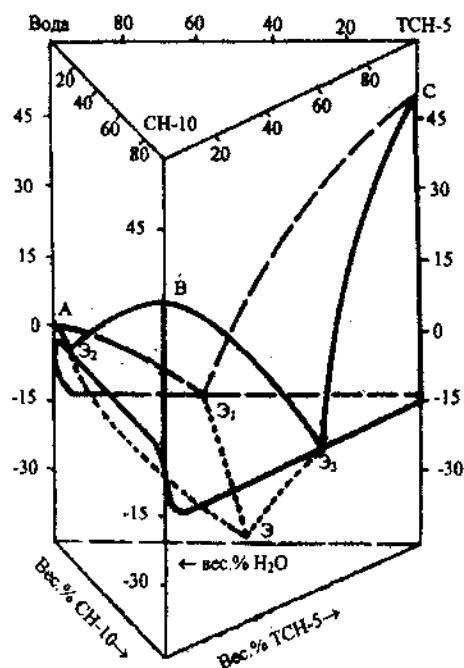
при 40 °C. Выше линии 1 раствор с кристаллами ТСН-5, а ниже ее до линии 2 синтезируются кристаллы ТСН-5 и СН-10 в водном растворе обеих солей. В случае областей ниже границ растворимости кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кривые 2 и 2') синтезируются оба кристаллогидрата, поскольку эти изотермы лежат ниже температуры плавления СН-10 (32.4 °C). Пользуясь известными правилами рычага и фаз Гиббса, в любой области тройной системы можно рассчитать концентрацию компонентов, фаз и число степеней свободы. Например, фигуративная точка М расположена между линиями растворимости 2 и 2', она соответствует 17 % H_2O + 31 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 52 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и характеризует трехфазное состояние раствор—кристаллогидрат СН-10—кристаллогидрат ТСН-5. Число степеней свободы $i=3-1+$

$+1=3$ для точки М, а для точек N_1 и N_2 $i=3-2+1=2$. Ниже эвтектической поверхности, ограниченной эвтектическими линиями $\text{Э}_1 \rightarrow \text{Э}, \text{Э}_2 \rightarrow \text{Э}, \text{Э}_3 \rightarrow \text{Э}$, наряду с кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизовывается также и лед.

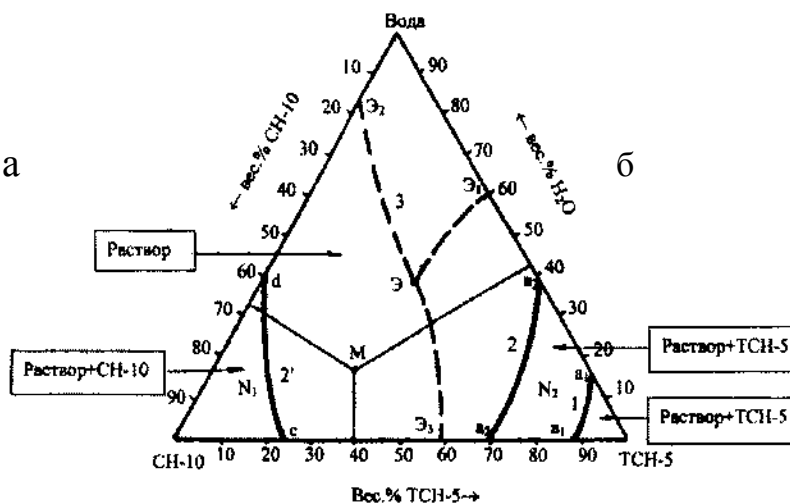
Сравним концентрационный треугольник вода плюс кристаллогидраты (рис. 3, б) с построенным нами концентрационным треугольником в системе вода—безводная соль Na_2SO_4 —безводная соль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 4) по общепринятой схеме [11] с изотермической проекцией, например при 17.5 °C.

Видно, что значительную площадь треугольника занимают составы, включающие в себя безводные соли Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Последняя диаграмма подходит для выявления условий синтеза безводных солей, но для кристаллогидратов представляется более удобной схема, которая приведена на рис. 3, б.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в работе впервые методом термического циклического анализа (ЦТА) построена диаграмма состояния между двумя кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что данная диаграмма является ди-



а



б

Рис. 3. Диаграмма состояния (а) тройной системы: вода—кристаллогидрат CH-10—кристаллогидрат TCH-5 и концентрационный треугольник (б) с изотермическими проекциями при температуре 40 (1), 17,5 °C (a_2, b_2, c_d) и при эвтектической температуре T_3 .

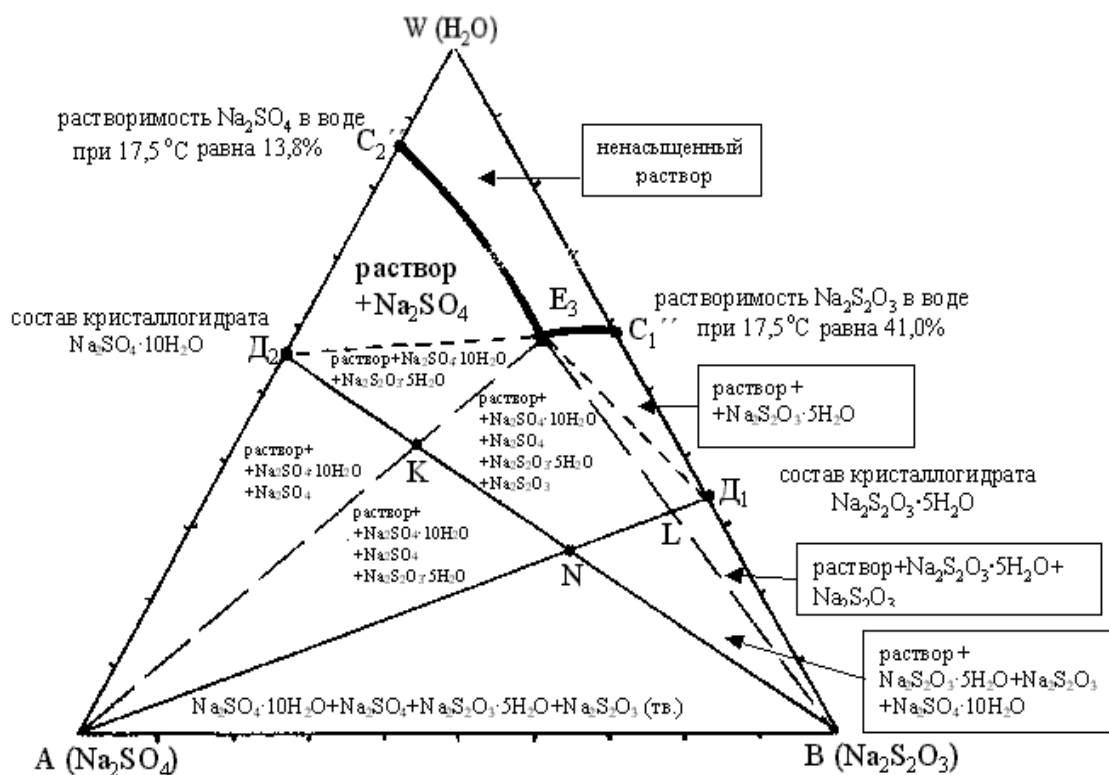


Рис. 4. Концентрационный треугольник системы вода—сульфат натрия—тиосульфат натрия с проекциями изолиний при температуре 17,5 °C.

аграммой состояния эвтектического типа с эвтектическим составом CH-10 + 60 % вес. TCH-5 при

температуре $T_3 = -15$ °C. На этой диаграмме показаны предкристаллизационные переохлажде-

ния, которые уменьшаются по мере приближения к эвтектике. Пользуясь известными диаграммами состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также полученной диаграммой состояния $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена тройная диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и показаны метастабильные области в этой системе.

РЕЗЮМЕ. Методами термоциклівання побудовано діаграму стану системи $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з метастабільними областями, а на основі раніше досліджених систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — діаграму потрійної системи $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. By the methods of thermocycling the condition diagram of $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with metastable areas constructed. Based at early studied systems $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ diagram of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ constructed.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

1. Sun Xinquan, Gong Yuqin, Xu Baoqing. // Hanhzhou Univ. Natur. Sci. -1990. -17, № 2. -P. 195—200.
2. Li Gyong, Li Dong Gu, Li Sung Hwan // Chem. and Chem. Eng. -1990. -№ 3. -P. 21—24.
3. Hans Pierre. // C. r. Acad. Sci. -1973. -277, № 19. -B 533—B 535.
4. Заявка 646083, Япония, МКИ. C09K 5/06. -Заявл. 29.06.87., опубл. 10.01.89.
5. Kimura Hiroshi. // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -P. 251—253.
6. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.1986.
7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83., № 504601.
8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. - № 4. -С. 1—5.
9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
10. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. - Л.: Химия, 1972.
11. Виктор М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. -Л.: Химия, 1972.

Поступила 25.09.2009

УДК 541.127:542.943

С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ В ОЦТОВОМУ АНГІДРИДІ

Вивчено рідкофазне окиснення толуолу озоном в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що озон реагує з толуолом переважно по ароматичному кільцю з утворенням олігомерних пероксидів (92.0 %). Серед продуктів окиснення по метильній групі ідентифіковано бензилацетат (4.5 %), бензилідендіацетат (2.2 %), бензальдегід ($<10^{-4}$ моль/л). В умовах вичерпного окиснення толуолу з'являється бензойна кислота. Виявлено ланцюговий механізм розкладу озону. Визначено ефективну константу швидкості реакції озону з толуолом.

Відомо [1], що окиснення толуолу озоном по бічному ланцюгу в оцтовій кислоті перебігає з утворенням бензойної кислоти (16.9 %). Виділити в цих умовах як кінцеві продукти окиснення толуолу по метильній групі — бензиловий спирт і бензальдегід — неможливо через їх високу реакційну здатність. На наш погляд, це можливе лише за умов, коли проміжні продукти — бензиловий спирт і бензальдегід — в момент появи в оксидаті створюють стійкі до дії озону сполуки, наприклад, ацильовані похідні.

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення толуолу озоноповітряною сумішшю в оцтовому ангідриді — сильному ацилюючому агенті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Кінетику окиснення толуолу в оцтовому ангідриді досліджували в реакторі типу "каталітична качка". Змішування газової і рідкої фаз у реакторі досягали за рахунок струшування його зі швидкістю 8 c^{-1} , що дозволяло працювати в кінетичній області. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концент-

© С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян, 2010

рацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора, яку реєстрували автоматично з використанням спектрофотометричного методу в області поглинання 254—290 нм. Для вимірювання застосовували спектрофотометр, обладнаний протоочною кюветою довжиною 0.07 м, у блоці з потенціометром. Чутливість за озоном досягала $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Ідентифікацію продуктів окиснення толуолу і визначення їх вмісту в розчині здійснювали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-йонізаційним детектором. Аналіз проводили на колонці довжиною 3 м, заповненою носієм Інертон N-AW з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5 % від маси носія. Температура у термостаті регулювалась по програмі 100—200 °C за 10 хв. Швидкість газу-носія (азот) — 1.8; водню — 1.8; повітря — 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбензол. Бензойну кислоту аналізували у вигляді метилового ефіру [2]. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з толуолом і продуктами його окиснення розраховували за методикою, наведеною в роботі [3]. Толуол, бензальдегід, бензиловий спирт і оцтовий ангідрид марки х.ч. використовували без додаткової очистки. Бензилацетат і бензилідендіацетат одержували ацилюванням бензилового спирту і бензальдегіду.

При температурі 5 °C молекулярний кисень окиснює толуол надзвичайно повільно — після 10 год обробки розчину толуолу молекулярним киснем концентрація його зменшується лише на 5 %, продукти окиснення в системі не виявляються. Проте в умовах дослідів толуол швидко окиснюється озonoповітряною сумішшю: при 5 °C переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (92.0 %) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення по метильній групі, склад яких змінюється відповідно до умов реакції. В системі толуол—оцтовий ангідрид—озон метильна група переважно перетворюється у бензойну кислоту (6.3 %), на ранніх стадіях окиснення спостерігається поява бензилового спирту, бензальдегіду та їх ацильованих похідних — бензилацетату і бензилідендіацетату, сумарна кількість яких не перевищує 10^{-4} моль/л. Характерно, що при проведенні процесу в оцтовій кислоті селективність окиснення по метильній групі значно вища і досягає 16.9 % [1]. У присутності каталітичних доба-

вок сульфатної кислоти у системі накопичується бензилацетат (4.5 %), бензилідендіацетат (2.2 %) і бензальдегід з концентрацією $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1). Інших продуктів окиснення по метильній групі в цих умовах не спостерігається.

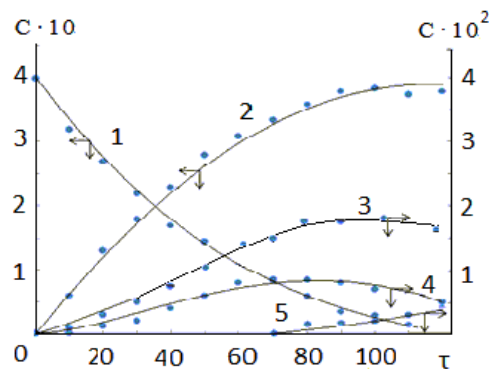
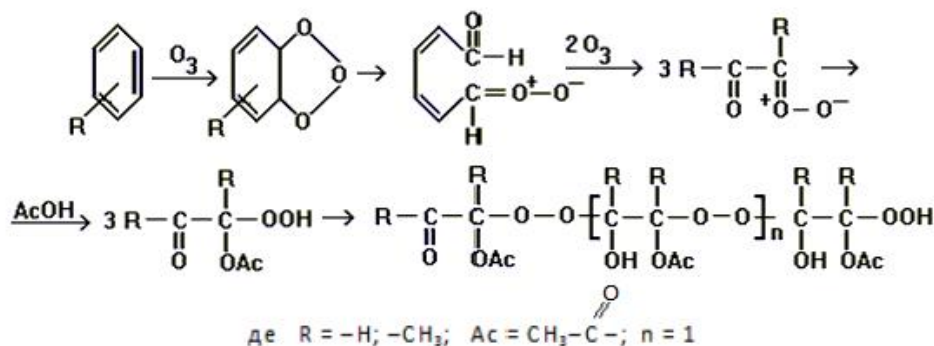


Рис. 1. Кінетика окиснення толуолу в оцтовому ангідриді при температурі 5 °C: $[ArCH_3]_0 = 0.4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л/с. Змінення концентрації: толуолу (1), пероксидів (2), бензилацетату (3), бензилідендіацетату (4), бензойної кислоти (5). Тут і на рис. 2 C — концентрація толуолу і продуктів його перетворення, моль/л; τ — час процесу, хв.

Щодо пероксидів, утворених у системі, необхідно зауважити їх досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високою швидкістю з виходом на витрачений толуол 92.0 %. В той же час відомо, що перокси, утворені при окисненні толуолу по метильній групі, легко підлягають подальшому окисненню [5] і тому їх стаціонарна концентрація у розчині не перевищує 10^{-6} — 10^{-4} моль/л.

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом (залишковий тиск дорівнює приблизно 5 мм. рт.ст.), перокси являють собою в'язку рідину світло-жовтого кольору, яка добре розчиняється в оцтовій кислоті та її ангідриді. Перелічені факти, а також стехіометричний коефіцієнт реакції $\Delta[O_3]/\Delta[ArCH_3] = 3$ можуть свідчити про те, що визначені перокси являють собою олігомери лінійної будови. Відповідно до робіт [3, 4], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою, наведеною нижче.

На користь існування олігомерів лінійної будови свідчить їх реакція з KI, що перебігає у дві стадії: перша — швидка, на протязі якої виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі; і друга — повільна, з ви-



Т а б л и ц я 1

Вплив тривалості витримки (τ) суміші розчинів пероксидів, що аналізуються, з КІ на результати аналізу ($[ROOH]_0 = 0.376$ моль/л)

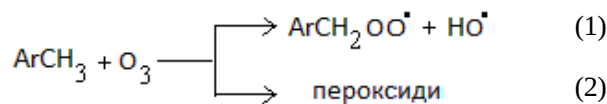
τ , год	$C_{\text{перокс'}}$ моль/л	τ , год	$C_{\text{перокс'}}$ моль/л
0.3	0.04	12.0	0.25
0.6	0.09	16.0	0.30
1.0	0.12	20.0	0.35
4.0	0.16	24.0	0.37
8.0	0.21	26.0	0.37

діленням ще двох молей йоду.

Відповідно до роботи [5], з КІ активно реагують гідропероксидні групи (~ 1 год), значно повільніше відновлюються діалкілперокси (~ 20 год) (табл. 1).

Отримані перокси при кімнатній температурі досить стійкі, термічний розклад їх стає помітним лише при температурах вище 20°C (рис. 2). З підвищенням температури швидкість термічної деструкції зростає, в системі з'являються аліфатичні спирти, альдегіди та кислоти [3].

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення толуолу озonom за двома напрямками:



При цьому переважаючим є напрямок (2).

Реакція озону з толуолом при температурах до 20°C бімолекулярна і у всіх випадках має перший порядок за реагентами (рис. 3):

$$\Gamma_{\text{еф}} = k_{\text{еф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0. \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт по озону не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 3 (табл. 2).

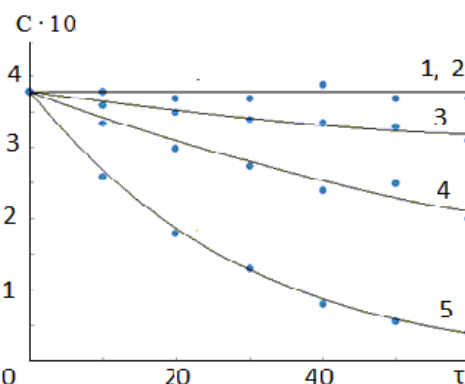


Рис. 2. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів толуолу при 5 (1); 20 (2); 30 (3); 50 (4) і 70°C (5).

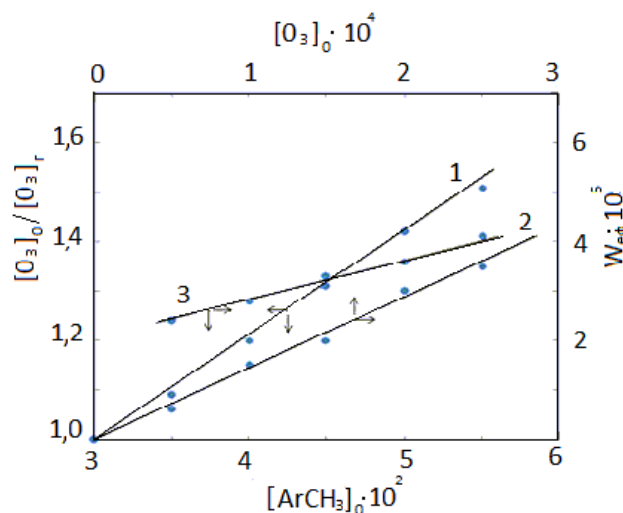
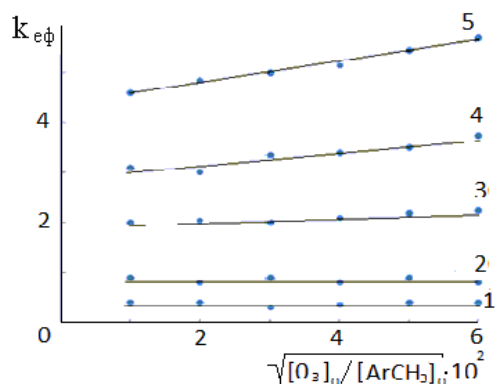


Рис. 3. Залежність $[O_3]_0/[O_3]_r - [ArCH_3]_0$ (1) і початкової швидкості окиснення толуолу ($\Gamma_{\text{еф}}$) від концентрації озону (2) ($[ArCH_3]_0 = 0.04$ моль/л) і толуолу (3) ($[O_3]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Т а б л и ц я 2

Залежність стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин

$t, ^\circ\text{C}$	$([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5} \cdot 10^2$	$n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$
5	0.5	2.95
	1.8	3.00
	2.7	3.00
	3.6	3.05
20	0.5	3.00
	1.8	3.05
	2.7	2.95
	3.6	3.00
40	0.4	3.7
	1.0	4.4
	1.5	5.2
	2.3	6.5

Рис. 4. Залежність $k_{\text{эф}}$ від концентрації реагентів при 5 (1); 20 (2); 40 (3); 50 (4); 60 °C (5).

При температурах вище 20 °C бімолекулярність процесу порушується, ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від $([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5}$. Відповідно до даних рис. 4

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5}, \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{эф}} = k'[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0 + k''[\text{ArCH}_3]_0^{0.5}[\text{O}_3]_0^{1.5}, \quad (5)$$

де k' і k'' — експериментальні параметри, залежні від температури: $k' = 1.8 \cdot 10^6 \exp(-35000/RT)$; $k'' = 4.1 \cdot 10^{11} \exp(65600/RT)$.

Складові виразу (4) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим йонно-

радикальним (реакції (1) і (2))

$$\Gamma'_{\text{O}_3} = k'[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0 \quad (6)$$

і ланцюговим радикальним механізмом [6]:

$$\Gamma''_{\text{O}_3} = k''[\text{ArCH}_3]_0^{0.5}[\text{O}_3]_0^{1.5}. \quad (7)$$

Вираз (7) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюга і стадії його квадратичного обриву [6] ($\Gamma'_{\text{O}_3} = k'' \cdot [\text{O}_3]_0 W_i^{0.5}$, де $W_i \sim [\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0$ — швидкість ініціювання процесу). На наявність ланцюгового механізму при температурі вище 20 °C також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин (табл. 2).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону толуол окиснюється неланцюговим шляхом. Про це свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення толуолу є $\Gamma_{\text{ArCH}_3} = k_{\text{ArCH}_3}[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0$; константа швидкості окиснення толуолу у вивченому температурному інтервалі (5—50 °C) не залежить від концентрації реагентів (при 30 °C і $[\text{ArCH}_3]_0 = (2.7 - 19.6) \cdot 10^{-2}$; $[\text{O}_3]_0 = (2.8 - 5.1) \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 0.6$ л/моль·с; при 50 °C і $[\text{ArCH}_3]_0 = (2.7 - 8.4) \cdot 10^{-2}$; $[\text{O}_3]_0 = (2.0 - 3.3) \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 2.01$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення толуолу вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом у реакції не з толуолом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все, з продуктами окиснення толуолу. У зв'язку з цим звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічного розкладу пероксидів (рис. 2). Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними кисневмісними сполуками-продуктами термічного розкладу олігомерних пероксидів, наприклад, аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [6].

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що в оцтовому ангідриді толуол у присутності мінеральної кислоти реагує з озоном переважно по ароматичному кільцю. Окиснення по метильній групі призупиняється на стадії утворення бензильового спирту і бензальдегіду у вигляді їх ацильованих похідних. Окиснення представляє собою йонно-радикальний процес, відповідно до якого толуол окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон

витрачається за двома механізмами: при температурі до 20 °C переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з толуолом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами окиснення пероксидів.

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление толуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что озон реагирует с толуолом преимущественно по ароматическому кольцу с образованием олигомерных пероксидов (92.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицирован бензилацетат (4.5 %), бензилидендиацетат (2.2 %), бензальдегид ($<10^{-4}$ моль/л). В условиях исчерпывающего окисления толуола появляется бензойная кислота. Выявлен цепной механизм разложения озона, определена эффективная константа скорости реакции озона с толуолом.

SUMMARY. It is studied liquid-phase oxidation of toluene by ozone in acetic anhydride in the presence of mineral acids. It is shown, that ozone reacts with toluene mainly on an aromatic ring with formation oligomeric

peroxides (92.0 %). Among oxidation products on methyl to group it is identified benzilacetate (4.5 %), benzilidenediacetate (2.2 %), benzaldehyde ($<10^{-4}$ mol/l). In the conditions of exhaustive oxidation of toluene acid is formed benzoic acid. The chain mechanism of disintegration of ozone is revealed. The constant of speed of reaction of ozone with toluene is defined effectiveness.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями. -Луганск: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2004.
2. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -Вып. I-II. -М.: Химия, 1964.
3. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: СУДУ, 2000.
4. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds. -New-York; London: Academic Press, 1982. -Vol. 2.
5. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
6. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 19.06.2009

УДК 541.1:546.273.171

А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ Mg—MgO—В ПРИ ДАВЛЕНИИ 2 ГПа

Экспериментально изучены фазовые равновесия в тройной системе Mg—MgO—В при давлении 2 ГПа с использованием методов термобарической обработки и последующей закалки, рентгеновского анализа и сканирующей микроскопии. Исследован состав кислородсодержащих фаз, образующихся в системе Mg—MgO—В в условиях высоких давлений и температур. Синтезированы материалы со значительным содержанием фазы MgB_{12} (более 50 % общего объема), изучены их механические свойства и сверхпроводящие характеристики. Материалы со значительным содержанием фазы MgB_{12} имеют высокие значения микротвердости и модуля Юнга, сопоставимые с таковыми для сапфира. Сверхпроводящие характеристики таких материалов близки к характеристикам MgB_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению системы Mg—В—О определяется, в первую очередь, сверхпроводящими свойствами диборида магния MgB_2 . Температура перехода MgB_2 в сверхпроводящее состояние составляет 39 К, что относит его к классу среднетемпературных сверхпроводников [1]. В то же время материалы на основе MgB_2 характе-

ризуются высокими значениями сверхпроводящих и механических характеристик, просты в изготовлении и могут с успехом конкурировать с высокотемпературными сверхпроводниками.

Синтез материалов на основе MgB_2 при давлении 2 ГПа позволяет увеличить плотность и повысить их физико-механические характеристики.

© А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб, 2010

Использование давления более 2 ГПа не приводит к заметному улучшению свойств материалов, но вызывает необходимость уменьшения размера образца и увеличения затрат на его изготовление. Таким образом, наибольший научно-практический интерес вызывают те процессы, которые происходят в системе Mg—B—O при давлении 2 ГПа.

В течение длительного времени считалось, что присутствие кислорода в структуре MgB_2 приводит к ухудшению сверхпроводящих характеристик, но впоследствии, например, в работах [2—4], было замечено, что некоторое количество кислорода положительно влияет на сверхпроводящие свойства MgB_2 .

Авторы работы [2] установили, что в тонких пленках MgB_2 возможно частичное замещение атомов бора атомами кислорода. Согласно результатам работы [3], замещение атомов бора атомами кислорода приводит к формированию когерентно упорядоченных включений $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$, при сохранении прежней кристаллической структуры MgB_2 и ее ориентации. Включения $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$ имеют размер 5—100 нм и выступают в качестве центров пиннинга, увеличивая плотность критического тока. В работе [4] предложен другой механизм образования включений $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$. Согласно мнению авторов [4], при высоких температурах кислород растворяется в структуре MgB_2 , а при последующем охлаждении кристаллизуется в $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$. Длительные выдержки при высоких температурах приводят к разложению $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$ на MgO и MgB_2 .

В работе [5] установлено присутствие кислорода в структуре MgB_2 , однако, в отличие от [3], не в составе включений, а непосредственно в структуре матричной фазы MgB_2 . Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, материал MgB_2 состоял из матричной фазы, которая включала в себя атомы Mg, B, O, и черных включений, которые не содержали кислорода.

Термодинамическое объяснение процессов, происходящих в системе Mg—MgO—B при давлении 2 ГПа, дано в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Экспериментальное изучение в условиях высоких давлений и температур проводили в аппаратах высокого давления АВД типа “наковальня с углублением”. Аппарат высокого давления помещали между пуансонами прессы и нагревали

путем прямого пропускания тока через пуансоны и графитовый нагреватель. Для изоляции образцов от действия внешней среды применяли контейнеры из гексагонального порошкообразного нитрида бора.

В качестве исходных материалов использовали аморфный бор чистотой 95 % с размером зерен до 1 мкм (производство компании Shtark), стружку магния 0.5—1 мм (ТУ 48109388), порошкообразные оксид магния (ч.д.а., ГОСТ 452682) и оксид бора (ос.ч., ГОСТ 021335). Порошки смешивали в планетарном активаторе, компактировали при комнатной температуре и помещали в аппарат высокого давления. Нагревание и охлаждение образцов проводили со скоростью 200 К/мин, время выдержки составляло 60 мин.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали при помощи рентгеновского дифрактометра, структуру материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Плотность критического тока (j_c) определяли с использованием модели Бина, исходя из гистерезиса петель намагничивания, которые получали с помощью вибрационного магнитометра (размер исследованных образцов составлял 1:1:2 мм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе изучали изменения фазового состава в зависимости от температуры синтеза образцов, составы которых находятся на прямых, соединяющих точки MgO —B, B_2O_3 — MgB_2 , MgO — MgB_2 , Mg—MgO, Mg—B на диаграмме состояния трехкомпонентной системы Mg—MgO—B (рис. 1).

Было установлено, что образцы, синтезированные из смеси оксида магния и бора, вступают

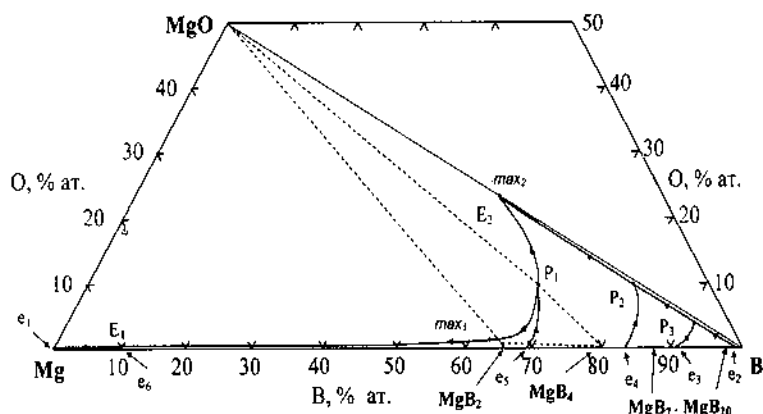


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса диаграммы плавкости системы Mg—B—MgO при 2 ГПа с элементами поверхности солидуса (пунктирные линии).

в химическую реакцию при относительно низких температурах (около 600 °С). Основными продуктами химической реакции являются трехкомпонентные кислородсодержащие соединения, состав которых был определен как MgB_4O_7 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, причем соотношение этих продуктов реакции смещается в сторону $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ при увеличении температуры синтеза и концентрации MgO в реакционной смеси. Образование MgB_4O_7 наблюдается только в образцах с высоким содержанием бора (больше 75 % в реакционной смеси). Кроме кислородсодержащих фаз MgB_4O_7 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и непрореагировавшего оксида магния, в этих образцах присутствует фаза MgB_{12} и незначительное количество MgB_2 . Фаза MgB_{12} образуется при температурах выше 600 °С, тогда как кислородсодержащее соединение MgB_4O_7 — при температурах выше 1000 °С.

Для образцов, приготовленных из оксида бора и стехиометрической смеси Mg и B (1:2) в разном соотношении, наблюдаются те же закономерности образования кислородсодержащих соединений. Ни в одном образце не замечено присутствия непрореагировавшего оксида бора, что свидетельствует о его высокой химической активности при относительно низких температурах.

Таким образом, в системе реализуется определенная последовательность химических превращений: $\text{MgB}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Смеси, приготовленные из оксида магния и стехиометрической смеси Mg и B (1:2), не вступают во взаимодействие при температурах ниже 1200 °С. То же самое наблюдается при нагревании смеси оксида магния и порошкообразного магния. Было обнаружено значительное расхождение рассчитанных значений температуры эвтектики в системе Mg — MgO и экспериментально установленной температуры получения компактных образцов, пропитанных эвтектическим расплавом. Растворимость кислорода в магнии незначительна, следовательно, температура эвтектической точки должна соответствовать температуре плавления магния, то есть 870 °С при 2 ГПа. В то же время экспериментально установленная температура образования расплава составляет 1300 °С.

Эти расхождения могут быть объяснены тем, что частички порошка магния, использованного для приготовления образцов, покрыты окисной пленкой MgO , которая разрушается при температурах около 1250 °С. Фаза MgO наблюдается во всех образцах, что свидетельствует об относитель-

льной инертности оксида магния при температурах до 1200 °С.

В образцах, синтезированных из магния и бора, взятых в различном соотношении (от 1:2 до 1:20 магния и бора), было обнаружено присутствие фаз MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 , MgB_{12} и MgB_{17} . Для образцов, синтезированных из магния и бора, взятых в соотношении, близком к стехиометрии MgB_2 , характерно присутствие двух фаз — так называемой матричной фазы, состоящей из атомов Mg , B , O и включений со стехиометрией, близкой к MgB_{12} . Замечена позитивная зависимость плотности критического тока от концентрации таких включений.

Исследования закономерностей синтеза материалов на основе MgB_2 в диапазоне температур 700—1000 °С показали, что с увеличением температуры синтеза количество включений MgB_{12} уменьшается. Оптимальной температурой синтеза сверхпроводящих материалов является 800 °С. Как правило, такие образцы имеют некоторое количество свободного магния и характеризуются высокими значениями поля необратимости. Наибольшие значения поля наблюдаются в интервале 10—35 К. Концентрация примесей MgO в таких материалах относительно невелика и не зависит от температуры синтеза.

Материалы, синтезированные из магния и бора в соотношении 1:12 при 1000 °С, содержат более 50 % фазы MgB_{12} (рис. 2). Материал обладает сверхпроводящими свойствами, что может быть объяснено как присутствием некоторого количества MgB_2 , так и сверхпроводящими свойствами самой фазы MgB_{12} . Кроме основных фаз, в материале присутствует значительное количество MgO , включения которого в результате агломерации занимают относительно большой объем (рис. 3).

Во всем изученном диапазоне давлений и температур MgB_{12} является метастабильным соединением — механическая смесь MgB_7 и MgB_{20} обладает меньшей свободной энергией Гиббса [7]. Тем не менее при давлении 2 ГПа и температурах 700—1000 °С MgB_{12} образуется в значительных количествах, что может быть объяснено останковкой системы в локальном минимуме свободной энергии по пути к глобальному минимуму.

Механические свойства MgB_{12} значительно отличаются от MgB_2 . Например, нанотвердость при нагрузке 50 мН для MgB_{12} составляет 32.4 ГПа, тогда как для MgB_2 — 17.4 ГПа, а для монокристалла сапфира — 27.3 ГПа. Микротвердость при

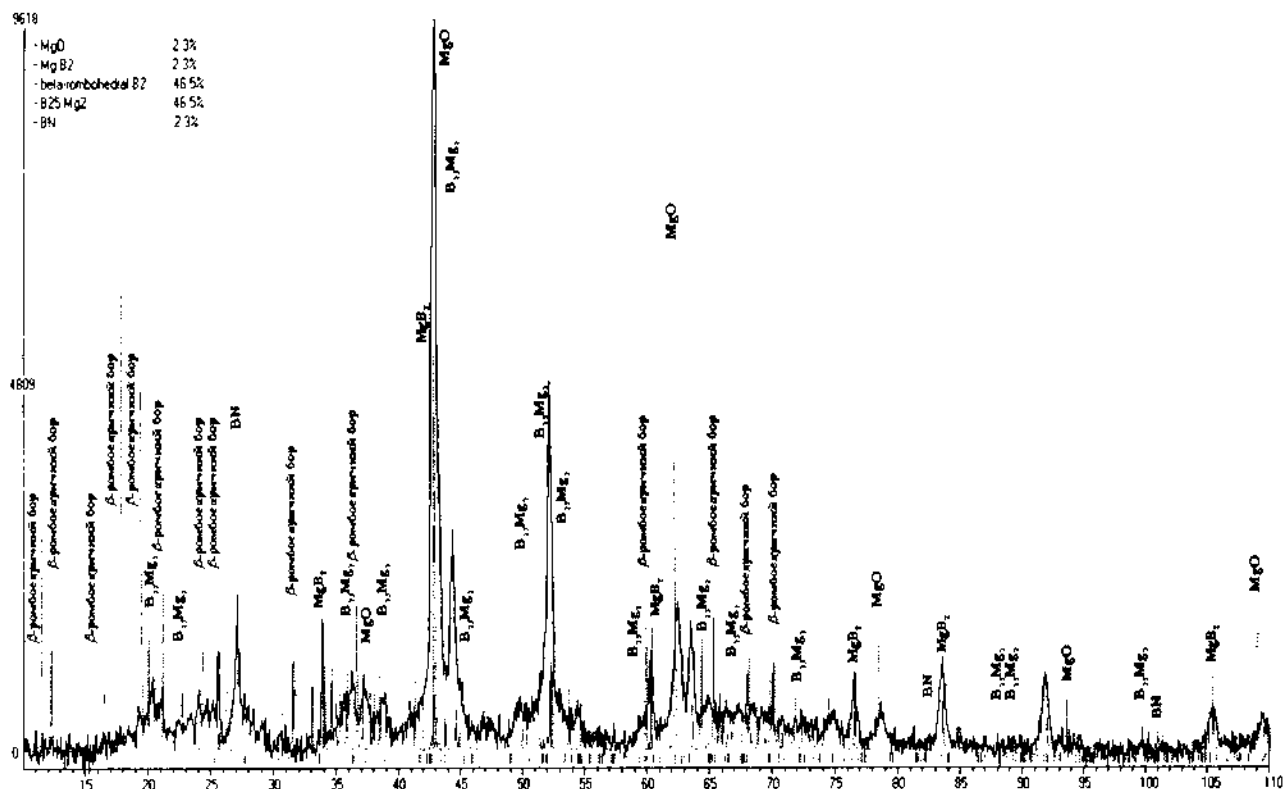


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца, синтезированного из смеси магния и бора (мольное соотношение 1:12) под давлением 2 ГПа при температуре 1200 °С в течение 1 ч.

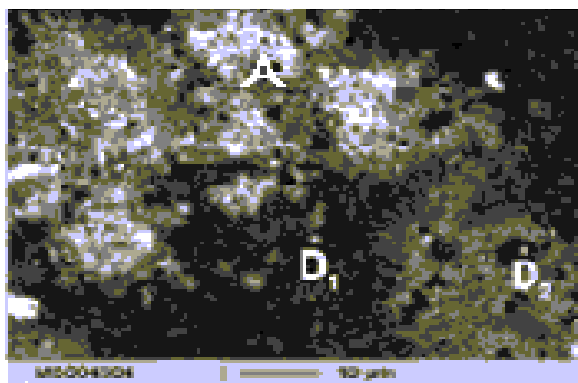


Рис. 3. Структура образца, синтезированного из смеси магния и бора (мольное соотношение 1:12) под давлением 4 ГПа при температуре 1000 °С в течение 1 ч, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Химический состав областей: А — в основном оксид магния; D₁ — 85 % В, 13 % Mg, 1.5 % O; D₂ — 86 % В, 13 % Mg, 1.5 % O.

нагрузке 4.9 Н для MgB_{12} составляет 32 ГПа, тогда как для MgB_2 — 16.9 ГПа, а для монокристал-

ла сапфира — 25.1 ГПа. Модуль Юнга для MgB_{12} равен 38514, тогда как для сапфира — 41622.

ВЫВОДЫ. Существуют стабильные твердые растворы кислорода в кристаллическом MgB_2 . Величина предельной растворимости достигает 7 % при температуре 1200 °С. Несмотря на термодинамическую метастабильность борид MgB_{12} может быть синтезирован в результате взаимодействия магния и бора при давлении 2 ГПа. Наноразмерные включения высших боридов и оксидов с большой степенью вероятности могут быть центрами пиннинга, способствуя повышению плотности критического тока сверхпроводящего материала на основе MgB_2 .

РЕЗЮМЕ. Експериментально вивчено фазові рівноваги у потрійній системі Mg—MgO—B при тиску 2 ГПа з використанням методів термобаричної обробки і подальшого загартування, рентгенівського аналізу і скануючої мікроскопії. Досліджено склад кисневмісних фаз, що утворюються в системі Mg—MgO—B за умов високих тисків і температур. Синтезовано матеріали із значним вмістом фази MgB_2 (більш ніж 50 % загаль-

ного об'єму), вивчено їх механічні властивості і надпровідні характеристики. Матеріали із значним вмістом фази MgB_{12} мають високі значення мікротвердості та модуля Юнга, співвідносні з характеристиками сапфіру. Надпровідні характеристики таких матеріалів близькі до характеристик MgB_2 .

SUMMARY. The experimental research of the phase equilibria in triple system Mg—MgO—B under the pressure of 2 GPa was performed by using the methods of thermobarical processing and posterior hardening, X-ray analysis and scanning microscopy. The composition of oxygen based phases produced in the system Mg—MgO—B under high pressure and temperature has been investigated. The materials with significant maintenance of MgB_{12} phase (more than 50 % from total volume) were synthesized; their mechanical properties and superconductive characteristics were studied. The materials with significant maintenance of MgB_{12} are characterized by high value of microhardness

and of Young's modulus, which could be compared with the sapphire characteristics. Super-conductive characteristics of these materials are comparable with MgB_2 characteristics.

1. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al. // *Nature*. -2001. -№ 6824. -P. 63—64.
2. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H. et al. // *Ibid.* -2001. -**411**. -P. 558.
3. Klie R.F., Idrobo J.C., Browning N.D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -**80**, № 21. -P. 3970—3972.
4. Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T. et al. // *J. Appl. Phys.* -2003. -**93**. -P. 6208—6215.
5. Prikhna T.A., Gawalek W., Savchuk Ya.M. et al. // *Physica C*. -2004. -**402**. -P. 223—233.
6. Туркевич В.З., Козырев А.В. // *Сверхтвердые материалы*. -2009. -№ 2. -С. 12—16.
7. Turkevich V.Z., Prikhna T.A., Kozyrev A.V. // *High Pressure Res.* -2009. -**29**, № 1. -P. 87—92.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля
НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.2009

УДК 544.654.2:542.9:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Определены кинетические параметры — токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса электрона, равновесная энергия активации W_o и энергия активации диффузии W_d электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Оценена величина энергии активации перехода W_f . Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

ВВЕДЕНИЕ. Электрохимические процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, которые происходят на границе раздела фаз электрод—электролит и сопровождаются переносом заряда через эту границу.

Особенность электрохимических процессов состоит в том, что, в отличие от химических реакций, они не могут протекать самопроизвольно, а только при смещении равновесного (стационарного) потенциала электрода в катодную или анодную область. Работу, которую необходимо затратить для того, чтобы электродный процесс протекал в определенном направлении, принято называть перенапряжением реакции ΔE .

Энергия активации электрохимического процесса W пропорциональна общему перенапряжению ΔE соответствующей электрохимической реакции и определяется разностью энергий исходного и конечного состояний исследуемой системы. Энергия активации W является фундаментальной кинетической характеристикой электродного процесса и характеризует его лимитирующую стадию или процесс в целом. Изучение энергии активации стадийного электрохимического процесса, определение независимыми методами энергий активации отдельных его стадий и их соотношения представляет значительный научный интерес, поскольку позволяет не только характеризовать (выявить) лимитирующую стадию процесса, но и с научной обоснованностью подходить к управлению его кинетикой и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Фактическую W_f и равновесную W_o энергии активации стадийных электрохимических процессов определяют темпе-

ратурно-кинетическим методом из зависимости кинетических параметров электродного процесса, то есть константы скорости реакции или токов обмена, от температуры, полученной при постоянном перенапряжении или потенциале электрода, используя уравнение Аррениуса [1].

Скорость катодного процесса, контролируемого диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, при избытке индифферентного вещества и постоянной концентрации деполяризатора описывается уравнением:

$$j_k = K \cdot \exp\left(-\frac{W_f}{RT}\right), \quad (1)$$

где W_f — фактическая энергия активации электродного процесса; K — константа скорости электродной реакции; остальные обозначения общепринятые.

Поскольку энергия активации W_f электродного процесса связана с перенапряжением ΔE соотношением Бренстеда [2]:

$$W_f = W_o - \alpha z F \Delta E, \quad (2)$$

то уравнение (1) преобразуется в следующее выражение:

$$j_k = K \cdot \exp\left(-\frac{W_o - \alpha z F \Delta E}{RT}\right). \quad (3)$$

В этих уравнениях W_o — начальная энергия активации электрохимического процесса, то есть энергия активации в равновесном состоянии при перенапряжении, равном нулю ($\Delta E=0$).

Анализ уравнения (3) показывает, что при перенапряжении, равном нулю ($\Delta E=0$), скорость электродного процесса равна току обмена ($j_k = j_a =$

$= j_0$), а фактическая энергия активации W_f электродного процесса соответствует равновесной энергии активации W_0 . Следовательно, согласно уравнению (3), экстраполяция тафелевских участков стационарных E, j -кривых, полученных при постоянной концентрации деполяризатора и различных температурах, в координатах $\ln j_k - \Delta E$ на нулевое перенапряжение ($\Delta E = 0$) позволяет определить ток обмена j_0 и, следовательно, равновесную энергию активации процесса W_0 по следующему уравнению:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial (1/T)} = - \frac{W_0}{R}. \quad (4)$$

При перенапряжении $\Delta E > 0$, как следует из уравнений (1)–(3), экспериментально можно определить лишь фактическую энергию активации W_f электродного процесса. Необходимо подчеркнуть, что определение равновесной энергии активации W_0 по уравнению (4) возможно в том случае, если константа адсорбционного равновесия, константа скорости реакции и коэффициент переноса α не зависят от температуры и перенапряжения ΔE . В противном случае интерпретация полученных экспериментальных результатов становится неоднозначной.

При отсутствии в исследуемом электролите избытка индифферентного вещества скорость электродного процесса сильно зависит не только от перенапряжения, концентрации деполяризатора и температуры электролита, но и присутствия в нем веществ, способных адсорбироваться на электроде. Если электродный процесс осложнен адсорбцией деполяризатора, промежуточных, конечных продуктов его восстановления или других веществ, присутствующих в объеме электролита и прикатодном слое, то наблюдается зависимость энергии активации W_f электродного процесса как от перенапряжения ΔE , так и от степени заполнения поверхности электрода адсорбированными частицами [3], что, согласно [4], может служить одним из критериев участия адсорбированных частиц в электродном процессе. В этом случае необходимо учитывать вклад энергии активации адсорбции W_a в энергию активации электрохимического процесса W_f .

При изучении процессов гетерогенного катализа широко используется представление об аддитивном характере энергии активации химического процесса [5], то есть энергия активации химического процесса рассматривается при этом как

сумма энергий активации отдельных его стадий.

Исходя из данной концепции, авторы работы [6] предположили, что измеряемая по уравнению Аррениуса [1] энергия активации W_f стадийных электрохимических процессов является величиной аддитивной, то есть равна сумме энергий активации лимитирующих стадий электродного процесса. В зависимости от природы лимитирующей стадии электрохимического процесса (предшествующая химическая реакция, замедленный разряд (реакция перехода), диффузия восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, скорость образования новой кристаллической фазы, адсорбция деполяризатора, промежуточных или конечных продуктов его восстановления) необходимо различать энергии активации химической реакции W_r , перехода W_t , диффузии W_d , кристаллизации W_k и адсорбции W_a .

Дальнейшее научное развитие идея об аддитивности энергии активации W_f стадийного электрохимического процесса [6] получила в работе [7]. Исходя из уравнений электрохимической кинетики, не осложненной образованием новой кристаллической фазы, адсорбционными и химическими стадиями, авторы работы [7] теоретически обосновали, что измеряемая по уравнению Аррениуса [1] энергия активации W_f стадийного электрохимического процесса является не аддитивной величиной, а сложной комбинацией нескольких составляющих — истинных энергий активации лимитирующих стадий электродного процесса, то есть необходимо учитывать их индивидуальный вклад в фактическую энергию активации W_f стадийного электродного процесса. При последовательном переносе электронов энергия активации W_f определяется энергией активации лимитирующей стадии электродного процесса.

Возможность разделения энергии активации электрохимического процесса W_0 на энергию активации реакции перехода W_t и энергию активации диффузии W_d , предшествующей реакции переноса, появилась благодаря концепции предельного перенапряжения [8], согласно которой из величины предельного перенапряжения ΔE^* независимым методом может быть определена энергия активации реакции перехода:

$$W_t = (\alpha z F \Delta E^*)_{\alpha = \text{const}}, \quad (5)$$

где ΔE^* — “предельное” перенапряжение, при котором система переходит в безактивационную об-

ласть, то есть точка, в которой сходятся поляризационные кривые в координатах $\lg j_k - \Delta E$, снятые при различных температурах.

Если электродный процесс не осложнен кинетическими эффектами в объеме электролита, нивелирован миграционный эффект, лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, то энергию активации диффузии W_d можно определить из стационарных E, j -кривых по наклону логарифма предельного диффузионного тока (или логарифма коэффициента диффузии восстанавливающихся ионов) от обратной температуры:

$$\frac{\partial \ln j_d}{\partial (1/T)} = -\frac{W_d}{R} \quad (6)$$

или из зависимости величины тока пика нестационарных E, j -кривых от обратной температуры по уравнению [6]:

$$\frac{\partial \ln (j_p T^{1/2})}{\partial (1/T)} = -\frac{W_d^*}{2R}. \quad (7)$$

Уравнение (7) по своей сути аналогично уравнению (6) и позволяет определить энергию активации диффузии W_d^* из нестационарных E, j -кривых, поскольку график функции $\ln(j_p T^{1/2}) = f(1/T)$ представляет прямолинейную зависимость, тангенс угла наклона которой равен $-W_d^*/2R$.

Появление дополнительного слагаемого в уравнении (7) обусловлено тем, что в случае стационарных E, j -кривых предельный диффузионный ток j_d обусловлен равновесной концентрацией деполяризатора, а ток пика j_p нестационарных E, j -кривых — лишь частью этой концентрации, поскольку в данном случае не все электрохимически активные ионы (ЭАК), достигшие поверхности электрода, успевают разрядиться при повышенных (нестационарных) скоростях снятия вольт-амперных кривых. Кроме того, график функции $\ln j_p = f(1/T)$ позволяет определить также значение коэффициента диффузии D деполяризатора. Необходимо подчеркнуть, что уравнение (7), как и уравнение (6), применимо для определения энергии активации диффузии W_d^* лишь в случае предельных токов, имеющих диффузионную природу.

Цель работы — определение кинетических параметров и энергии активации электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина —

иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II). Глицинатные комплексы палладия (II) хорошо исследованные, поскольку представляют не только научный [6, 9—15], но и практический [16, 17] интерес.

Иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II) по методике [18]. Идентификация синтезированных комплексов проведена методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа [18].

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II). Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: Pd(Ida)₂²⁻ — 5.11·10⁻⁴; H₂Ida — 5.11·10⁻²; NaClO₄ — 1.0; pH 3.8.

Вольт-амперные кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала 0.001—0.020 В·с⁻¹ и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона при 26, 35, 40 и 50 °С. Температура исследуемого электролита поддерживалась с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2.64 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Процессы, протекающие в объеме раствора и прикатодном слое в системе палладий (II) — иминодиацетат — вода, можно представить в виде графа (рис. 1), из которого видны равновесия, имеющие место в данной системе, возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивания прикатодного слоя. Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите, их констант ($\lg \beta_1 = 17.5$; $\lg \beta_2 = 26.8$; $\lg K_1 = 9.32$; $\lg K_2 = 11.96$; $\lg K_3 = 13.86$) [19], с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[Ida^{2-}]$ и pH раствора [18]. Получены данные об условиях образования и областях существования всего спектра иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда. Установлено, что преобладающими формами существования ионов

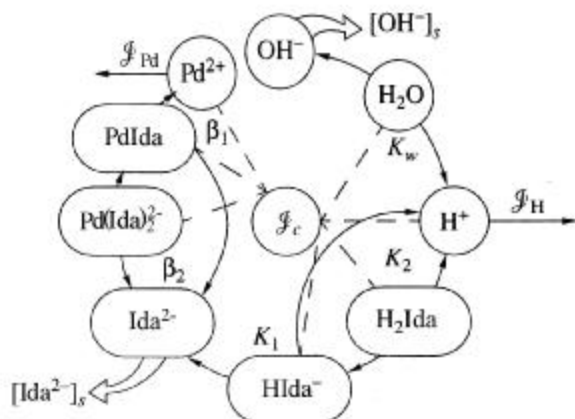


Рис. 1. Граф, иллюстрирующий процессы и равновесия, протекающие в объеме раствора и прикатодном слое при электрохимическом выделении палладия (II) из иминодиацетатного электролита.

палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 3.8 являются комплексы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ и протонированная форма лиганда HIda^- соответственно. Соотношение концентраций $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}]/[\text{HIda}^-]$ внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, что согласуется с данными работы [20].

Кинетика электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем и палладиевом электродах в электролитах, содержащих избыток свободного лиганда, в интервале pH 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов (NaClO_4 , NaF) в атмосфере аргона исследована в работах [18, 20]. Установлено, что предельный ток восстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде имеет диффузионную природу. Потенциал полуволны не зависит от pH раствора и равновесной концентрации свободного лиганда. Бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II) восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции. Анионы фонового электролита замедляют восстановление комплексов $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ [20], поскольку адсорбируются в области изучаемых положительных зарядов ртутного электрода ($E_{\text{н.з.}} = 0.090$ В относительно н.к.э.).

На стационарных E, j -кривых восстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), снятых на палладиевом электроде в электролитах,

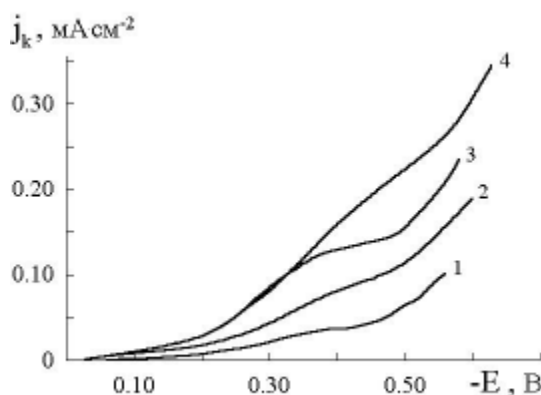


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые в иминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; NaClO_4 — 1.0, при pH 3.8, температуре 26 °С и скорости развертки потенциала, В·с⁻¹: 0.001 (1); 0.005 (2); 0.010 (3); 0.020 (4).

содержащих избыток свободного лиганда, при pH 3.8 в атмосфере аргона наблюдается одна ступень предельного тока (рис. 2). Величина предельного тока прямо пропорциональна концентрации бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II). Повышение pH иминодиацетатного электролита до 8.1 приводит к совместному разряду ионов металла и водорода и к исчезновению предельного катодного тока восстановления палладия (II).

Анализ нестационарных E, j -кривых (рис. 2) в координатах $j_p - v^{1/2}$ [21], где j_p — ток пика, А·см⁻²; v — скорость развертки потенциала, В·с⁻¹, позволил установить, что предельный ток восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, имеет диффузионную природу. Значение коэффициента диффузии восстанавливаемых на палладиевом электроде бис-иминодиацетатных комплексов $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$, вычисленное из тангенса угла наклона прямой $j_p = f(v^{1/2})$ по уравнению [21], составляет $3.45 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹.

Значения кинетических параметров (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита вычисляли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j - j_d)/(j_d - j)]$, то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса. Среднее значение наклона b_k прямолинейных $\Delta E, \lg[(j - j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей составляет 0.177 ± 0.009 В. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' равен 0.35 ± 0.03 . Плотность тока

обмена незначительно увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора [18].

Значения коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов [22], увеличиваются прямо пропорционально температуре исследуемого раствора и составляют $(0.69\text{—}1.26) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-3}$ дм [23].

Среднее координационное число комплексных ионов $\text{Pd}(\text{Ida})_n^{2-2n}$, преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 3.8, согласно данным [18], равно 2. В реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита принимают участие комплексы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$, преобладающие в объеме и прикатодном слое электролита. Электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита и лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, что согласуется с результатами работы [20].

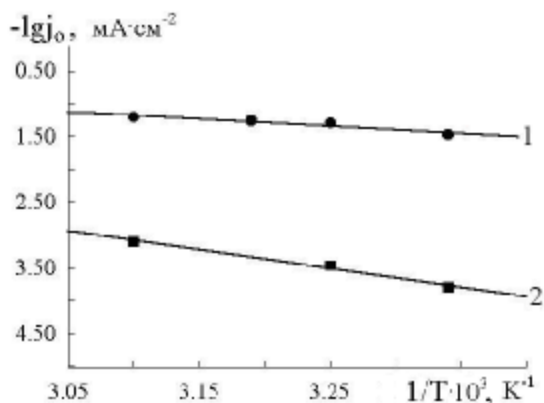


Рис. 3. Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока (1) и тока обмена (2) восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; NaClO_4 — 1.0 (pH 3.8), от обратной температуры.

Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока и токов обмена электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) от обратной температуры приведены на рис. 3. Значение энергии активации диффузии W_d , определенное из стационарных E, j -кривых по на-

клону логарифма предельного диффузионного тока от обратной температуры (рис. 3, кривая 1) по уравнению (6), равно $20.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение равновесной энергии активации W_0 электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), вычисленное из температурной зависимости токов обмена (рис. 3, кривая 2) по уравнению (4), равно $53.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Энергии активации адсорбции W_a , кристаллизации W_k и предшествующей химической реакции W_r практически равны нулю, поскольку в исследуемом электролите нет специфически адсорбирующихся веществ, не образуется новая кристаллическая фаза (поверхностная фаза ад-атомов кристаллизующегося металла сверхравновесной концентрации), электродный процесс не осложнен химическими стадиями, лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. Следовательно, равновесная энергия активации W_0 электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) состоит из энергии активации диффузии W_d и энергии активации реакции перехода W_t .

О вкладе энергии активации диффузии W_d и энергии активации реакции перехода W_t в равновесную энергию активации W_0 электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) можно будет судить в дальнейшем после определения независимым методом энергии активации реакции перехода W_t^* из величины предельного перенапряжения ΔE^* [8] при переходе исследуемой системы в безактивационную область, то есть точки, в которой сходятся поляризационные кривые в координатах $\lg j_k - \Delta E$, снятые при различных температурах. Энергия активации реакции перехода W_t может быть определена при исследовании кинетики электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), когда нивелирован (постоянен) процесс диффузии восстанавливающихся ионов к поверхности электрода.

РЕЗЮМЕ. Визначено кінетичні параметри: струми обміну, уявні коефіцієнти переносу електрона, рівноважну енергію активації W_0 та енергію активації дифузії W_d електровідновлення *бис*-імінодіацетатних комплексів паладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Оцінено величину енергії активації переходу W_t . Показано, що швидкість електродного процесу

лімітується дифузією йонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

SUMMARY. The kinetic parameters, diffusion activation energy W_d and activation energy W_o of electroreduction of bis-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. The transfer reaction activation energy value W_t has been estimated. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

1. Горбачев С.В. // Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 61—71.
2. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.И., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
3. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. -Л.: Госхимиздат, 1963.
4. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Новикова Л.С. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 6. -С. 604—610.
5. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—106.
7. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 399—400. -С. 15—17.
8. Горюдский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
9. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.

10. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
12. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12, № 35. -С. 277—280.
14. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
16. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. изобрет. 1972. -№ 1.
17. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
18. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
19. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -Р. 1498—1511.
20. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
21. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
22. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
23. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Горюдский А.В. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 501—506.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 05.12.2009

УДК 541.138 + 541.135.3

С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЗОЛОТА В РОЗПЛАВЛЕНІЙ СУМІШІ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$

Досліджено електрохімічну поведінку золота в низькотемпературній йон-органічній евтектичній розплавленій суміші карбамід— NH_4Cl . У даному розплаві золото анодно розчинюється без пасиваційних обмежень, при цьому відбувається утворення хлоридних комплексів $\text{Au}(\text{III})$, які є електроактивними та відновлюються на катоді у дві стадії до металу. З карбамід-хлоридного розплаву було осаджено гальванічне покриття золотом, дрібнокристалічне, добре зчеплене з основою, товщиною 3—4 мкм, з розміром окремих часток 50—100 нм.

ВСТУП. Золоту притаманний цілий ряд унікальних властивостей, завдяки чому його широко використовують у найважливіших галузях сучас-

ної техніки — електроніці, техніці зв'язку, космічній та авіаційній техніці, хімії та інш. Золото є найбільш стійким поміж інших металів до впли-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2010

ву агресивних середовищ, по електро- та тепло-провідності поступається лише сріблу та міді, воно є дуже технологічним, добре спаюється і зварюється під тиском, у стопах має каталітичні властивості.

З аналізу літературних джерел випливає, що застосування електрохімічних методів одержання благородних металів, зокрема золота, є перспективним, тому що ці методи дають змогу реалізувати процеси, які важко втілити за допомогою інших. Електрохімічні процеси можуть бути цілеспрямовано керовані та потребують значно менших витрат хімічних реактивів. При цьому практичне використання розплавлених солей як реакційного середовища має низку переваг порівняно з іншими електролітними середовищами — відсутність розчинника, можливість одержувати всі метали електрохімічним способом, високі швидкості процесу. Але їх застосування має також ряд хиб, обумовлених високими температурами, гігроскопічністю та необхідністю створення інертної атмосфери, агресивністю розплавів, складністю апаратурного оформлення. Використання середньо- та низькотемпературних розплавів дозволяє зберегти переваги, що властиві розплавленим середовищам, та усунути цілий ряд технологічних проблем, пов'язаних з високими температурами процесів. Особливе значення має зниження температури для гальванотехніки, оскільки дозволяє забезпечити стабільність механічних властивостей основи, що порушуються, як, наприклад, для сталей при проведенні електролізу при температурах вище 500 °С.

При проведенні попередніх досліджень нами було ретельно визначено властивості низькотемпературних розплавів на основі карбаміду [1]: вивчено механізми електродних процесів у розплавленому індивідуальному карбаміді на інертних електродах, встановлено механізми процесів, що відбуваються при електролізі евтектичної розплавленої суміші карбамід— NH_4Cl , визначені продукти електродних реакцій. На основі отриманих даних було встановлено, що карбамідні йон-органічні розплави екологічно безпечні, стабільні, мають невисоку температуру плавлення, в присутності хлоридів амонію їх електропровідність значно підвищується, вони мають досить широке “електрохімічне вікно”, є розчинниками для солей тугоплавких і благородних металів та можуть служити фоном для проведення електрохімічних досліджень. У наших попередніх ро-

ботах розплави на основі карбаміду були використані для дослідження електрохімічної поведінки ряду благородних металів (Pt, Pd, Rh, Ir, Ag) та їх катодного осадження у вигляді порошків чи гальванопокриттів макро- і наноструктури [2].

Мета даної роботи — дослідження електрохімічної поведінки золота в карбамід-хлоридному розплаві та вибір оптимального складу електроліту й умов електролізу для одержання гальванічних покриттів Au.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вивчення електрохімічної поведінки золота в низькотемпературному розплаві було використано метод циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості анода застосовували металевий золотий дріт, допоміжного електрода — платиновий дріт, електродом порівняння служив напівелемент Ag/Ag^+ (0.07 моль/кг AgNO_3 у розплаві карбамід— NH_4NO_3 (16 % мол.)). Дослідження проводили в атмосфері аргону при температурі 120—130 °С.

Для визначення стану йонів після електрохімічного розчинення металу, встановлення структури та складу комплексних сполук, які утворилися в розплаві під час електрохімічного розчинення металу, використовували спектроскопічні методи: електронну спектроскопію поглинання під час електролізу (Specord UV/VIS) та ІЧ-спектроскопію затверділих після електролізу розплавів (Specord M-80).

Катодні осадки, що були отримані електролізом, аналізували за допомогою рентгенофазового аналізу (ДРОН-3) та методом електронної мікроскопії (РЕМ-101).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження електрохімічної поведінки Au проводили в низькотемпературній йон-органічній евтектичній розплавленій суміші карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.). Індивідуальний розплавлений карбамід не використовували, тому що він, порівняно з розплавом карбамід— NH_4Cl , має низьку електропровідність, що ускладнює інтерпретацію одержаних експериментальних даних — поляризаційні залежності погано виражені та неінформативні. Проте навіть у розплавленому карбаміді спостерігається анодне розчинення золотого електрода.

У розплаві карбамід—хлористий амоній розчинення золотого анода відбувається без пасиваційних обмежень з досить високою швидкістю ($5.5 \cdot 10^{-5}$ г/хв) (рис. 1). За даними гравіметрії, проведеної при потенціостатичному електролізі в ано-

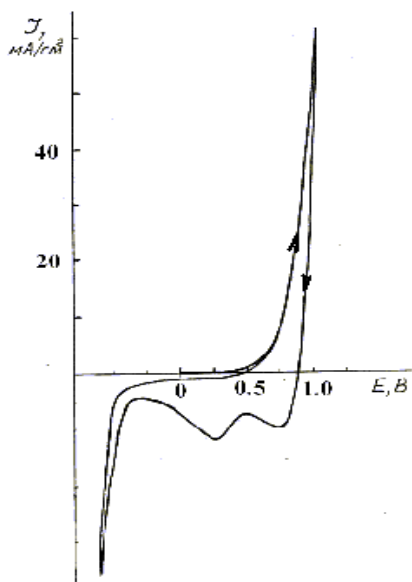


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма золотого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl при $t = 120^\circ \text{C}$, $V_p = 0.1 \text{ В/с}$.

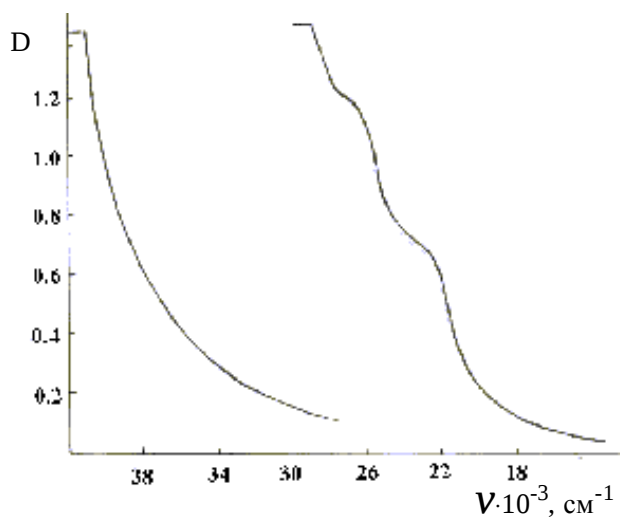


Рис. 2. Електронні спектри поглинання, зняті під час анодного розчинення золотого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl .

дній області потенціалів, електрохімічне розчинення металу відбувається з утворенням у розплаві йонів трьохвалентного золота. Для підтвердження цих результатів та одержання даних про склад та структуру комплексу, що утворюється при анодному розчиненні золота в розплаві, були зняті електронні спектри поглинання та інфрачервоні спектри. Електронні спектри поглинання знімали під час анодного розчинення золота в карбамід-хлоридному розплаві. Завдяки високій

швидкості розчинення металу в розплаві майже одразу (за 2—3 хв) від початку зйомки ЕСП спостерігається зсув полоси переносу заряду порівняно з фоном. При цьому на електронних спектрах були зафіксовані максимуми при 26000 та 22000 cm^{-1} (рис. 2).

Для порівняння та ідентифікації одержаних даних були зняті ЕСП при хімічному розчиненні комплексної солі золота KAuCl_4 у 12 н. розчині HCl . На одержаних електронних спектрах поглинання зафіксовано чіткі максимуми при 31600, 26000 та 22000 cm^{-1} , значення яких співпадає з літературними даними для хлоридних комплексів Au(III) [3, 4]. У зв'язку з цим можна зробити висновок, що при анодному розчиненні золота в розплаві карбамід— NH_4Cl також відбувається утворення хлоридних комплексів золота (III), оскільки в даному розплаві фіксуються полоси переносу заряду з максимумами при тих же значеннях, що і в модельному електроліті, лише максимум при 31600 cm^{-1} не був зафіксований, що може бути пов'язано з високою швидкістю розчинення металу і, відповідно, дуже швидкому зсуву полоси переносу заряду в довгохвильову область.

Для підтвердження утворення хлоридного комплексу Au(III) під час анодного розчинення золотого електрода в карбамід-хлоридному розплаві були зняті ІЧ-спектри швидко охолодженого після проведення електролізу цього розплаву, які зафіксували появу сигналу при 350 cm^{-1} , відсутнього у фоновому електроліті. Даний сигнал відповідає зв'язку Au-Cl — зафіксовано AuCl_6 ($\nu_d \text{ Au-Cl}$). Таким чином, результати ЕСП та ІЧ-спектроскопії вказують, що при анодному розчиненні золота в розплаві карбамід—хлористий амоній утворюються плоскочватратні комплекси $[\text{AuCl}_4]^-$.

Розряд хлоридних комплексів Au(III) відбувається ступінчасто, через утворення йонів Au(I) , до металу (рис. 1). Циклічні вольтамперограми знімали при різних швидкостях розгортки потенціалу. Зростання швидкості приводить до збільшення значення струмів піків. На основі одержаних експериментальних даних було побудовано та проаналізовано залежності $i_p/V^{1/2} = f(V^{1/2})$ та i_p від $\sqrt{v}$. Розраховано кінетичні параметри електрохімічного процесу: αn_α дорівнює 1.18, коефіцієнт дифузії D становить $2.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{с}$, процес відновлення відбувається в дифузійному режимі, але є необоротним.

На платинових та молібденових катодах при проведенні потенціостатичного електролізу в ка-

тодній області потенціалів був отриманий металевий осад чорно-коричнювого кольору товщиною 3—4 мкм з розміром часток 50—100 нм, добре зчеплений з підложкою. При цьому в об'ємі розплаву спостерігається утворення жовто-коричневих часток, які з часом коагулюють і випадають в осад на дно електролізу. Розрахований вихід по струму становить 30—40 %.

Також були зняті циклічні вольтамперограми на інертних електродах в карбамід-хлоридному розплаві, що містить комплексну сіль KAuCl_4 . Одержані циклічні залежності ідентичні цикловольтамперограмам карбамід-хлоридного розплаву з золотим розчинним анодом, що вказує на ідентичність механізму та кінетики електродних процесів в обох випадках. При проведенні потенціостатичного електролізу при потенціалі катодного піку на катоді утворюється металеве покриття темно-жовтого кольору, яке за даними рентгенофазового аналізу є чистим золотом.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение золота в низкотемпературной ион-органической эвтектической расплавленной смеси карбамид— NH_4Cl . В исследуемом расплаве золото анодно растворяется без пассивационных ограничений, при этом образуются хлоридные комплексы Au(III) , которые электроактивны и восстанавливаются на катоде в две стадии до металла. Из карбамид-хлоридного расплава было осаждено гальваническое покрытие золотом, мелкокристалли-

ческое, хорошо сцепленное с подложкой, толщиной 3—4 мкм, с размером отдельных частиц 50—100 нм.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of gold in low-temperature ion-organic carbamide-chloride eutectic melt is investigated. It is shown, that the gold electrode is anodic dissolved in carbamide— NH_4Cl melt, electrochemical dissolution of metal occurs without passivation difficulties. It is proved, that complex ions Ag(III) are reduced on the cathode up to metal in two stages. The gold is obtained in the form of a galvanic deposit thickness up to 3—4 microns with dimension of particles from 50 up to 100 nanometers at electrolysis a carbamide-chloride melt.

1. Туманова Н.Х., Бойко О.І, Атаманюк В.Ю. та ін. // Укр. хім. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 39—43.
2. Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Савчук А.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -Вип. 399—400. Хімія. -2008. -С. 52—54.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1. -С. 494. Ч. 2. -С. 444.
4. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 536.
5. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 552.
6. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабошкин А.Н. // Электрохимия. -1995. -**31**. -С. 1325.
7. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Косихин Л.Т. // Там же. -2001. -**37**. -С. 1198.
8. Saltykova N.A. // J. Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1—2. -P. 201.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 05.11.2009

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХРОМІЗМУ В КАТОДНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВКАХ ГІДРООКСИДУ НІКЕЛЮ ТА ОКСИДУ НІОБІЮ

Методом катодного осадження отримані плівки гідрооксиду нікелю та оксиду ніобію. Встановлено, що електрохромні характеристики плівок добре відтворюються. Контраст забарвлення таких плівок є високим і знаходиться на рівні з іншими широко застосовуваними електрохромними матеріалами. Дослідження кінетики процесів забарвлення-знебарвлення виявило сповільненість дифузії протонів чи йонів літію в об'єм плівок. З результатів експерименту встановлена спільність механізму процесів забарвлення-знебарвлення плівок двох оксидів.

ВСТУП. Електрохромні оксиди NiO , Nb_2O_5 та оксиди деяких інших перехідних металів знаходять застосування в електрохромних дисплеях, оптичних модуляторах, вікнах з регульованим світлопропусканням, дзеркалах заднього огляду в автомобілях [1]. Електрохромні плівки оксидів нікелю та ніобію значно поступаються в швидкості забарвлення-знебарвлення іншим електрохромним матеріалам, але по контрасту забарвлення вони на рівні з такими речовинами, як триоксид вольфраму і берлінська лазурь, що робить їх об'єктами, перспективними для дослідження. Забарвлення плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ під час анодного зміщення потенціалу дозволяє використовувати їх в електрохромних пристроях в якості протиелектрода по відношенню до робочого і тим самим підвищити ефективність їх сумарного електрохромного ефекту. У більшості робіт вивчення електрохромізму проводилося на плівках $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 , одержаних золь-гель методом, і лише в деяких з них досліджувались плівки, які осаджені катодно [2, 3].

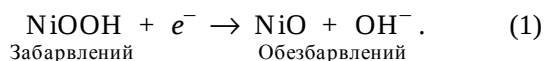
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. У даній роботі представлено результати вимірювань швидкості процесів зворотного забарвлення електрохромних оксидів нікелю та ніобію, із застосуванням методу, що дозволяє одночасно вимірювати швидкість зміни забарвлення і струму від часу. Вимірювання кінетики процесів зворотного забарвлення одночасно з вимірюванням зміни струму дає можливість оцінити сповільнені стадії електрохромного процесу. В експериментах нами використані потенціостат ЕР-21, генератор сигналів прямокутної форми Г6-26, спектрофотометр, два вольтметри з цифровим виходом сигналу В7-23, блок-схема з'єднання з ЕОМ та програмне забезпечення, що дозволяє вимірювати та обробляти циклічні характеристики зміни струму та інтенсивності забарвлення при фіксованих значеннях довжини хвилі і потенці-

алу. Плівки електрохромних оксидів нікелю та ніобію отримували катодно, застосовуючи джерело живлення Б5-50.

Осадження гідрооксиду нікелю проводили в 1 М розчині нітрату нікелю катодним струмом густиною $0.3\text{--}0.5\text{ мА/см}^2$ [2]. Оксид ніобію Nb_2O_5 отримували на катоді струмом 1 мА/см^2 з неводного електроліту на основі ацетону, що містить розчинений бром та домішки води. Електроліт з оптимальним вмістом броду і води, розчиненої в ацетоні, дозволяє отримувати плівки чистого Nb_2O_5 , без домішок металічного ніобію і його нижчих оксидів [3].

Із співставлення спектрального розподілу зміни оптичної густини катодно осаджених плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 при їх електрохромному забарвленні в 1 н. КОН (для гідрооксиду нікелю) і пропіленкарбонаті з 1 М LiBF_4 (для Nb_2O_5) видно, що їх максимум оборотного забарвлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Nb_2O_5 припадає на видиму ділянку оптичного спектру. Встановлено, що поглинання світла забарвлених електрохромних плівок оксидів нікелю та ніобію найбільше на довжинах хвиль $500\text{--}600\text{ нм}$. На рисунку, а показано результат одночасного вимірювання величини струму і світлопропускання зразків катодно осаджених плівок гідрооксиду нікелю в ході проведення циклів забарвлення і знебарвлення шляхом зміни їх потенціалу.

Процес забарвлення електрода з електрохромною плівкою NiO при протіканні анодного струму в області потенціалів $E > 0.6\text{ В}$ деякі автори розглядають як результат інтеркаляції в плівку аніонів OH^- , а обезбарвлення утвореного при цьому гідрооксиду нікелю — як вихід цих аніонів знову в електроліт згідно з рівнянням [4]:



У роботах [2, 5] та інших забарвлення такої плівки анодним струмом розглядається як процес

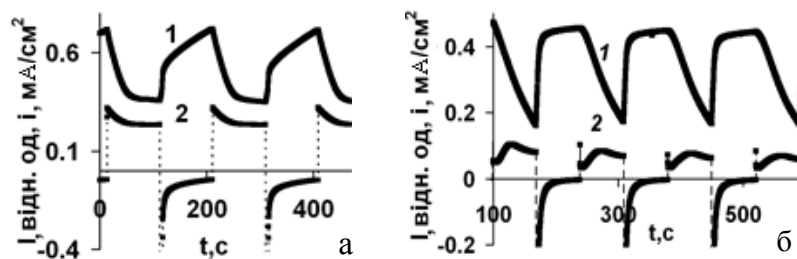


Рис. 1. Кінетика окиснення за рахунок дифузії катодно осаджених плівок гідроксиду нікелю (а) та оксиду ніобію (б). а — $\lambda = 600$ нм, $E = 0.75$ — -0.75 В, відносно Ag/AgCl у 0.1 н. КОН; б — $\lambda = 500$ нм, $E = -2.5$ — 1.5 В, відносно графітового против електрода в пропіленкарбонаті з 1 М LiBF₄. Графік світлопропускання (1) та густини струму (2).

в ній протонів у бік границі розподілу плівка/електроліт, де протони реагують з аніонами OH⁻ з утворенням молекул води. Тоді як при обезбарвленні плівки її відновлення протікає за рахунок того, що утворені з молекул води на її поверхні протони дифундують в об'єм плівки.

Загальне рішення дифузійних рівнянь для потоку протонів через границю розділу плівка/електроліт у цьому випадку має вигляд [2]:

$$i(t) = \frac{2eN_0D_{\text{эф}}}{d} \sum \exp\left(-\frac{(2+1)^2\pi^2d_{\text{эф}}^2}{4d^2}t\right), \quad (2)$$

де $D_{\text{эф}}$ — ефективний коефіцієнт спільної дифузії протонів та електронів; e — заряд електрона; t — час забарвлення. Такий же вид має рішення і для знебарвлення. Ряд (2) швидко сходиться, причому збіжність його тим краще, чим більше t , і при $t \geq t_D = 0.25d^2/D$ (t_D — характеристичний час дифузії) можна обмежитися першим членом суми, з помилкою не більш, ніж 1 %. Тоді, за винятком початкової стадії забарвлення, при $t = t_D$

$$\ln|i(t)| = \ln(2eN_0D_{\text{эф}}/d) - \pi^2D_{\text{эф}}t/(4d^2), \quad (3)$$

тобто залежність $i(t)$ в координатах $\ln|i(t)|$ — t представляє пряму лінію з нахилом $-\pi^2D_{\text{эф}}/(4d^2)$, яка перетинає вісь ординат при значенні, рівному $\ln(2eN_0D_{\text{эф}}/d)$. По експериментальним точкам на рисунку, а величини катодного струму електрода $i(t)$, в масштабі $\log(i)$ — t , можна провести пряму лінію, що підтверджує дифузійний механізм руху носіїв заряду у плівці з боку границі розділу Ni(OH)₂/електроліт. З нахилу прямої лінії, що проведена по експериментальним точкам на рис. 1, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

сунку, а для випадку обезбарвлення плівки при $E = 0.5$ В одержали $D_{\text{эф}} = \sim 3 \cdot 10^{-13}$ см²/с.

Знебарвлення плівки гідроксиду нікелю при значенні потенціалу $E = 0$ В протікає швидше, ніж при $E = 0.5$ В, тому що на її поверхні вже не може встановитися рівноважна для даного потенціалу концентрація протонів. Навіть повне зникнення забарвлення у поверхні електрохромної плівки не може компенсувати різниці потенціалів,

прикладеної до границі розподілу плівка/електроліт. Нескомпенсована частина цієї різниці потенціалів створює електричне поле, що проникає в об'єм напівпровідникової плівки Ni(OH)₂ і прискорює входження протонів в плівку.

На рисунку, б показано результат вимірювання величини струму і світлопропускання катодно осадженої плівки Nb₂O₅ у циклах забарвлення і знебарвлення шляхом зміни її потенціалу.

Незважаючи на різні електрохімічні реакції, що протікають у циклах забарвлення і знебарвлення на електродах з плівками оксидів Ni і Nb, їх механізм має багато спільного. З наведених вище графіків кінетики електрохромного процесу видно, що реакції, пов'язані із знебарвленням, мають швидку стадію за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, що виникає в об'ємі плівки. Напруженість цього поля пропорційна швидкості процесу знебарвлення таких плівок і зростає в міру зміщення їх потенціалу відносно стаціонарного потенціалу цих електродів.

Таким чином, плівки NiO і Nb₂O₅, одержані методом катодного осадження, мають подібний електрохромний механізм знебарвлення, що проходить за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, в об'ємі оксиду. При дослідженні кінетики їх зворотного забарвлення виявилось, що лімітуючою стадією електрохромних процесів на даних оксидах є дифузія йонів H⁺ або Li⁺ в об'єм плівки.

РЕЗЮМЕ. Методом катодного осадження отримані плівки гідроксида нікелю і оксида ніобію. Установлено, що електрохромні характеристики плівок хорошою воспроизводятся. Контраст окраски таких плівок

Надійшла 04.12.2009

УДК 543.422.3:547.176

Г.А. Петрушина, Л.П. Цыганок, А.Б. Вишник

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$

Исследована реакция между аскорбиновой кислотой (АК) и 18-молибдо-2-фосфорным гетерополианионом (18-МФК). В недостатке АК 18-МФК восстанавливается практически мгновенно с образованием двухэлектронной гетерополисини (ГПС). Депротонированная форма $P_2Mo_{18}O_{62}^{8-}$ образуется полностью и устойчива в области pH 3.75—4.75. В спектре этой ГПС имеется максимум при 790 нм, а молярный коэффициент равен $1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. В избытке аскорбиновой кислоты образуется четырехэлектронная ГПС. Она имеет максимум поглощения при 680 нм и молярный коэффициент $2.16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Разработана простая, экспрессная и точная методика спектрофотометрического определения АК в фармацевтических препаратах, соках и напитках. Градуировочный график линеен в интервале 10^{-6} — 10^{-5} моль/л при использовании кюветы 5 см и 10^{-5} — 10^{-4} моль/л — для кюветы 0.5 см. Предел обнаружения составил $2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

ВВЕДЕНИЕ. Гетерополикомплексы (ГПК) имеют большое значение как аналитические реагенты в биохимии и медицине. Они являются лучшими аналитическими реагентами для определения ряда важных биологически активных веществ, обладающих восстановительными свойствами. Так, общепринятым способом определения фенолов является методика, основанная на взаимодействии с реактивом Фолина—Чиокальту [1]. В 1951 году на основе этого реагента была разработана методика определения протеинов [2]. Упомянутая статья является наиболее часто цитируемой в научной литературе, по состоянию на 2004 год число ссылок превышало 270000 [3]. Структура и формула вещества или смеси веществ, входящих в состав этого реактива, не известны, но ряд косвенных признаков позволяет отнести его к смешанным молибдо-вольфрамовым производным ГПК структуры Доусона. Другой реактив, предложенный Фолиным, является гетерополивольфрамом структуры Доусона $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. Он нашел применение для определения мочевой кислоты, цистеина и др. [4].

До сих пор в анализе чаще использовалась 12-молибдофосфорная кислота в силу большей ее известности и доступности. В то же время ее применение связано с рядом существенных недостатков. Хотя в результате реакции восстановления образуется интенсивно окрашенная гетерополисинь (ГПС), скорость реакции невелика. Для интенсификации используют нагревание, но это приводит к ухудшению селективности и усложнению определения. Мо-

либденовый гетерополианион (ГПА) структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ (18-МФК) достаточно хорошо изучен, он нашел применение в электрокатализе [5] и как активный компонент сенсоров [6]. В то же время его использование в аналитической химии носит эпизодический характер. Известно, что окислительная способность ГПА $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ выше, чем у 12-молибдофосфорной кислоты — вероятно, за счет наличия в его структуре двух поясов, каждый из которых состоит из шести октаэдров MoO_6 , с более низкой энергией несвязывающих t_{2g} -орбиталей $Mo(VI)$, являющихся акцепторами электронов. В отличие от молибденовых ГПК 12-го ряда его взаимодействие с АК и некоторыми другими веществами происходит практически мгновенно, окраска образующейся гетерополисини интенсивнее, комплекс более устойчив. К сожалению, недостаточная информация об этих и других полезных свойствах реагента не позволяет использовать его в анализе более широко.

Аскорбиновая кислота (витамин С) является одним из важнейших водорастворимых витаминов в рационе питания с нормой суточного потребления около 70 мг. Она необходима для роста тканей, костей, зубов, стенок кровеносных сосудов и участвует в усвоении железа и аминокислот. Используется в медицине для лечения и предотвращения цинги, лекарственных отравлений, болезней печени, аллергических реакций и атеросклероза. АК в природе входит в состав большинства свежих фруктов и фруктовых соков и часто добавля-

ется производителями в соки или безалкогольные напитки. Ее определение в соках и напитках становится все более важным. Она входит в состав или добавляется к определенным пищевым продуктам как консервант или антиоксидант. Большое число объектов анализа, в которых необходимо определять АК, привело к созданию необычайно большого числа методик анализа, большинство из которых спектрофотометрические [7, 8]. Преимущественное использование спектрофотометрических методов объясняется их достаточно высокой чувствительностью, простотой использования и доступностью оборудования.

В этой работе представлено исследование реакции взаимодействия между 18-МФК и АК. Полученные результаты использованы для разработки простой, экспрессной и довольно селективной спектрофотометрической методики определения АК. Методика использована для анализа соков и фармацевтических препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 18-молибдодифосфат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [9]. Исходный 0.01 М раствор 18-МФК готовили растворением 0.7855 г полученной соли в колбе на 25 мл. 0.01 М раствор АК (х.ч.) готовили растворением точной навески вещества в свежeproкипяченной дистиллированной воде. Из-за быстрого окисления АК при контакте с воздухом новый раствор готовили каждый час. Ацетатный буферный раствор (рН 4) получали смешением 100 мл 1 М раствора ацетата натрия и 4.5 мл 5 М серной кислоты. Растворы глюкозы, лимонной кислоты, тиомочевины, сульфита натрия, нитрита натрия и других веществ готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде непосредственно перед использованием.

Электрохимический синтез двухэлектронной (ГПС-2) и четырехэлектронной гетерополисиней (ГПС-4) проведен с использованием графитовых электродов и разделением катодного и анодного пространства агар-агаровым мостиком (для устранения окисления синей продуктами реакции, образующимися на аноде) при контролируемом потенциале катода в растворе 18-МФК с концентрацией 10^{-3} моль/л в 0.5 М H_2SO_4 . Для контроля потенциала в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали соответственно платиновую проволоку и хлоридсеребряный электрод (ХСЭ)-ЭВЛ-13М. рН растворов контролировали при помощи иономера ЭВ-74 со стеклянным

и хлоридсеребряным электродами. Спектры поглощения и оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 (ЛЮМО, Россия) снабженного стеклянными кюветами на 0.5 и 5 см.

Градуировочную зависимость для определения АК устанавливали следующим образом. В мерные колбы на 25 мл помещали 0.25 мл 0.01 М раствора ГПК, создавали рН 4 прибавлением 2 мл ацетатного буферного раствора, вводили аликвоту раствора АК, необходимую для создания ее концентрации в интервале от $5\cdot 10^{-7}$ до $8\cdot 10^{-5}$ М, и доводили дистиллированной водой до метки. Измеряли оптическую плотность при длине волны 790 нм в стеклянной кювете с толщиной поглощающего слоя 0.5 или 5 см относительно воды.

Для определения АК в фармацевтических препаратах взвешивали 10 таблеток и размельчали в порошок в ступке. Количество образца, соответствующее массе одной таблетки, растворяли в воде и доводили фильтрат водой до 250 мл. Отбирали определенный объем раствора образца в мерную колбу на 25 мл с целью создания концентрации АК, соответствующей середине градуировочного графика. Далее анализ проводили согласно вышеупомянутой методике.

В соках АК определяли так. Натуральные соки, свежеприготовленные или коммерчески доступные, приготовленные из концентратов, дважды фильтровали через плотный бумажный фильтр. С целью предотвращения окисления АК и ускорения процесса фильтрования его проводили при помощи водоструйного насоса на воронке Бюхнера. Сразу же отбирали аликвоту 1–2 мл исследуемого образца и проводили анализ, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Гетерополисини, образующиеся при химическом восстановлении 18-МФК, были впервые описаны Ву [10]. Поуп и Папаконстантиноу нашли при помощи электрохимических методов и при химическом восстановлении ионами Cr^{2+} , что в данной системе образуются двух-, четырех- и шестиэлектронные продукты восстановления, способные к обратимому реокислению [11]. В то же время в литературе отсутствует важная информация об электронных спектрах растворов ГПС этого комплекса, влиянии на них кислотности раствора, о величинах молярных коэффициентов поглощения. Это препятствует выявлению и контролю оптимальных условий определения, усложняет интерпретацию

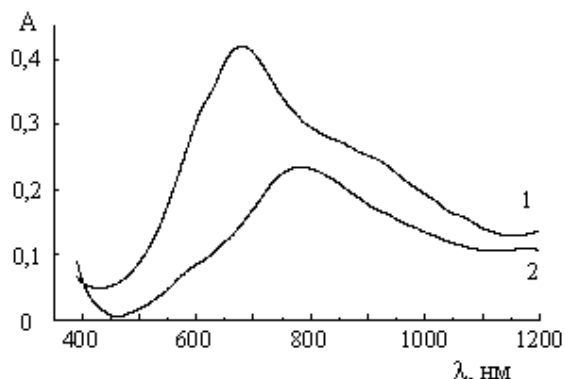


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ГПС-4 (1) и ГПС-2 (2), полученные при восстановлении 18-МФК АК. $C(18\text{-МФК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 0,5$ см; $C(\text{АК}) = 5,7 \cdot 10^{-2}$ (1), $2 \cdot 10^{-5}$ М (2).

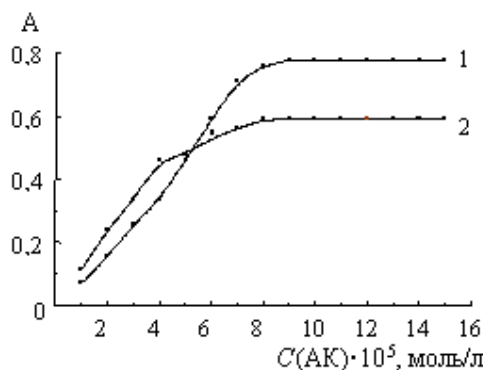


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов 18-МФК от концентрации АК. $C(18\text{-МФК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 680$ (1), 790 нм (2); $l = 1$ см.

полученных спектральных данных.

При исследовании взаимодействия АК с 18-МФК оказалось, что в зависимости от соотношения их концентраций образуются два вида ГПС. До соотношения АК : 18-МФК = 1:1 накапливается двухэлектронная синь, начиная с соотношения 2:1 единственным продуктом является четырехэлектронная синь (рис. 1). В промежуточной области сосуществуют обе формы. На кривых насыщения, полученных для длин волн, соответствующих максимумам обеих форм (рис. 2), наблюдаются четкие перегибы при упомянутых соотношениях $C_{\text{АК}}/C_{\text{ГПА}}$. Следует отметить, что такой вид кривой был получен только тогда, когда каждый из растворов, отвечающий определенной точке кривой, был выдержан для установления равновесия в течение не менее 10 мин. Если ГПС-2 образуется довольно быстро, то ГПС-4 — несколько

медленнее. Уменьшение скорости присоединения очередных двух электронов (ГПС-2 $\rightarrow$ ГПС-4) можно объяснить как понижением разности редокс-потенциалов систем АК—ДГАК (дегидроаскорбиновая кислота) и ГПС-2—ГПС-4, так и ростом отрицательного заряда у ГПС-2, поскольку ГПС-2 при pH 4.0 полностью депротонирована.

Доказательством этому является и вид кривой потенциометрического титрования ГПА аскорбиновой кислотой (рис. 3). Величина первого скачка, соответствующая образованию ГПС-2, подтверждает большую разницу потенциалов систем ГПС-0—ГПС-2 и ГПС-2—ГПС-4. По результатам потенциометрического титрования 18-МФК аскорбиновой кислотой рассчитаны формальные потенциалы редокс-систем при pH 4.0: $E^f = \text{ГПС-0} \rightarrow \text{ГПС-2} = 0,73$ В и $E^f = \text{ГПС-2} \rightarrow \text{ГПС-4} = 0,31$ В. Эти данные коррелируют с данными авторов, полученными при анализе кривой потенциометрического титрования 18-молибдодифосфата ионами Cr^{2+} [11].

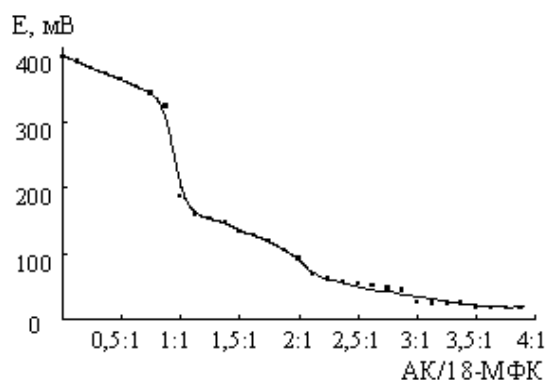


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования 18-МФК аскорбиновой кислотой при pH 4.0; $V(18\text{-МФК}) = 2$ мл; $C(18\text{-МФК}) = 10^{-2}$ М.

При pH 4.0 максимум основной полосы поглощения растворов двухэлектронной ГПС находится при 790 нм, молярный коэффициент составляет $1,17 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$, для четырехэлектронной ГПС соответственно — 680 нм и $2,16 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ (рис. 1). Для подтверждения образования ГПС-2 и ГПС-4 эти вещества были получены также параллельно электролизом желтого 18-МФК с контролем потенциала катода. Степень восстановления контролировали титрованием ГПС раствором перманганата калия. Полученные результаты указывают на идентичность спектров веществ, образующихся путем химического восста-

новления и в результате электролиза.

Спектры поглощения молибденовых ГПС структур Кеггина и Доусона практически не отличаются по числу и форме присутствующих в них полос поглощения. В спектрах поглощения изученных ГПС справа от основной полосы присутствует интенсивное плечо примерно при 950 нм, отвечающее одной или двум полосам. Поглощение в этой области обычно относят к межвалентному переносу электрона $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ между октаэдрами MoO_6 , связанными углами [12]. Полосы при 570 нм и 690 или 760 нм связывают с усиленными из-за делокализации электронов $d-d$ -переходами (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ соответственно [12]).

Положение максимумов полос поглощения растворов ГПС-2 и ГПС-4 зависит от кислотности раствора. Для ГПС-2 максимум полосы поглощения смещается гипсохромно от $\lambda = 820$ нм при pH 5.0 до $\lambda = 760$ нм при pH 2.0, что связано с протонизацией ГПС, приводящей к понижению заряда полианиона. Примечательно, что выше и ниже этих значений характер спектров уже не меняется. Это свидетельствует о том, что при pH 2.0 и ниже существует двухпротонированная ГПС $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, а выше pH 4.0 — полностью депротонированная ГПС. При подкислении основная полоса ГПС-4 также смещается гипсохромно. Такое направление сдвига наблюдалось для β -изомеров ГПС Si(IV) и P(V) [13]. Можно поэтому предположить изомеризацию $\alpha \rightarrow \beta$, происходящую при восстановлении. Для ГПС-4 полностью депротонированную форму при pH больше 5 получить не удастся из-за высокого отрицательного заряда.

И скорость, и полнота восстановления 18-МФК зависят от кислотности среды. На рис. 4 представлена зависимость образования ГПС-2 от pH рас-

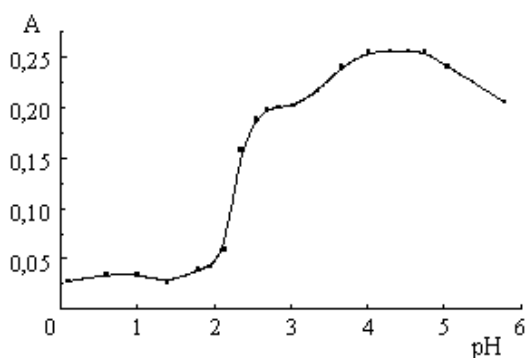


Рис. 4. Зависимость восстановления 18-МФК аскорбиновой кислотой от pH раствора. $C(18\text{-МФК}) = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{АК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 790$ нм, $l = 1$ см.

твора. ГПС-2 образуется полностью и устойчива только в области pH 3.75—4.75, где она депротонирована ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$). Постепенное уменьшение светопоглощения и скорости восстановления при возрастании кислотности связано с уменьшением разности редокс-потенциалов систем 18-МФК и АК и, следовательно, смещением равновесия $\text{H}_2\text{АК} + \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-} + \text{АК}$ влево. Наличие небольшой площадки при pH 2.5—3.0 может быть объяснено существованием в этой области монопротонированной формы $\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{7-}$. ГПС-2 неустойчива при pH больше 5.0. Из приведенного ясно, что результатом реакции АК и 18-МФК в аналитических условиях (избыток реагента) является ГПС-2, которую мы использовали как аналитическую форму при разработке методики определения АК.

Чтобы расширить интервал определяемых концентраций, градуировочные графики строили, используя кюветы с толщиной слоя 0.5 и 5 см. Эти графики описываются уравнениями: $A = (5870 \pm 80) \cdot C$ для интервала концентраций АК 10^{-5} — 10^{-4} моль/л при использовании кювет с $l = 0.5$ см и $A = (55800 \pm 900) \cdot C$ для интервала концентраций АК $5 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л и кюветы с $l = 0.5$ см; $R = 0.9994$. Наклон градуировочных графиков находится в хорошем соответствии с ранее определенной величиной молярного коэффициента для ГПС-2 и подтверждает количественное образование ГПС в условиях предложенной методики. Предел обнаружения АК составил $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы оценить возможные аналитические применения вышеописанной спектрофотометрической методики, было изучено влияние веществ, обычно сопровождающих АК в реальных образцах. Для этого анализировали искусственно приготовленные образцы, содержащие АК и различные количества мешающих веществ. Допустимой концентрацией считалась та, которая давала относительную погрешность не более чем $\pm 5\%$ (табл. 1).

Как известно, гетерополианионы фосфора могут быть расположены в следующий ряд по возрастанию способности к восстановлению: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} < \text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-} < \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} < \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Молибденовые гетерополикомплексы фосфора реагируют с восстановителями средней силы как в кислой, так и в щелочной среде, в то время как вольфрамовые восстанавливаются только в щелочной среде. При pH 4.0 формальные редокс-потенциалы 18-МФК составляют: $E_1^0(\text{ГПС-0/ГПС-2}) = 0.6$ В, $E_2^0(\text{ГПС-2/ГПС-4}) = 0.31$ В. Для 12-молиб-

Т а б л и ц а 1

Влияние сопутствующих веществ на определение аскорбиновой кислоты ($C(АК) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Вещество	Допустимая концентрация, моль/л
Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	0.1*
NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^-	0.1*
Al^{3+} , Zn^{2+}	0.01*
Cu^{2+}	$4 \cdot 10^{-3}$
Fe^{2+} , Fe^{3+}	$6 \cdot 10^{-4}$
$NaNO_2$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Na_2SO_3	$4.8 \cdot 10^{-3}$ *
Цистеин	$2 \cdot 10^{-5}$
Гидрохинон	$4 \cdot 10^{-6}$
Гидразин	$1.2 \cdot 10^{-2}$
Глюкоза, сахароза	0.1*
Тиомочевина	$2 \cdot 10^{-2}$
Парацетамол, никотинамид	$2 \cdot 10^{-2}$
Норэпинефрин, метилдопа	$2 \cdot 10^{-5}$
Лимонная кислота	0.1*

* Максимально исследованная концентрация.

дофосфата, согласно данным [14], эти величины составляют 0.32 и 0.06 В соответственно.

Как и реактив Фолина, 18-МФК вступает в реакцию с полифенолами. Тем не менее последняя реакция довольно медленная. Так, восстановление ГПК норадреналином за 1 ч происходит примерно на 50 % и только через день развитие окраски прекращается ($\epsilon_{810} = 1.05 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$).

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа соков на содержание аскорбиновой кислоты предложенным и стандартным методами (мг/100 мл $\pm \Delta$ для $n=4$ и $P=95$ %)

Сок	Декларируемое содержание АК	Найдено предложенным методом	S_r	Найдено стандартным методом [15]	S_r
Ананасовый "Моя Семья"	20	11.0 ± 0.2	0.015	11.5 ± 0.3	0.019
Ананасовый "Santal"	10	9.6 ± 0.2	0.015	9.6 ± 0.2	0.024
Апельсиновый "Sandora"	22.3	23.3 ± 0.9	0.024	23.9 ± 0.6	0.015
Апельсиновый "Santal"	30	29.7 ± 0.4	0.008	30.0 ± 1.0	0.021
Апельсиновый "RICH"	—	32.4 ± 0.8	0.015	32.2 ± 0.9	0.018
Апельсиновый	50 [16]	43.2 ± 0.3	0.004	43.0 ± 1.6	0.024
Лимонный	50 [16]	41.7 ± 0.7	0.011	43.8 ± 1.4	0.020

Существенным преимуществом предложенного реагента по сравнению с молибдофосфатами структуры Кеггина является его более высокая устойчивость по отношению к оксикислотам. Так, 12-МФК и 11-молибдовисмутафосфат разрушаются начиная с $5 \cdot 10^{-4}$ М лимонной кислоты. Оксикислоты также препятствуют использованию наиболее популярных аналитических форм — комплексов Fe(II) с фенантролином и Cu(I) с неocupроном. Тем самым, все эти реагенты нельзя использовать для анализа природных и коммерческих соков и напитков с большим содержанием лимонной кислоты.

Определение АК проводилось в ананасовых соках "Моя Семья" и "Santal", апельсиновых соках "Santal", "Sandora" и "RICH", свежевыжатых апельсиновом и лимонном соках. Значения концентрации АК, найденные при анализе ее содержания в соках, согласуются со значениями, указанными в литературе и близки к декларируемому содержанию (табл. 2). Правильность результатов была подтверждена сравнением с данными, полученными с использованием стандартной методики (с 2,6-дихлорфенолиндофенолом) [15].

Результаты анализа фармацевтических препаратов согласно предложенной и стандартной методикам во всех случаях находились в соответствии с указанной производителем на упаковке и подтвердили правильность и высокую точность разработанной методики (табл. 3). Относительное стандартное отклонение не превышало 0.02.

ВЫВОДЫ. Для определения АК часто используют реакции восстановления некоторых металлов (Fe(III), Cu(II)) с последующим комплексообраз-

Т а б л и ц а 3

Результаты определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах согласно предложенной и стандартной методикам (мг/таблетка $\pm \Delta$, $n=5$, $P=95\%$)

Препарат, производитель	Декларируемое содержание АК	Найдено предложенным методом	S_r	Найдено стандартным методом [15]	S_r
Celaskon, Zentiva, Чехия	250	251.1 ± 1.0	0.003	250 ± 5.0	0.015
Spofavit, Zentiva, Чехия	60	60.9 ± 0.8	0.011	61.0 ± 1.5	0.020
Витамин С, ОАТ КВЗ, Украина	25	23.4 ± 0.4	0.013	23.5 ± 0.6	0.021

разованием с органическими реагентами. Эти методики не экспрессные. Методики, использующие гетерополианионы структуры Кеггина, несмотря на их простоту, устойчивость и интенсивную окраску продуктов восстановления, не нашли широкого распространения. Одной из главных причин является то, что скорость реакции между кеггиновским ГПА и восстановителем обычно является очень малой.

Предлагаемый 18-МФК реагирует с АК и некоторыми другими веществами, включая цистеин, почти мгновенно, окраска полученной ГПС устойчива по меньшей мере сутки. Молярный коэффициент поглощения двухэлектронной ГПС — $1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹ — выше, чем для кеггиновских ГПС ($\epsilon_{710}(\text{H}_2\text{PbMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}) = 6.0 \cdot 10^3$ моль⁻¹·л·см⁻¹).

Разработанная методика характеризуется высокой точностью. Раствор реагента устойчив к хранению в течение длительного времени и не нуждается в стандартизации. Очевидным преимуществом 18-МФК является его устойчивость к окислителям, что особенно важно при определении АК в напитках и соках с высокой концентрацией лимонной кислоты.

Высокая реакционная способность 18-МФК по отношению к ряду веществ, таких как адреналин, метилдопа, цистеин, парацетамол (при нагревании) перспективна для разработки методик определения этих веществ. Скорость восстановления зависит не только от температуры, но и от pH, что позволяет разработать методики одновременного определения двух или более веществ кинетическими методами. Поскольку процессы восстановления ГПА обратимы, возможно определение окислителей с помощью предварительно полученных ГПС.

Таким образом, разработана экспрессная и недорогая спектрофотометрическая методика опре-

деления АК в соках, напитках и фармацевтических препаратах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічне відновлення 18-молібдо-2-фосфатного гетерополіаніона аскорбіновою кислотою. В залежності від співвідношення концентрацій реагенту та відновника утворюється двоелектронна (надлишок реагенту, $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм, $\epsilon = 1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹) та чотириелектронна (надлишок аскорбінової кислоти, $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм, $\epsilon = 2.16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹) гетерополісині. Розроблено просту, експресну та селективну методику спектрофотометричного визначення АК у фармацевтичних препаратах, соках та напоях. Межа визначення склала $2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

SUMMARY. Electrochemical reduction of the 18-molybdo-2-phosphate heteropolyanion and reduction by ascorbic acid is investigated. Depending on a ratio of concentration of a reagent and a reducer there are formed 2-e heteropolyblue (in the excess of the reagent, $\lambda_{\text{max}} = 790$ nm, $\epsilon = 1.17 \cdot 10^4$ mol⁻¹·l·cm⁻¹) and 4-e heteropolyblue (in the excess of the ascorbic acid, $\lambda_{\text{max}} = 680$ nm, $\epsilon = 2.16 \cdot 10^4$ mol⁻¹·l·cm⁻¹). A simple and rapid spectrophotometric method for the precise and accurate spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical formulations, juices and beverages is developed. The detection limit of the method is of $2 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹.

1. Folin O., Ciocalteu V. // J. Biolog. Chem. -1927. -73, № 2. -P. 627—650.
2. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr L., Randall R.J. // Ibid. -1951. -193. -P. 265—275.
3. Lowry O.H., Kresge N., Simoni R.D., Hill R.L. // Ibid. -2005. -280, № 28. -P. 226—228.
4. Folin O. // J. Biolog. Chem. -1933. -101, № 2. -P. 111—125.
5. Sadakane M., Steckhan E. // Chem. Rev. -1998. -98. -P. 219—237.
6. Крутоверцев С.А., Иванова О.М., Сорокин С.И. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 11. -С. 1207—1210.
7. Запорожец О.А., Крушинская Е.А. // Там же. -2002. -57, № 4 -С. 343—354.

8. Arya S.P., Mahajan M., Jain P. // Anal. Sci. -1998. -14. -Р. 889—895.
9. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Пер. с нем. под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1986.
10. Wu H. // J. Biol. Chem. -1920. -43. -Р. 189—220.
11. Papaconstantinou E., Pope M.T. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 6. -Р. 1152—1155.
12. Sanchez C., Livage J., Launay J.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -104, № 2. -Р. 3194—3202.
13. Дорохова Е.Н., Тарасова Н.С. // Журн. неорган. химии. -1978. -№ 6. -С. 1529—1534.
14. Омельченко В.А., Цыганок Л.П., Вишникин А.Б. и др. // Кординац. химия. -1990. -16, № 2. -С. 212—217.
15. Cunniff P. Official methods of analysis of the AOAC, 16-th. ed. -Maryland: AOAC International, 1999.
16. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С. -М.: Мир, 1999.

Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара

Поступила 25.09.2009

УДК 543.33:546.55:546.06

В.Н. Лещенко, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив, А.К. Трофимчук

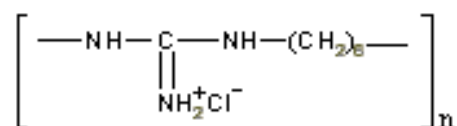
СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТРИЛОНА Б, ФИКСИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИАМИНАМИ

Синтезирован супрамолекулярный сорбент с функциональными этилендиаминтетраацетатными группами, определены оптимальные условия его получения. Изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II), никеля (II), цинка (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II), установлены условия группового концентрирования и последующей десорбции переходных металлов. Разработана методика их сорбционно-атомно-эмиссионного определения в природных и питьевых водах.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое использование сорбционных методов разделения и концентрирования элементов требует поиска и разработки новых типов сорбентов. Избирательность и эффективность сорбентов определяется, прежде всего, наличием в полимерной матрице или поверхностном слое сорбента функционально-аналитических групп, которые в соответствии с природой содержащихся в них донорных атомов и их стехиометрическими возможностями образуют различающиеся по устойчивости комплексы с ионами металлов. Структура и свойства матрицы также существенно влияют на свойства сорбента. Извлечение ионов металлов из растворов комплексообразующими сорбентами на основе кремнезема — один из наиболее перспективных методов концентрирования микроэлементов [1—3].

Широкие возможности открываются с применением сорбентов, в которых закрепление органического комплексообразующего реагента на поверхности происходит через промежуточный слой полимерных молекул, в качестве которого часто используют полиамины. Нами показано, что

для этих целей целесообразно использовать водорастворимый полимер полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГХ) [4]:



где n в промышленных образцах находится в пределах от 30 до 90. Фиксация полигексаметиленгуанидин хлорида на поверхность силикагеля происходит за счет многоцентрового связывания ПГМГ с силанольными группами поверхности, а также за счет сил Ван-дер-Ваальса. В то же время часть аминогрупп не участвует во взаимодействии с поверхностью и может выступать в качестве “активных” групп для дальнейшего взаимодействия с органическими реагентами, в состав которых входят кислотные группы ($\text{—SO}_3\text{H}$, —COOH). В связи с этим представляет интерес изучение взаимодействия силикагеля с фиксированным на поверхности полигексаметиленгуанидин хлоридом с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кисло-

© В.Н. Лещенко, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив, А.К. Трофимчук, 2010

ты (ЭДТА), являющийся общим неспецифическим групповым реагентом, который образует устойчивые координационные соединения более чем с 20 ионами металлов [5].

В работах [5—9] описаны комплексообразующие свойства и химическое взаимодействие $N(CH_2COOH)_2$ -групп, ковалентно связанных с поверхностью силикагеля. Известны сорбенты на основе полимерной матрицы, в состав которой входят иминодиацетатные группы [5—7]. К недостаткам этих сорбентов следует отнести сложность и трудоемкость их синтеза, невысокую обратимость сорбции–десорбции и низкие кинетические характеристики. При синтезе химически модифицированных силикагелей с функциональными группами $N(CH_2COOH)_2$ используют дорогостоящие модификаторы и органические растворители, что ограничивает их практическое использование [8, 9].

Цель настоящей работы — изучение условий получения супрамолекулярного сорбента на основе силикагеля, импрегнированного полигексаметиленгуанидином, с функциональными группами ЭДТА и его сорбционной активности по отношению к ионам тяжелых и цветных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные растворы ионов металлов с концентрацией 0.1 моль/дм³ готовили с использованием аттестованных растворов МСО СКТЬ, ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины (Одесса), растворы с меньшими концентрациями — разведением исходных растворов дистиллированной водой непосредственно перед экспериментом. Необходимое значение pH создавали добавлением HCl, HNO₃ либо NaOH и контролировали pH-метром-милливольтметром pH-150M.

Равновесную концентрацию ЭДТА определяли обратным титрованием сульфата магния раствором этилендиамина тетраацетата натрия с известной концентрацией с индикатором эриохром черный Т [10]. Концентрацию сорбированных ЭДТА-групп рассчитывали как разницу между начальной и равновесной концентрацией ЭДТА в растворах либо проводили десорбцию ЭДТА с поверхности сорбента 0.1 М хлористоводородной кислотой, а далее определяли количество органического углерода в десорбате с использованием анализатора общего органического углерода фирмы Shimadzu.

Сорбцию металлов изучали в статическом и динамическом режимах. Полноту сорбции рас-

считывали как разницу между начальной и равновесной концентрацией металла в водной фазе.

Равновесные концентрации металлов определяли спектрофотометрическим методом по интенсивности окраски комплексов меди (II), цинка (II), свинца (II) и кобальта (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином [11], никеля (II) — с диметилглиоксимом [12], а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой I CAP 6500 DUO.

Все сорбенты были синтезированы на основе силикагеля Silika Gel 60 фирмы Merck (фракция 0.16—0.2 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность 260 м²/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Фиксацию полигексаметиленгуанидин хлорида на поверхности дисперсных носителей проводили в статических условиях сорбции. Синтез силикагеля с импрегнированным на его поверхности полигексаметиленгуанидин хлоридом осуществляли следующим образом. В круглодонную колбу объемом 2 дм³ вносили 10 г ПГМГХ (товарный продукт полисепт, $M \sim 10000$), добавляли 250 см³ дистиллированной воды и перемешивали при помощи механической мешалки при комнатной температуре в течение 60 мин до полного растворения ПГМГХ. После этого к полученному раствору добавляли 100 г силикагеля и перемешивали на протяжении 2 ч. Полученный сорбент переносили в аппарат Соксклета и отмывали от излишка ПГМГХ дистиллированной водой на протяжении 12 ч. Далее сушили под вакуумом при температуре 80 °С с помощью водоструйного насоса для удаления избытка влаги. Поверхностная концентрация ПГМГ-групп в расчете на молекулярную массу полимерного звена составляла 0.5 ммоль/г. В результате вышеописанного синтеза на поверхности SiO₂ осуществлялось прочное закрепление полигексаметиленгуанидин хлорида: ПГМГ не смывался с поверхности силикагеля разбавленными растворами кислот. Частично десорбция происходила лишь при использовании концентрированных HCl и HNO₃.

При исследовании условий получения СГ-ПГМГ-ЭДТА в конические колбы объемом 25—50 см³ вносили 0.5000 г ПГМГ-СГ, добавляли 25 см³ 0.02 М раствора ЭДТА с различным уровнем кислотности pH от 1 до 7. Время контакта фаз варьировали от 5 до 60 мин. Далее раствор декантировали и определяли равновесную концентрацию ЭДТА.

Время установления сорбционного равновесия при извлечении этилендиаминтетрауксусной кислоты составляет 15 мин. Установлено, что сорбция ЭДТА существенно зависит от уровня кислотности (рис. 1). Максимальное извлечение ЭДТА из раствора наблюдается в области pH 2.7—3. При последующем увеличении кислотности происходит резкое уменьшение сорбции ЭДТА и визуально наблюдается выпадение осадка, что связано с уменьшением растворимости этилендиаминтетраацетата натрия и образованием в растворе при pH 1.6—1.8 его незаряженной формы — этилендиаминтетрауксусной кислоты [5].

Изотермы сорбции этилендиаминтетраацетата натрия, приведенные на рис. 2, можно отнести к L-типу [13], что свидетельствует о химической природе взаимодействия СГ-ПГМГ с ЭДТА. Максимальная сорбционная емкость по ЭДТА, рассчитанная из изотерм сорбции при pH 3 и 5, составляет 0.052 и 0.016 ммоль/г соответственно.

Следует отметить, что этилендиаминтетраацетат натрия жестко не зафиксирован на поверхности сорбента. Исследования показали, что десорбция ЭДТА с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА начинается при pH 3 и происходит количественно в среде 0.1 М растворов HCl либо HNO₃. Это позволяет легко десорбировать с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА комплексы металлов с их последующим определением в элюате.

На основании проведенных исследований предложена следующая методика синтеза СГ-ПГМГ-ЭДТА. В круглодонную колбу объемом 2 дм³ к предварительно синтезированному СГ-ПГМГ массой 40 г добавляли 200 см³ 0.01 М ЭДТА, создавали pH 2.7—3.0 и контактировали

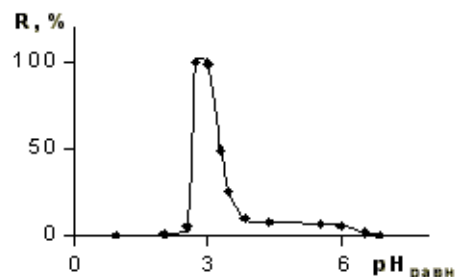


Рис. 1. Зависимость сорбции этилендиаминтетраацетата натрия на поверхности СГ-ПГМГ от pH. $V=25\text{ см}^3$, $m=0.5\text{ г}$, $C_{\text{ЭДТА}}=0.002\text{ М}$, $\tau=30\text{ мин}$.

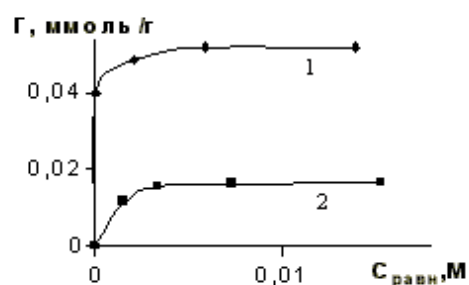
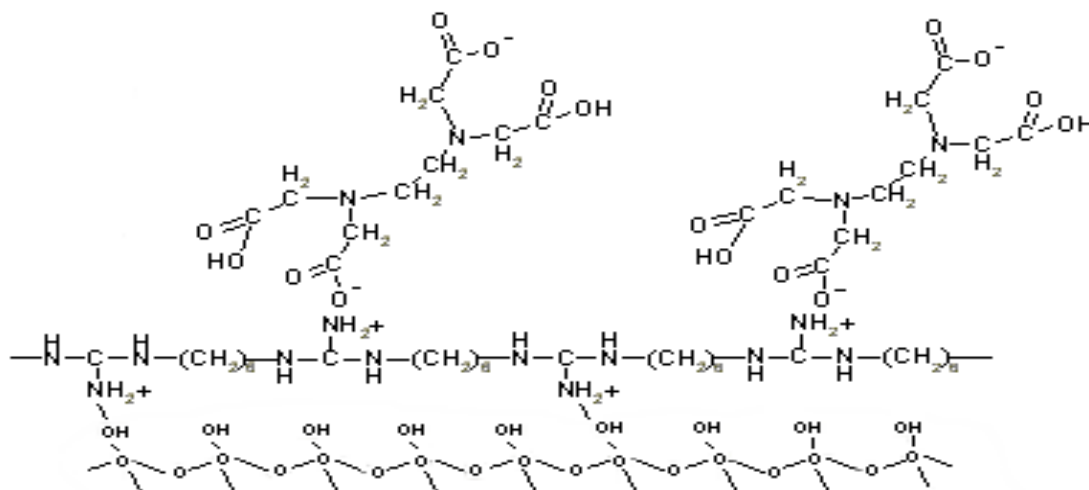


Рис. 2. Изотермы сорбции этилендиаминтетраацетата натрия на поверхности СГ-ПГМГ: 1 — pH 3; 2 — pH 5. $V=25\text{ см}^3$, $m=0.5\text{ г}$, $\tau=30\text{ мин}$.

на протяжении 30—40 мин. Полученный сорбент переносили на фильтр воронки Бюхнера, промывали большим количеством дистиллированной воды под давлением водоструйного насоса до полного удаления избытка ЭДТА и сушили при температуре 80 °С для удаления избытка влаги.

Концентрация функциональных ЭДТА-групп сорбента составляла 0.04—0.045 ммоль/г в зависимости от уровня pH, при котором осуществлялась



фиксация этилендиаминтетраацетата натрия на поверхности.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что при взаимодействии ЭДТА с силикагелем, импрегнированным полигексаметиленгуанидином, образуются супрамолекулярные фрагменты со структурой, приведенной выше на схеме.

Нами были исследованы в статическом и динамическом режимах сорбционные характеристики СГ-ПГМГ-ЭДТА по отношению к ионам меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II). Сорбцию железа (III) не изучали, так как образование комплексов железа с ЭДТА в растворах происходит в интервале значений pH 0.5—0.9 [5], при котором этилендиаминтетраацетат десорбируется с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА.

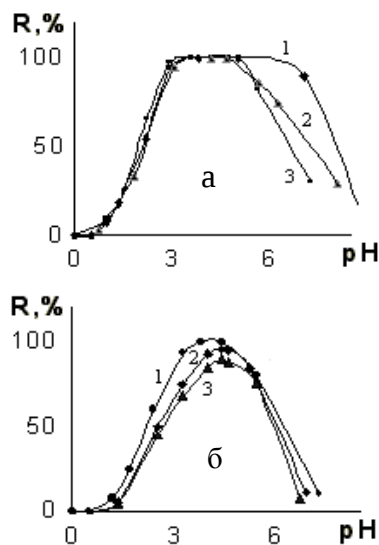


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов металлов на СГ-ПГМГ-ЭДТА от pH: 1 — Cu(II); 2 — Ni(II); 3 — Pb(II) (а); 1 — Zn(II); 2 — Cd(II); 3 — Co(II) (б). $V=25 \text{ см}^3$, $m=0.5 \text{ г}$, $C_M=1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\tau=30 \text{ мин}$.

Оптимальными условиями извлечения исследуемых металлов из растворов является pH 3—6 (рис. 3). При этом степень сорбции меди (II), никеля (II), свинца (II) и цинка (II) составляет более 99 %, а кобальта (II) и кадмия (II) — 95 %. Диапазон pH максимального извлечения ионов металлов совпадает с диапазоном pH образования их комплексов с ЭДТА в водных растворах [5]. Понижение степени извлечения из растворов с $\text{pH} < 2$ связано не только с уменьшением устойчи-

вости комплексов металлов с ЭДТА, но и с разрушением супрамолекулярных фрагментов вследствие десорбции этилендиаминтетраацетата с поверхности сорбента. Величины pH 50 %-й сорбции катионов металлов составляют 1.8, 1.9, 2.0, 2.2, 2.4 и 2.5 для Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) и Co(II) соответственно. Порядок сорбции катионов согласуется с порядком уменьшения констант устойчивости аналогичных комплексов в водных растворах [14]. При значениях $\text{pH} > 7$ наблюдается уменьшение степени извлечения катионов металлов, что обусловлено образованием в растворе различных форм гидроксокомплексов металлов и отсутствием их взаимодействия с комплексообразующими группами сорбента.

Исследование кинетики сорбции металлов на СГ-ПГМГ-ЭДТА показало, что сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро и не превышает 5 мин при комнатной температуре для всех исследуемых катионов.

В оптимальных условиях были исследованы зависимости сорбции металлов от их концентрации в растворе. На рис. 4 приведены изотермы Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) и Co(II). Изотермы сорбции могут быть отнесены к L-типу, что свидетельствует о наличии специфического взаимодействия ионов металлов с поверхностью сор-

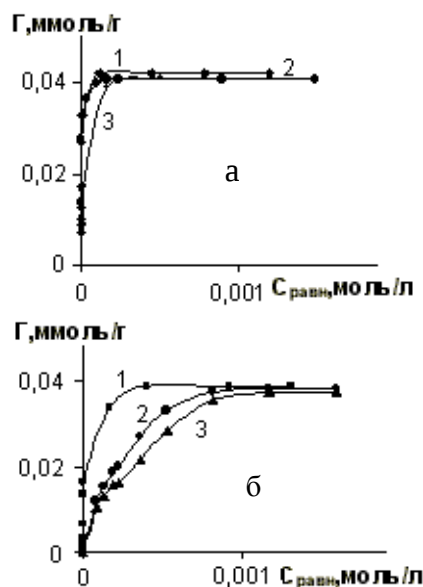


Рис. 4. Изотермы сорбции катионов металлов на поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА. $V=25 \text{ см}^3$, $m=0.5 \text{ г}$, $\tau=10 \text{ мин}$, $\text{pH} 4$, $C_{\text{ЭДТА}}=0.045 \text{ ммоль/г}$. Обозначения кривых те же, что и на рис. 3.

бента и высокой сорбционной способности СГ-ПГМГ-ЭДТА по отношению к низким концентрациям исследуемых металлов. Это, в свою очередь, позволяет надеяться на высокую эффективность извлечения данных катионов из растворов с их низкими концентрациями. Максимальная емкость составляет 0.04 ммоль/г сорбента. Соотношение концентрации ЭДТА, закрепленного на поверхности СГ-ПГМГ, к концентрации исследуемых металлов позволяет сделать вывод об образовании на поверхности комплексов состава М:ЭДТА = 1:1. Данное соотношение идентично составам комплексов металлов с этилендиаминтетраацетатом натрия, образующихся в водных растворах [10]. Коэффициенты распределения Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) для СГ-ПГМГ-ЭДТА, рассчитанные из горизонтальных участков изотерм сорбции, достигают значения $2 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Это свидетельствует о возможности проведения эффективного сорбционного концентрирования исследуемых металлов из больших объемов растворов, содержащих их низкие концентрации. Для Cd(II) и Co(II) коэффициент распределения на порядок ниже и составляет $1 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Известно, что ЭДТА образует устойчивые комплексы с катионами кальция и магния, содержащимися в природных водах в концентрациях, на несколько порядков превышающих концентрации исследуемых металлов, а концентрации кальция и магния в питьевых водах не должны превышать 150 и 30 мг/см³ соответственно [15–17]. Комплексонаты этих элементов образуются в водных растворах в широком диапазоне pH — от 4 до 12 [5].

В связи с этим была исследована сорбция переходных металлов в присутствии различных концентраций кальция и магния в статических и динамических условиях при различных значениях pH, объема водной фазы, времени контакта фаз и скорости пропускания раствора. Установлено, что статический метод концентрирования микроэлементов малоэффективен при наличии в водных растворах даже незначительных концентраций щелочно-земельных металлов. В динамических условиях при значениях pH 3–4 извлечению меди (II), никеля (II), цинка (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II) не мешают катионы кальция и магния при их суммарной концентрации, не превышающей 0.25 г/дм³. При большем содержании щелочно-земельных металлов в растворе их влияние можно нивелировать увеличением на-

вески сорбента. Установлено, что в динамических условиях скорость пропускания растворов не должна превышать 0.5 см³/мин. В зависимости от содержания ионов переходных металлов пропускаемый объем анализируемого раствора можно изменять в широких пределах от 25 до 250 см³, сорбция при этом остается количественной.

Изучение десорбции переходных металлов с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА хлористоводородной и нитратной кислотами разных концентраций показали, что десорбция исследуемых металлов лучше всего осуществляется 0.1 М HNO₃.

Как указано в работе [5], все катионы 3d-элементов в двухвалентном состоянии образуют с ЭДТА при pH < 3 протонированные комплексонаты, устойчивость которых, по сравнению с непротонированными формами, уменьшается незначительно. Таким образом, разрушения хелатной структуры комплекса при десорбции металлов растворами кислот не происходит и при десорбции в раствор переходят комплексонаты меди (II), никеля (II), цинка (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II).

Как указывалось ранее, полигексаметиленгуанидин на поверхности силикагеля закреплен прочно и его десорбция даже растворами концентрированных кислот осуществляется лишь на 5–10 %. Это делает возможным восстановление супрамолекулярного слоя сорбента после десорбции катионов переходных металлов путем повторного импрегнирования ЭДТА на поверхность СГ-ПГМГ.

Проведенные исследования положены в разработку сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов в питьевых и природных водах.

При определении меди (II), никеля (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II) методом “введено–найденно” создавали модельные растворы. Для этого в 25 см³ воды с pH 3.5 (устанавливали 0.1 М раствором HNO₃) вводили различные концентрации переходных металлов — 64 и 48 мг/см³ Ca(II) и Mg(II) соответственно (среднее содержание в питьевых водах). Раствор пропускали через колонку с 1 г сорбента со средней скоростью 0.5 см³/мин, десорбировали 10 см³ 1 М HNO₃ и определяли содержание металлов в элюате атомно-эмиссионным методом.

При определении переходных металлов в колодезной и водопроводной воде 100 см³ воды с pH 3.5 (создавали 0.1 М раствором HNO₃) про-

Результаты определения переходных металлов сорбционно-атомно-эмиссионным методом в модельном растворе (I), колодезной (II) и водопроводной (III) водах ($n=4$, $P=0.95$)

Тип воды	Введено, мкг (исходная концентрация, мг/дм ³)	Найдено, мкг, $x \pm \Delta x$ (S_r)	ПДК* мг/дм ³	Тип воды	Введено, мкг (исходная концентрация, мг/дм ³)	Найдено, мкг, $x \pm \Delta x$ (S_r)	ПДК* мг/дм ³
Ион меди (II)					10.6 (0.42)	10.1 ± 0.4 (0.03)	
I	12.2 (0.49)	12.3 ± 0.6 (0.05)	1.0		14.2 (0.57)	14.2 ± 0.2 (0.01)	
	24.4 (0.98)	24.9 ± 1.2 (0.05)		II	—	0.18 ± 0.003 (0.01)	
	36.6 (1.46)	36.6 ± 1.8 (0.05)		III	—	0.20 ± 0.006 (0.02)	
	48.8 (1.95)	48.6 ± 1.9 (0.04)		Ион никеля (II)			
II	—	0.3 ± 0.0 (0.07)		I	3.8 (0.15)	3.8 ± 0.1 (0.02)	0.1
III	—	0.6 ± 0.1 (0.08)			7.5 (0.30)	7.4 ± 0.2 (0.03)	
Ион кадмия (II)					11.3 (0.45)	11.2 ± 0.3 (0.02)	
I	0.12 (0.0048)	0.12 ± 0.01 (0.04)	0.001		14.8 (0.59)	14.8 ± 0.7 (0.05)	
	0.23 (0.0092)	0.23 ± 0.01 (0.05)		II	—	0.18 ± 0.1 (0.07)	
	0.33 (0.0132)	0.33 ± 0.01 (0.04)		III	—	0.31 ± 0.1 (0.06)	
	0.47 (0.0188)	0.45 ± 0.01 (0.02)		Ион свинца (II)			
II	—	0.01 ± 0.001 (0.20)		I	3.41 (0.14)	3.64 ± 0.07 (0.02)	
III	—	0.02 ± 0.002 (0.09)			6.81 (0.27)	6.15 ± 0.21 (0.03)	
	Ион кобальта (II)					10.22 (0.41)	9.59 ± 0.21 (0.02)
I	3.5 (0.14)	3.5 ± 0.1 (0.02)	0.1		13.63 (0.55)	13.46 ± 0.54 (0.04)	
	7.5 (0.30)	6.8 ± 0.4 (0.06)		II	—	0.20 ± 0.01 (0.03)	
				III	—	0.40 ± 0.01 (0.07)	

* ПДК в питьевой воде согласно данным работ [15–17].

пускали через колонку с 2 г сорбента со средней скоростью 0.5 см³/мин, десорбировали 10 см³ 1 М HNO₃ и определяли содержание металлов в элюате атомно-эмиссионным методом. Результаты определения меди (II), никеля (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II) в модельных растворах и природных водах, приведенные в таблице, свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости методики.

Изучали возможность многостадийной сорбции–десорбции переходных металлов исследуемым сорбентом. Для этого через колонку, заполненную 2.0 г СГ-ПГМГ-ЭДТА, пропускали модельный раствор металлов, десорбировали комплексы [МЭДТА]²⁻ с поверхности СГ-ПГМГ 10 см³ 1 М нитратной кислоты и промывали сорбент дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем восстанавливали супрамолекулярный слой, для чего пропускали 25 см³ 0.02 М раствора ЭДТА с pH 3 со средней скоростью 0.5 см³/мин

и отмывали полученный СГ-ПГМГ-ЭДТА дистиллированной водой от избытка этилендиаминтетраацетата натрия. Через готовый сорбент опять пропускали модельный раствор переходных металлов и процедуру повторяли 8 раз. Степень извлечения меди (II), никеля (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II) из модельных растворов во всех случаях составляла 99–100 %, десорбция также проходила количественно.

Таким образом, синтезированный нами супрамолекулярный сорбент, импрегнированный полигексаметилен гуанидином, с функциональными группами этилендиаминтетраацетата не уступает по своим характеристикам химически модифицированным силикагелям с иминодиацетатными группами [6–9], однако его значительным преимуществом является простота синтеза, невысокая стоимость расходных материалов и отсутствие токсичных компонентов.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано супрамолекулярний сорбент із функціональними етилендіамінтетраацетатними групами, визначено оптимальні умови його одержання. Вивчено його сорбційні властивості стосовно йонів міді (II), нікелю (II), цинку (II), свинцю (II), кадмію (II) та кобальту (II), встановлено умови групового концентрування і наступної десорбції перехідних металів. Розроблено методику їхнього сорбційно-атомно-емісійного визначення в природних і питних водах.

SUMMARY. Supramolecular sorbent with functional groups of ethylenediaminetetraacetate was synthesized. Optimal conditions for synthesis were determined. Sorption properties for copper (II), nickel (II), zinc (II), lead (II), cadmium (II) and cobalt (II) were studied. Conditions of group concentration and the following desorption of transition metals were established. The method of their sorption-atomic-emission determination in natural and sweat waters was developed.

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. -М.: Наука, 2007.
2. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: Физматлит, 2003.
3. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Несторенко П.Н. // Журн. аналит. химии. -1983. -С. 1684—1705.

4. Trofimchuk A.K., Maglovana T.V., Leshchenko V.N. // Polish. J. Chem. -2008. -**82**. -Р. 453—459.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. -М.: Химия, 1970.
6. Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. и др. // Журн. неорганич. химии. -1990. -**35**, № 4. -С. 960.
7. Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Лисичкин Г.В. // Докл. АН СССР. -1980. -**250**, № 3. -С. 635—638.
8. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. // Журн. ВХО им Д.И. Менделеева. -1979. -**24**, № 3. -С. 294—295.
9. А.с. СССР, № 850204. -Бюл. изобрет., 1981. -№ 28.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
11. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -1992. -**33**, № 6. -С. 570—574.
12. Органические реактивы для определения неорганических ионов, Ni. -М.: НИИТЭХИМ, 1970.
13. Giles C.N., McEvans T.H., Nakhva S.N., Smith D. // J. Chem. Soc. -1960. -**9**. -Р. 3943.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. -6-е изд., перераб и доп. -М.: Химия, 1989.
15. ГОСТ 2874-82. Вода питна.
16. ДержсанПін-96. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання.
17. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев

Поступила 08.10.2009