

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 86 / Vol. 86

2020

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- К. В. Терещенко, С. Г. Неділько, О. В. Петренко, М. С. Слободяник, В. П. Чорний
Синтез та люмінесцентні властивості твердих розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ 3
- Т. О. Плутенко, О. І. В'юнов, Б. С. Хоменко, А. Г. Білоус
Синтез та діелектричні властивості кераміки $La_{0,67-x}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ 13

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- Омельчук А. О., Павленко Т. В., Іваненко О. П., Погоренко Ю. В., Скриптур І. М.
Взаємодія діоксиду титану з евтектичним розплавом $NaCl - CaCl_2$ 24
- М. В. Мороз, О. В. Решетняк, П. Ю. Демченко, М. В. Прохоренко, Л. В. Соляк,
Б. П. Рудик, О. Б. Перевізник, С. В. Прохоренко
Термодинамічні властивості срібловмісних сполук системи $Ag-Fe-Sn-S$,
отриманих низькотемпературним твердофазним синтезом. 34
- Р. Є. Хома, А. А.-А. Еннан, О. М. Чеботарьов, С. В. Водзінський,
Р. М. Длубовський, С. В. Топоров
Електрохімічні властивості водних розчинів амінометансульфонатів натрію 51

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

K. V. Terebilenko, S. G. Nedilko, O. V. Petrenko, M. S. Slobodyanik, V. P. Chornii
synthesis and luminescence properties of $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ solid solutions 3

T. O. Plutenko, O. I. V'yunov, B. S. Khomenko, A. G. Belous
Synthesis and dielectric properties of $La_{0,67-x}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$) ceramics 13

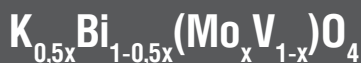
PHYSICAL CHEMISTRY

Omelchuk A. O., Pavlenko T.V., Ivanenko O. P., Pohorenko Yu.V., Skryptun I. M.
Interaction of titanium dioxide with eutectic melt $NaCl - CaCl_2$ 24

M. V. Moroz, O. V. Reshetnyak, P. Yu. Demchenko, M. V. Prokhorenko, L. V. Soliak, B. P. Rudyk, O. B. Pereviznyk, S. V. Prokhorenko
Thermodynamic properties of silver-containing compounds of the Ag–Fe–Sn–S system obtained by low-temperature solid-state synthesis. 34

R. E. Khoma, A. A.-A. Ennan, A. N. Chebotarev, S. V. Vodzinskii, R. M. Dlubovskii, S. V. Toporov
electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates 51

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ



К. В. Тереміленко^{1*}, С. Г. Неділько¹, О. В. Петренко¹, М. С. Слободяник¹, В. П. Чорний²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

² Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна

*e-mail: ktereilenko@gmail.com

Анотація. Досліджено умови гетеровалентного заміщення в катіонних та аніонних позиціях системи $x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MoO}_4 - (1-x)\text{BiVO}_4$ у межах $x=0,1-0,9$ із формуванням твердих розчинів загального складу $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$, що мають структурний тип шееліту. Всі представники ряду одержано методом твердофазної взаємодії. Методом ІЧ- спектроскопії та рентгенографії порошку показано, що молібден та ванадій займають одну кристалографічну позицію зі статистичним розподілом по ній в межах заміщення $x = 0,1-0,9$ та з пониженням симетрії каркасу від тетрагональної до моноклінної при зростанні вмісту молібдену. Компенсація заряду реалізується завдяки пропорційному заміщенню в поліедри бісмуту на змішані $(\text{K}/\text{Bi})\text{O}_8$ поліедри. За даними спектроскопії дифузного відбиття показано, що при зростанні величини заміщення x також відбувається пропорційне збільшення ширини забороненої зони від 2,33 до 2,72 еВ для одержаних напівпровідників. Власну фотолюмінесценцію зразків серії спостерігають за низьких температур, однак вона відсутня за кімнатної температури. Інтегральна інтенсивність видимої люмінесценції зростає при збільшенні вмісту молібдену в твердих розчинах $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$. Спектри фотолюмінесценції являють собою широку двокомпонентну смугу з максимумами при 620 та 705 нм відповідно. На основі аналізу літературних даних та залежності інтенсивності люмінесценції від вмісту молібдену та бісмуту встановлено, що більш короткохвильова компонента пов'язана з центрами на основі молібдатних груп. Довгохвильова компонента люмінесценції пов'язана з ванадатними групами. В спектрах збудження власної фотолюмінесценції наявні широкі смуги при 375 та 410 нм, які пов'язані з поглинальними переходами в молібдатних та ванадатних молекулярних аніонах відповідно. Досліджені тверді розчини можна використати як матриці для люмінесцентних іонів або для розроблення фотокаталізаторів.

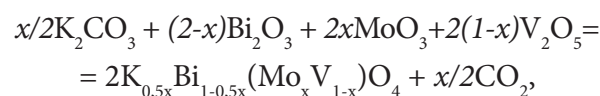
Ключові слова: шееліт, молібден, ванадій, бісмут, твердий розчин.

ВСТУП. Складнооксидні сполуки мо- лібдену і бісмуту зі структурою шееліту ($CaWO_4$) знаходять широке застосування в сучасній техніці та електроніці завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, а також можливості варіювання складу та структури шляхом заміщення в катіонній позиції. Зокрема, сполуки $M^I Bi(MoO_4)_2:M^{III}$, де M^I – лужний елемент, M^{III} – рідкісноземельний елемент, які активно досліджують як перспективні люмінофори [1–4]. Завдяки наявності в молібдатах бісмуту широких смуг поглинання світла в ультрафіолетовому та фіолетовому спектральних діапазонах (250–400 нм), які пов'язані з електронними переходами в молібдатних групах та в іонах Bi^{3+} , ці сполуки є перспективними для застосування при фотокаталітичному розкладанні води [5, 6]. Серед найбільш ефективних підходів до покращення каталітичних властивостей таких молібдатів є контрольована модифікація катіонної підґратки за принципами ізо- та гетеро-валентного заміщення. Водночас досить мало досліджень присвячено впливу заміщення в аніонній підґратці на люмінесцентні та каталітичні властивості молібдатів бісмуту. Лише для кількох представників родини шеелітоподібних молібдатів вивчено процеси заміщення в аніонній позиції молібдену(VI) на вольфрам (VI) [7] або ванадій(V) [8–10]. У цих роботах було продемонстровано, що додавання ванадію зменшує ширину забороненої зони, що, своєю чергою, збільшує привабливість таких складнозаміщених сполук із погляду фотокаталітичних та люмінесцентних застосувань.

Метою цього дослідження є аналіз кристалохімічних особливостей одержання ізоморфних твердих розчинів у системі

$KBi(MoO_4)-BiVO_4$ та встановлення закономірностей зміни структури одержаних керамік, їхньої ширини забороненої зони та люмінесцентних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні реагенти використовували: Bi_2O_3 (х.ч.), MoO_3 (х.ч.), V_2O_5 (ч.д.а.) та K_2CO_3 (х.ч.) без попереднього очищення. Вихідні суміші готувалися зі вказаних компонентів відповідно до наведеної схеми твердофазної взаємодії:



де $x = 0,1 - 0,9$. Одержану суміш у кожному випадку ретельно перетирали з додаванням краплі етилового спирту у агатовій ступці. На першому етапі проводили попереднє нагрівання суміші реагентів до 650K за 1 год для забезпечення розкладання карбонату. На наступному етапі здійснювали постадійне спікання за температури від 700 до 975K із кроком 50 град, витримкою 8 годин та ретельною перешихтовкою на кожній стадії. Процеси фазоутворення контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра «Shimadzu XRD 6000» у режимі відбиття від плоских зразків ($CuK\alpha$ випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ 2\theta$ на хвилину; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $65,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі «Perkin Elmer Spectrum BX» у таблетках KBr для діапазону частот від 400 до 4000 cm^{-1} . Електронні спектри записано на приладі «Thermo Scientific Evolution 600», у діапа-

зоні 190–600 нм із роздільною здатністю 0,2 нм. Люмінесцентні характеристики було одержано з використанням подвійного монохроматора ДФС-12. Як джерело збудження при запису спектрів фотолюмінесценції та її збудження було використано ксенонову лампу ДКсЭЛ-1000, випромінювання якої проходило через призмовий монохроматор ДМР-4.

У ІЧ-спектрах (рис. 1) отриманих твердих розчинів спостерігають широку смугу в області 500–900 см^{-1} . До найбільш інформативної області у представлених спектрах належить діапазон від 400 до 1500 см^{-1} . Із літератури відомо [11], що валентні коливання як молібдатної, так і ванадатної групи розташовуються приблизно в одній області та у випадку тетраедричного оточення знаходяться у діапазоні від 750 до 950 см^{-1} . В усіх досліджених сполуках спостерігають широку смугу без вираженого розділення на складові компоненти, що вказує на те, що і ванадатний, і молібдатний тетраедр статистично розупорядковані за однією позицією. Однак при зростанні вмісту молібдату від $x = 0,5$ до 0,9 (рис. 1) відбувається поява плеча близько 870 см^{-1} та низькоінтенсивної смуги близько 937 см^{-1} , інтенсивність якої зростає при збільшенні вмісту ванадату. Подібну ситуацію було відмічено для твердих розчинів $\text{Li}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$, для яких за ступеня заміщення $x = 0,7$ також з'являються дві додаткові компоненти, які відповідають зростанню ролі валентних коливань, що демонструє вклад саме цієї групи у набір смуг валентних коливань VO_4^{3-} .

Малоінтенсивні деформаційні коливання спостерігають в усіх твердих розчинах близько 440 см^{-1} .

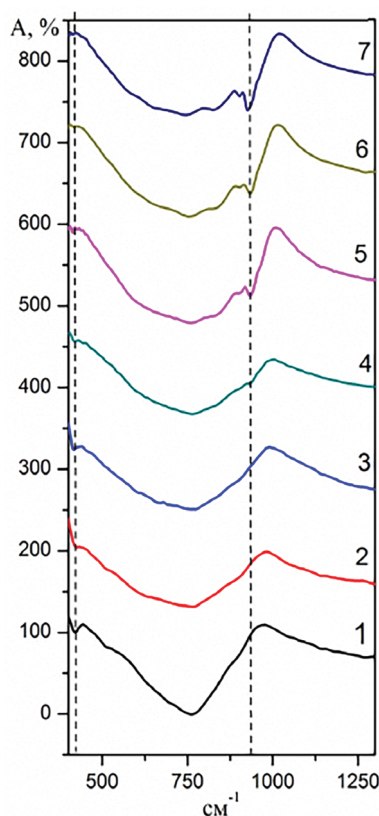


Рис. 1. ІЧ-спектри $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$, $x = 0,1$ (крива 1), $x = 0,2$ (крива 2), $x = 0,3$ (крива 3), $x = 0,5$ (крива 4), $x = 0,7$ (крива 5), $x = 0,8$ (крива 6), $x = 0,9$ (крива 7)

Аналіз кристалографічних даних щодо каркасів, споріднених до шееліту на основі гетеровалентної пари $\text{V}^{5+} - \text{Mo}^{6+}$ показує співіснування двох можливих модифікацій: тетрагональної, яка є ізоструктурною до основоположника ряду, CaWO_4 , [9, 11, 12] та моноклінної деформації, яка характерна для гетеровалентного заміщення $2\text{Ca}^{2+} - \text{M}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{III}}$, де M^{I} – лужний елемент, та M^{III} – рідкісноземельний елемент. Так, у випадку $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}$ перехід із моноклінної до тетрагональної модифікації спостерігають при $x=0,1$ для твердих розчинів складу $\text{M}^{\text{I}}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ [11, 12]. У випадку

досліджених систем спостерігають складнішу залежність. Так, із рентгенограм серії $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ до значення $x = 0,1, -0,3$ зберігається тетрагональна модифікація, оскільки в області кутів $2\Theta = 19$ та 35 виявлено по одному піку, що відповідають піку, який індексується як (101) та (200) відповідно. Пониження симетрії до моноклінної відбувається при $x = 0,5-0,9$ (рис. 2), де кожен із наведених піків подвоюється на (101) та (011) при $19\ 2\Theta$ та (200) розділяється на (200) та (020) при $35\ 2\Theta$.

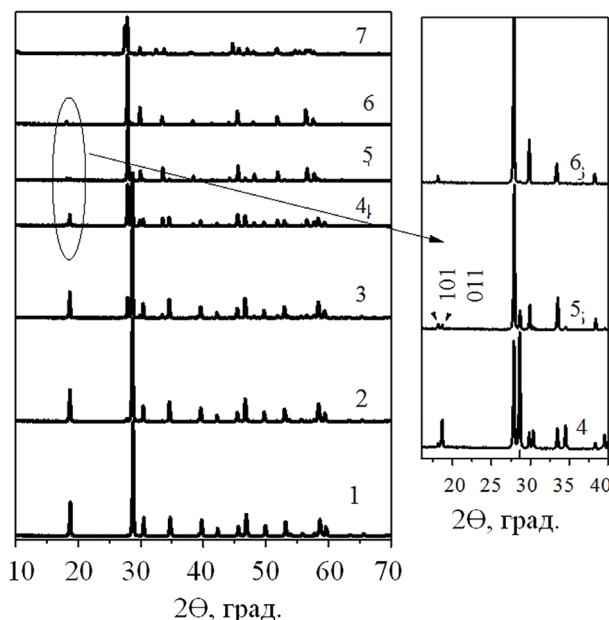


Рис. 2. Рентгенограми твердих розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$, де $x = 0,1$ (крива 1); $0,2$ (крива 2); $0,3$ (крива 3); $0,5$ (крива 4); $0,7$ (крива 5); $0,8$ (крива 6); $0,9$ (крива 7)

Таку особливість поведінки можна розглядати за детального вивчення структурних змін, що при цьому відбуваються у каркасі шееліту. Основоположник родини, $CaWO_4$, кристалізується в тетрагональній сингонії таким чином, що кристалічний

каркас складається з квадратних антипризм CaO_8 та практично правильних тетраедрів WO_4^{2-} . Гетеровалентне заміщення як у катіонній, так і у аніонній позиції призводить до розупорядкування відповідних замісників за позиціями $(K/Bi)O_8$ та $(Mo/V)O_4$, причому у тетраедри $(Mo/V)O_4$ всі довжини зв'язків $Mo/V - O$ залишаються однаковими. При досягненні максимальної напруженості каркасу спостерігають розділення відповідних груп зв'язків на пари, що знижує симетрію як локальних координаційних поліедрів, так і каркасу загалом. Поява часткового упорядкування за позиціями K/Bi є більш ймовірною, ніж для позицій Na/Bi й Li/Bi , оскільки координаційне оточення у калій-заміщених представників є найближчим до початкової фази $CaWO_4$, що ймовірно, і відповідає за збереження тетрагональної модифікації у ширшому діапазоні.

Оцінку ширини забороненої зони для твердих розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ було проведено на основі експериментальних спектрів дифузного відбивання, які було перераховано в спектри поглинання згідно перетворення Кубелки – Мунка. На рис. 3 наведено залежності $(\alpha h\nu)^{1/r} = f(h\nu)$, де α – показник поглинання, а r – константа, яка залежить від характеристик поглинального переходу та електронної будови кристала, $h\nu$ – енергія фотона, що поглинається. Відомо, що сполука $BiVO_4$ є прямозонним напівпровідником із дозволеними поглинальними переходами [13]. Щодо іншої крайньої точки з концентрації ванадію, $KBi(MoO_4)_2$, то наразі відсутні дані щодо характеру зони та станів елементів, якими сформовано стелю валентної зони та дно зони провідності. Однак близькі за

хімічним складом речовини ($\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$) є прямозонними діелектриками з поглинальними переходами в іонах бісмуту та в молекулярних аніонах MoO_4^{2-} [14, 15]. Можна припустити, що й $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ буде прямозонним діелектриком із дозволеними переходами, тому в побудові Тауца (рис. 3) використано значення $r = 0,5$. Як видно із рис. 3, збільшення вмісту молібдену в системі призводить до зростання ширини забороненої зони. Значення величини E_g для всіх досліджуваних зразків: 2,33 еВ ($x = 0,1$), 2,38 еВ ($x = 0,2$), 2,40 еВ ($x = 0,3$), 2,40 еВ ($x = 0,5$), 2,57 еВ ($x = 0,7$), 2,63 еВ ($x = 0,8$), 2,72 еВ ($x = 0,9$).

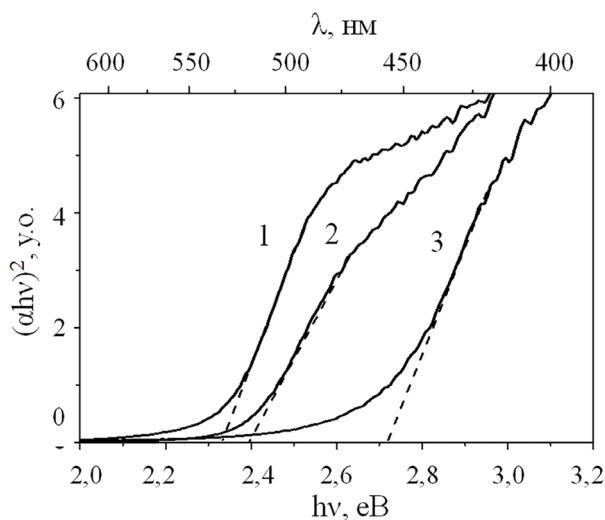


Рис. 3. Побудова Тауца для зразків $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ для $x = 0,1$ (1), $0,5$ (2) та $0,9$ (3)

Для зразків нелегованих сполук серії $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ не спостерігаємо фотолюмінесценцію (ФЛ) за кімнатної температури при збудженні в спектральному діапазоні 250–580 нм. Це пов'язано з тим, що як для молібдатів, так і для ванадатів характерним є сильне температурне гасіння власної ФЛ, тобто такої, яка пов'я-

зана з люмінесценцією матриці [14, 16]. Досить інтенсивну ФЛ було зареєстровано за температури рідкого азоту ($T = 77$ К) для зразка $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ для випадку збуджень на $\lambda_{36} = 380$ нм та 340 нм (рис. 4). Обидва збудження ФЛ припадають на область енергій фотонів, яка більша за ширину забороненої зони цієї сполуки ($h\nu_{36} = 3,26$ еВ та 3,64 еВ відповідно). Отже, має місце так зване *зона-зонне поглинання*, тобто перехід електрона з валентної зони в зону провідності.

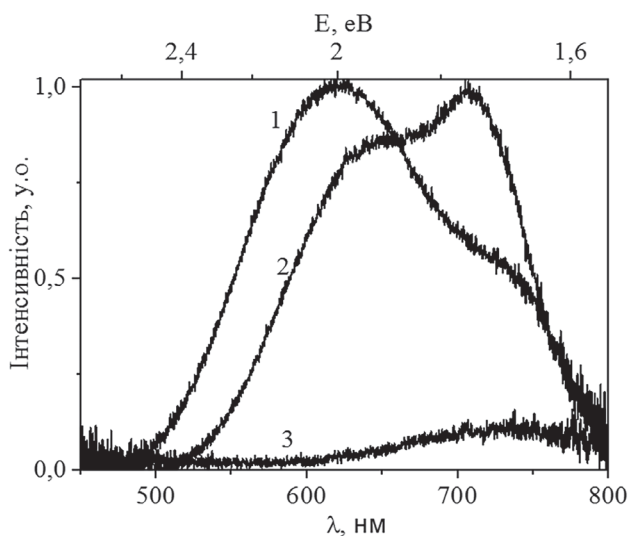


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ (1,2) та $\text{K}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ (3) одержані при збудженні $\lambda_{36} = 380$ нм (1) та 340 нм (2,3) за $T = 77$ К

Як видно з рис. 4, при збудженні як на 340 нм так і на 380 нм спостерігаємо широку двокомпонентну смугу ФЛ із максимумами при 620 та 705 нм. Смуга фотолюмінесценції на 620 нм притаманна різним Ві-вмісним молібдатам, і пов'язана з випромінювальними центрами, які сформовані на основі молекулярних аніонів MoO_4^{2-} або іонів Bi^{3+} [15]. Смуга на 705 нм може бути

пов'язана як із молібдатними групами, що містять дефекти, так і з ванадатними молекулярними аніонами VO_4^{3-} . Відносна інтенсивність цих смуг суттєво залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання. При цьому збільшення концентрації ванадію призводить до загального зменшення інтенсивності фотолюмінесценції. При збудженні на 340 нм спостерігають лише широку смугу з максимумом на 725 нм, яка простягається від 600 до 800 нм. Саме ця смуга може бути пов'язана із центрами люмінесценції на основі VO_4^{3-} молекулярних аніонів. Згідно роботи [17] у системах типу $M_3V_2O_8$ (M: Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn) спостерігають подібну довгохвильову люмінесценцію з максимумом при 670 нм, яка пов'язана із переходами ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ у тетрагональних групах VO_4 . Ці переходи є забороненими зі спіном, їх спостерігають лише за рахунок спин-орбітальної взаємодії при пониженні симетрії ванадатного тетраедра. Згідно даних рентгенофазового аналізу, при збільшенні ванадію в твердих розчинах $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ має місце зростання симетрії системи в цілому, відбувається зменшення інтенсивності випромінювання переходу ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ внаслідок зростання симетрії тетраедрів VO_4 . Тому інтенсивність смуги люмінесценції на 725 нм залишається досить невисокою, незважаючи на зростання кількості груп VO_4 .

Спектри збудження ФЛ наведено на рис. 5. Як видно з рисунка, на спектральній ділянці 260–450 нм можна виділити три смуги з максимумами при 320 нм, 375 нм та 410 нм відповідно. Якщо порівнювати з величиною ширини забороненої зони (для зразка $K_{0,45}Bi_{0,55}Mo_{0,9}V_{0,1}O_4$ величина $E_g = 2,72$ eV), то можна говорити, що всі

смуги збудження ФЛ (450 нм відповідає 2,76 eV) попадають в область зона-зонного поглинання.

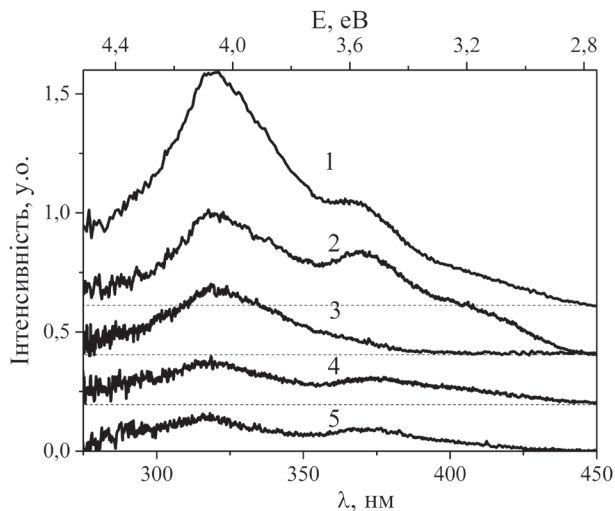


Рис. 5. Спектри збудження ФЛ зразків $K_{0,45}Bi_{0,55}Mo_{0,9}V_{0,1}O_4$ (1-3) та $K_{0,25}Bi_{0,75}Mo_{0,5}V_{0,5}O_4$ (4, 5) одержані для реєстрації ФЛ на $\lambda_{\text{люм}} = 570$ нм (3), 600 (1,4) і 660 нм (2,5) при $T = 77$ К. Спектри рознесено по вертикалі, тонкі штрихові лінії показують рівень нульового сигналу для спектрів 1–4.

Для найбільш короткохвильової реєстрації ($\lambda = 570$ нм) бачимо, що смуга на 320 нм домінує. Водночас як для найбільш довгохвильової ФЛ ($\lambda = 660$ нм) смуги в спектрах збудження на 320 нм та 375 нм мають подібну інтенсивність. При збільшенні концентрацій ванадію та вісмуту інтенсивність смуги збудження на 320 нм суттєво зменшується, що може свідчити про належність короткохвильової люмінесценції (з максимумом на 620 нм) до центрів на основі MoO_4^{2-} , а не на основі іонів Bi^{3+} . Смуга в спектрах збудження на 375 нм може бути пов'язана з дефектними молібдатними групами, а смуга на 410 нм – із ванадатними аніонами.

Таким чином збільшення вмісту мо- лібдену в серії твердих розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ призводить до збільшення ін- тенсивності власної фотолюмінесценції, яка пов'язана з молекулярними аніонами MoO_4^{2-} . Відсутність власної ФЛ у зразках за кімнатної температури лише вказує на наявність каналів безвипромінювальної релаксації енергії збудження в нелегованих зразках. Однак енергія світла, яке поглина- ється молекулярними аніонами MoO_4^{2-} та VO_4^{3-} , може передаватися до люмінесцент- но-активних домішок у таких матрицях, тому багато молібдатів з іонами рідкозе- мельних елементів досліджують як ефек- тивні люмінофори. Крім цього, поглинута енергія може спричинювати фотокаталі- тичну дію.

ВИСНОВКИ. Гетеровалентне заміщення в системі $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ ванадію мо- лібденом та бісмуту калієм призводить до пониження симетрії структури від тетра- гональної до моноклінної. При цьому має місце розупорядкування відповідних заміс- ників за позиціями $(K/Bi)O_8$ та $(Mo/V)O_4$. Значення ширини забороненої зони зро- стає від 2,33 еВ для $x = 0,1$ до 2,72 еВ для $x = 0,9$. Фотолюмінесценцію зразків сис- теми спостерігають лише за низьких тем- ператур, що є характерним для молібдатів та ванадатів бісмуту. Збільшення вмі- сту молібдену в твердих розчинах $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ призводить до збільшення інтенсивності видимої люмінесценції, яка пов'язана з молібдатними та ванадатними молекулярними аніонами. Досліджувані в роботі матеріали можна застосувати як матриці для люмінесцентних іонів або для розроблення фотокаталізаторів.



Дослідження проводили в рамках на- уково-дослідних робіт № 18БФ051-01 та № 19БФ037-01 Київського національ- но університету імені Тараса Шевченка та № 110/14-пр-2019 Національного універ- ситету біоресурсів і природокористування України.

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ SOLID SOLUTIONS

**K. V. Terebilenko^{1*}, S. G. Nedilko¹,
O. V. Petrenko¹, M. S. Slobodyanik¹,
V. P. Chornii²**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska st., Kyiv 01601, Ukraine

²National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroiv Oborony st., Kyiv, 03041, Ukraine

*e-mail: kterebylenko@gmail.com

Abstract. The conditions of heterovalent substitution in cationic and anionic positions of $xK_{0,5}Bi_{0,5}MoO_4 - (1-x)BiVO_4$ system within range of $x = 0.1-0.9$ with forming of $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ solid solutions, those possess scheelite-like type structure have been studied. All the samples of series were obtained by solid state technique. It was shown by IR spectroscopy and X-ray diffraction studies that molybdenum and vanadium occupying one crystallographic position with statistical distribution in $x = 0.1-0.9$ range of substitution. As result a lowering of lattice symmetry from tetragonal to monoclinic take place with increasing of molybdenum content. Charge compensation

in system is realized through proportional substitution of bismuth by potassium in $(K/Bi)O_8$ polyhedra. The data on diffuse reflectance indicate that increasing of substitution degree, x , lead to proportional increasing of band gap values from 2.33 to 2.72 eV for the semiconductors obtained. Intrinsic photoluminescence of the samples has been observed at low temperatures but is absent at room temperature. Total intensity of visible luminescence increases with increasing of molybdenum content in $K_{0.5x}Bi_{1-0.5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ solid solutions. Spectra of photoluminescence consist of wide two-component band with maxima at 620 and 705 nm, respectively. Simultaneous analysis of literature data and dependences of luminescence intensity on molybdenum content allow assumption that short-wavelength component related with centers, those formed on molybdate groups. Long-wavelength component related with vanadate groups. The wide bands at 375 and 410 nm in the photoluminescence excitation spectra were ascribed to absorption transitions in molybdate and vanadate oxyanions, respectively. The solid solutions studied can be used as hosts for luminescent ions or in elaboration of photocatalysts.

Keywords: scheelite, molybdenum, vanadium, bismuth, solid solution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Baur F., Justel T. Eu^{3+} activated molybdates–Structure property relations // Opt. Mater.: X. – 2019. – 1. – P. 100015.
2. Gan Y., Liu W., Zhang W., Li W., Huang Y., Qiu K. Effects of Gd^{3+} codoping on the enhancement of the luminescent properties of a $NaBi(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ red-emitting phosphors // J. Alloys Compd. – 2019. – 784. – P. 1003–1010.
3. Li K., Deun R.V. Low-temperature solid-state synthesis and upconversion luminescence properties in $(Na/Li)Bi(MoO_4)_2:Yb^{3+},Er^{3+}$ and color tuning in $(Na/Li)Bi(MoO_4)_2:Yb^{3+},Ho^{3+},Ce^{3+}$ phosphors // Inorg. Chem. – 2019. – 58. – P. 6821–6831.
4. Terebilenko K., Miroshnichenko M., Tokmenko I., Chornii V., Hizhnyi Y., Nedilko S., Slobodyanik N. Synthesis and luminescence properties of $KBi(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ // Solid State Phenom. – 2015. – 230. – P. 160–165.
5. Yu H., Jiang L., Wang H., Huang B., Yuan X., Huang J., Zhang J., Zeng G. Modulation of Bi_2MoO_6 -based materials for photocatalytic water splitting and environmental application: a Critical review // Small. – 2019. – 15. – P. 1901008.
6. Li S., Bychkov K.L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Ji H., Klyui N.I. Scheelite-related $M^{II}_xBi_{1-x}V_{1-x}Mo_xO_4$ (M^{II} – Ca, Sr) solid solution-based photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation // Dalton Trans. – 2020. – 49. – P. 2345–2355.
7. Kozhevnikova N.M. Synthesis and luminescence properties of a $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ phosphor with a scheelite-like structure // Inorg. Mater. – 2019. – 55. – P. 607–611.
8. Lim C.S., Aleksandrovsky A.S., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S. Microwave sol-gel synthesis, microstructural and spec-

- troscopic properties of scheelite-type ternary molybdate upconversion phosphor $\text{NaPbLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ // *J. Alloys Compd.* – 2019. – **816**. – P. 152–095.
9. You C., Yue L., Colón C., Fernández-Martínez F., Lin L., Gao M. Characterization and photoluminescence properties of $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$: Novel silver based scheelite-type compounds // *J. Lumin.* – 2019. – **210**. – P. 255–260.
 10. Теребіленко К.В., Петренко О.В., Токменко І.І., Слободяник М.С. Кристалохімічні аспекти ізоморфізму в системі $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4\text{--BiVO}_4$ // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2020. – **3**. – С. 197–201.
 11. Zhou D., Pang L.-X., Qu W.-G., Randall C.A., Guo J., Qi Z.-M., Shao T., Yao X. Dielectric behavior, band gap, in situ X-ray diffraction, Raman and infrared study on $(1-x)\text{BiVO}_4\text{--}x(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{MoO}_4$ solid solution // *RSC Adv.* – 2013. – **3**. – P. 5009–5014.
 12. Zhou D., Pang L.-X., Wang H., Guo J., Yao X., Randall C.A. Phase transition, Raman spectra, infrared spectra, band gap and microwave dielectric properties of low temperature firing $(\text{Na}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x})(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ solid solution ceramics with scheelite structures. *J Mater. Chem.* – 2011. – **21**. – P. 18412–18420.
 13. Dunkle S.S., Helmich R.J., Suslick K.S. BiVO_4 as visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**. – P. 11980–11983.
 14. Hizhnyi Y.A., Nedilko S.G., Chornii V.P., Slobodyanik M.S., Zatovsky I.V., Terebilenko K.V. Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ and $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ // *J. Alloys Compd.* – 2014. – **614**. – P. 420–435.
 15. Hizhnyi Y., Nedilko S.G., Chornii V., Nikolaenko T., Zatovsky I.V., Terebilenko K.V., Boiko R. Electronic structure and luminescence spectroscopy of $\text{M}'\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ molybdates. // *Solid State Phenom.* – 2013. – **200**. – P. 114–122.
 16. Pu Y., Huang Y., Tsuboi T., Cheng H., Seo H.J. Intrinsic $[\text{VO}_4]^{3-}$ emission of cesium vanadate $\text{Cs}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ // *RSC Adv.* – 2015. – **5**. – P. 73467–73473.
 17. Nakajima T., Isobe M., Tsuchiya T., Ueda Y., Manabe T. Correlation between luminescence quantum efficiency and structural properties of vanadate phosphors with chained, dimerized, and isolated VO_4 tetrahedra // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – **114**. – P. 5160–5167.

REFERENCES

1. Baur F., Justel T. Eu^{3+} activated molybdates–Structure property relations. *Optical Materials: X*. 2019. **1**: 100015.
2. Gan Y., Liu W., Zhang W., Li W., Huang Y., Qiu K. Effects of Gd^{3+} codoping on the enhancement of the luminescent properties of a $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **784**: 1003.
3. Li K., Deun R.V. Low-temperature solid-state synthesis and upconversion luminescence properties in $(\text{Na/Li})\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ and color tuning in $(\text{Na/Li})\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ phosphors. *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**: 6821.
4. Terebilenko K., Miroshnichenko M., Tokmenko I., Chornii V., Hizhnyi Y., Nedilko S., Slobodyanik N. Synthesis and luminescence properties of $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$. *Solid State Phenomena*. 2015. **230**: 160–165.
5. Yu H., Jiang L., Wang H., Huang B., Yuan X., Huang J., Zhang J., Zeng G. Modulation of Bi_2MoO_6 -based materials for photocatalytic

- water splitting and environmental application: a Critical review. *Small*. 2019. **15**: 1901008.
6. Li S., Bychkov K.L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Baumer V.N., Slobodyanik M.S., Ji H., Klyui N.I. Scheelite-related $M^{II}Bi_xV_{1-x}Mo_xO_4$ (M^{II} - Ca, Sr) solid solution-based photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Dalton Transactions*. 2020. **49**: 2345.
 7. Kozhevnikova N.M. Synthesis and luminescence properties of a $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ phosphor with a scheelite-like structure. *Inorganic Materials*. 2019. **55**: 607.
 8. Lim C.S., Aleksandrovsky A.S., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S. Microwave sol-gel synthesis, microstructural and spectroscopic properties of scheelite-type ternary molybdate upconversion phosphor $NaPbLa(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **816**: 152095
 9. You C., Yue L., Colón C., Fernández-Martínez F., Lin L., Gao M. Characterization and photoluminescence properties of $AgLn(MoO_4)(WO_4)$: Novel silver based scheelite-type compounds. *Journal of Luminescence*. 2019. **210**: 255.
 10. Terebilenko K.V., Petrenko O.V., Tokmenko I.I., Slobodyanik M.S. Crystal-chemical aspects of isomorphism in the system $Na_{0.5}Bi_{0.5}MoO_4-BiVO_4$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. **3**: 197.
 11. Zhou D., Pang L.-X., Qu W.-G., Randall C.A., Guo J., Qi Z.-M., Shao T., Yao X. Dielectric behavior, band gap, in situ X-ray diffraction, Raman and infrared study on $(1-x)BiVO_4-x(Li_{0.5}Bi_{0.5})MoO_4$ solid solution. *RSC Advances*. 2013. **3**: 5009.
 12. Zhou D., Pang L.-X., Wang H., Guo J., Yao X., Randall C.A. Phase transition, Raman spectra, infrared spectra, band gap and microwave dielectric properties of low temperature firing $(Na_{0.5x}Bi_{1-0.5x})(Mo_xV_{1-x})O_4$ solid solution ceramics with scheelite structures. *Journal of Material Chemistry*. 2011. **21**: 18412.
 13. Dunkle S.S., Helmich R.J., Suslick K.S. $BiVO_4$ as visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. **113**: 11980.
 14. Hizhnyi Y.A., Nedilko S.G., Chornii V.P., Slobodyanik M.S., Zatovsky I.V., Terebilenko K.V. Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ and $K_5Bi(MoO_4)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. **614**: 420.
 15. Hizhnyi Y., Nedilko S.G., Chornii V., Nikolaenko T., Zatovsky I.V., Terebilenko K.V., Boiko R. Electronic structure and luminescence spectroscopy of $M'Bi(MoO_4)_2$ ($M' = Li, Na, K$), $LiY(MoO_4)_2$ and $NaFe(MoO_4)_2$ molybdates. *Solid State Phenomena*. 2013. **200**: 114.
 16. Pu Y., Huang Y., Tsuboi T., Cheng H., Seo H.J. Intrinsic $[VO_4]^{3-}$ emission of cesium vanadate $Cs_5V_3O_{10}$. *RSC Advances*. 2015. **5**: 73467.
 17. Nakajima T., Isobe M., Tsuchiya T., Ueda Y., Manabe T. Correlation between luminescence quantum efficiency and structural properties of vanadate phosphors with chained, dimerized, and isolated VO_4 tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*. 2010. **114**: 5160.

Стаття надійшла 16.11.2020

SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$) CERAMICS

*T. O. Plutenko, O. I. V'yunov *, B. S. Khomenko, A. G. Belous*

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Akademik Palladin Avenue 32/34, Kyiv 03142 Ukraine

E-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

ABSTRACT. Solid solutions of Al-doped lithium lanthanum titanates $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system (where $0.15 \leq x \leq 0.3$) have been synthesized by solid-state reaction technique. Light optical microscopy has shown that the grain size of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics insignificantly increases with an increase in lithium/aluminum concentration. The materials $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ show very high dielectric permittivity $\epsilon' > 10^4$ over a relatively wide frequency range ($10^2 \leq f \leq 10^4$ Hz) with no apparent dependence on the x . The impedance spectroscopy study indicates three semicircles on Cole-Cole diagram that can be attributed to electrically different areas of ceramic's grain.

Key words: solid solution, lithium-lanthanum titanate-aluminate, complex impedance, dielectric properties.

INTRODUCTION. Materials with perovskite-related structure (ABO_3) are interesting candidates for a great variety of applications [1, 2]. The compounds of general formula $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ the material substrate for making good ionic conductors [3, 4] and, in particular, lithium has been shown to move in some perovskite systems faster than in any other materials [5, 6]. A large amount of research has been focused on the Ti cation substitution in the $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ system (in particular, at $x=1/6$, $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$) by other metal ions with less tendency toward reduction against Li metal. Simultaneous lithium addition and titanium substitution by aluminum in the system $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ has been in-

vestigated in work [7–10]. Crystal structure of high temperature $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ phase with $0.06 \leq x \leq 0.2$ annealed and quenched from 1273 K was determined [11–13]. Depending on the cooling conditions, the structure can be a perovskite-related orthorhombic or rhombohedral. In the case of an orthorhombic structure, the formation of a superstructure of the basic perovskite is due to two mechanisms: the tilting of octahedra $(\text{Ti}/\text{Al})\text{O}_6$ and the ordering of La^{3+} and Li^+ . The lithium ions are not located at the interstitial A positions of the perovskite structure and their coordination polyhedra is a square pyramid with lithium ion at the apex. Therefore, there is a large amount of non-occupied interstitial positions of this kind for the

lithium ions to move to, and this is likely to be the reason for the very high ionic conductivity of these kinds of materials ($\sim 8 \cdot 10^5$ S/cm for the oxide with $x = 0.25$) [12]. In the case of a rhombohedral structure [11, 14] twisting of TiO_6 octahedra is observed in the structure in order to optimize the distances between oxygen and lanthanum ions. Lithium ions are bonded to four oxygen atoms in a square configuration. This environment for Li is different from the tetrahedral-like coordination.

Another interesting property of the $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ oxides is their dielectric behavior. The authors recently reported a “giant” barrier layer capacitance effect in $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ [9]. It has been demonstrated that the origin of the high dielectric constant ($\epsilon = 2 \cdot 10^5$, $\text{tg } \delta = 0.5$ for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ and $\epsilon = 5 \cdot 10^5$, $\text{tg } \delta = 0.5$ for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ at $10 \leq f \leq 10^3$ Hz) can be attributed to a barrier layer capacitor associated with grain boundary effects in the ion-conducting material [8].

However, dielectric behavior was investigated only for an orthorhombic structure sintered with subsequent quenching. While for the practically important case, when the material is obtained by slow cooling and has a rhombohedral structure, dielectric behavior remains unexplored.

Therefore, in this work for the first time dielectric properties of partially substituted complex low-temperature phase $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (where $0.15 \leq x \leq 0.3$) solid solutions with rhombohedral crystal structure have been investigated. For this, impedance spectroscopy data, recorded at room temperature, have been analyzed. Light optical microscopy has been finally used to analyze the influence of lithium/aluminum concentration on the microstructure of these perovskites. For comparison,

$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ sample, which has a larger number of lithium ions in the structure was investigated.

EXPERIMENTAL SECTION. Samples were obtained from stoichiometric amounts of dried Li_2CO_3 (Merck), Al_2O_3 (Merck), La_2O_3 (Aldrich 99.99%), and TiO_2 (Aldrich 99 %) by solid-state reaction technique. Li_2CO_3 was dried at 300 °C, La_2O_3 at 800 °C and Al_2O_3 , TiO_2 at 600 °C. The mixtures were ground in an agate mortar with acetone, and calcined in air for 6 h at 1200 °C. The rate of temperature increase was 200 °C/hour. The phases were characterized by X-ray powder diffractometry (XRPD) using DRON-4-07 diffractometer (Cu K α radiation, $\lambda = 1.54178$ Å; 40 kV, 20 mA). The unit cell parameters of the samples were determined using FullProf software by the whole-pattern profile-matching Le Bail procedure [15]. The calcined powders were ground and pressed into pellets with a diameter of 8 mm and a thickness of 2 mm under a pressure of 500 kg/cm² (50MPa). The pellets were sintered at 1270–1300 °C depending on Li/Al content (6 h) and were cooled to air temperature with a cooling rate 200 °C/h. Finally, samples with 1 mm thickness were cut out from prepared raw ceramic.

Grain sizes of ceramic samples of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$) system were determined using an optical microscope LOMO MBS-10. Using a semi-automatic computer program imageJ [16] the area of the grain was measured, mathematically found the nominal diameter, equating the resulting area to the area of the circle. The average value of the measured nominal grain diameters was considered the nominal diameter of the characteristic grain. At least 50 grains were measured from three different areas [17]. Sintered cylindrical pellets 8 mm in

diameter and 2 mm thick, with evaporated metal electrodes, were used for electrical measurements. Impedance spectroscopy measurements were conducted using a 1260 Impedance / Gain phase Analyzer (Solartron Analytical).

RESULTS AND DISCUSSION. It has been shown that single-phase solid solutions $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (where $0.15 \leq x \leq 0.3$) are formed at temperatures above 1200 °C using solid-state reaction technique.

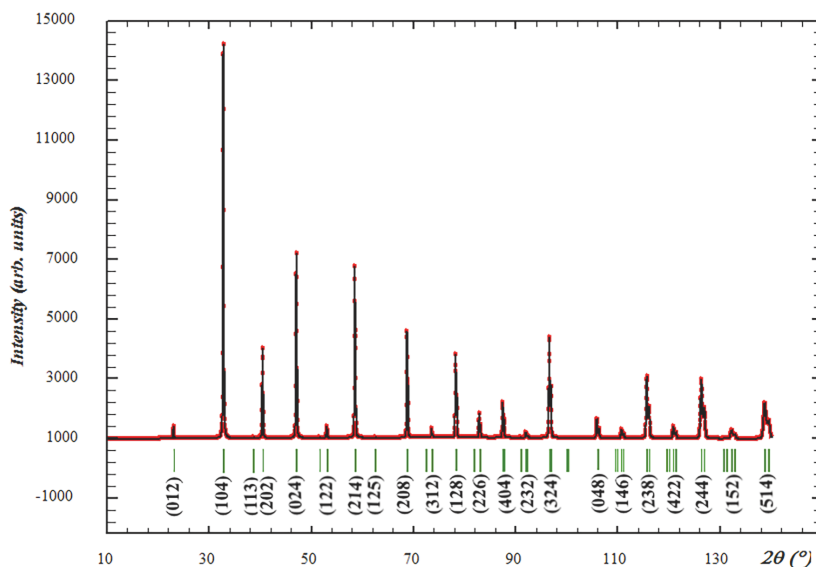


Fig. 1. Experimental (dots) and calculated (line) room-temperature powder X-ray powder diffraction patterns of ceramic samples $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintered at 1300 °C for 2 h. Bars indicate the peak positions.

The unit cell parameters were determined from the XRPD patterns using a rapid whole-pattern profile-matching Le Bail procedure (**Fig. 1**). $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ solid solutions (where $0.15 \leq x \leq 0.3$) materials have a rhombohedral perovskite-related structure (space group $R\bar{3}c$, № 167). In XRPD spectra additional lines of small amount $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ with tetragonal phase symmetry (space group $P4/mmm$, № 123) are observed. The phases observed do not differ in chemical composition. The main difference between these phases is in the crystal structure. Unit cell parameters depend on Li/Al concentration (**Fig. 2**).

Fig. 2 shows the dependence of the unit cell volume of the samples $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system sintered at 1300 °C for 2 h. For the sample $x = 0$ the data given in [18] was used. The dependence is linear and obeys Vegard's law,

which indicates the formation of a continuous series of solid solutions in $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$). Unit cell volume decreases with an increase in x , due to the difference in ionic radii of aluminum and titanium.

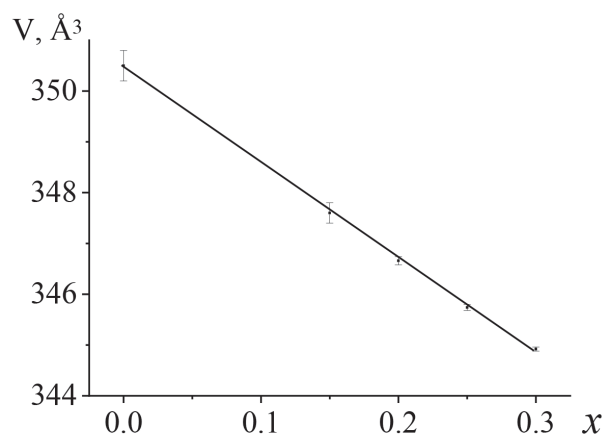


Fig. 2. Unit cell volume of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ solid solutions sintered at 1300 °C for 2 h.

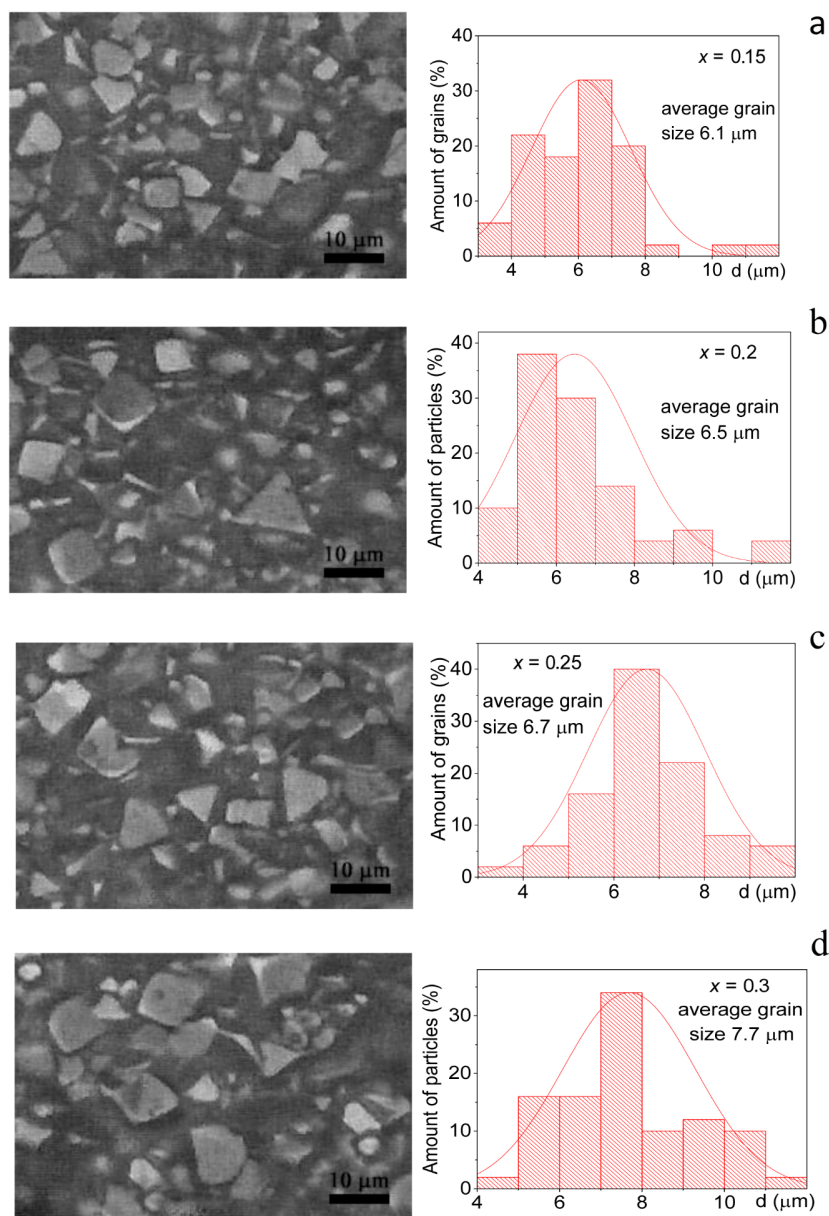


Fig. 3. Optical microscope images of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics, where $x=0.15$ (a), 0.2 (b), 0.25 (c), 0.3 (d).

The ceramic's size and morphology of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ were studied by light optical microscopy (Fig. 3). It has been shown in Fig. 3 that with an increase in x , the average grain size slightly increases from 6.1 μm ($x=0.15$) to 7.7 μm ($x=0.3$). This fact can be attributed to an increase in sintering temperature with an in-

crease in Li/Al content. The boundary between one grain and another is a defect in the crystal structure and so it is associated with a certain amount of energy [19]. As a result, there is a thermodynamic driving force for the total area of boundary to be reduced. With sintering temperature growth in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ grain size

increases accompanied by a reduction in the number of grains, therefore the total area of the grain boundary is reduced.

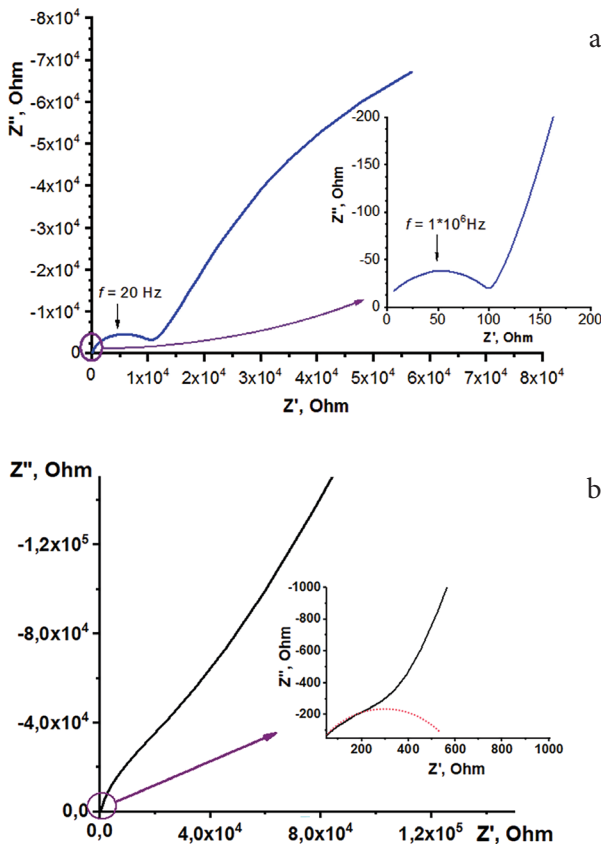


Fig. 4. Complex impedance diagram of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ (a) and $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (b) at room temperature.

The results of the frequency investigation of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics can be analyzed as four types of dependencies: complex impedance (Z^*), complex admittance (Y^*), complex permittivity (ϵ^*), and complex electric modulus (M^*) [20–22]. These complex quantities are interrelated: $M^* = 1/\epsilon^* = j\omega CoZ^* = j\omega Co(1/Y^*)$, where ω is the angular frequency and Co is the capacitance of empty cell (where $j = -1$). Initially, the results of the frequency in-

vestigation of PTCR materials were obtained as $Z'' = f(Z')$ relations (**Fig. 4a**). There are three semicircles on the complex impedance diagram at room temperature for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ solid solution.

For comparison, we present impedance diagrams of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Fig. 4b** shows the complex impedance diagram at room temperature for the $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. One semicircle depressed below the real axis, part of a second semicircle, and a spike at the lowest frequencies are observed. The arc at the highest frequencies is presented in the inset of **Fig. 4b**.

The appearance of three semicircles in the Cole-Cole plots indicates that there are three relaxation mechanisms, which may be due to grain, grain boundary, and electrode polarization. Generally, the arc at high frequency refers to bulk, at low frequency refers to electrode polarization, and middle-frequency area - to grain boundary. The good separation of these semicircles in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ is ascribed to the small pore size. If the pore size is greater than $1 \mu\text{m}$, it would lead to the overlapping of the semicircles like in $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ [8].

The dielectric constant was calculated from an impedance measurement. **Fig. 5** shows dielectric constant (**Fig. 5a**) and dielectric loss (**Fig. 5b**) versus frequency at room temperature. All $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ samples have a high dielectric constant value $\epsilon' > 10^5$ at low frequencies ($f \leq 10 \text{ Hz}$). These values are close for ones of the samples of the orthorhombic high-temperature phases $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ [9, 10]. Whereas it has been shown that $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ sample has a high $\epsilon' > 10^4$ at low frequencies ($f \leq 10 \text{ Hz}$).

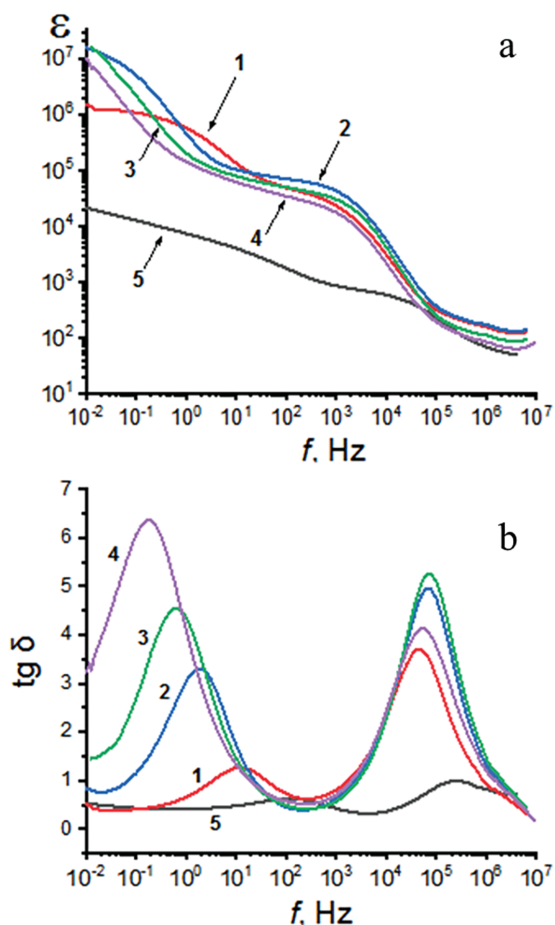


Fig. 5. Dielectric constant (a) and dielectric loss tangent (b) of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ at $x = 0.15$ (1), 0.20 (2), 0.25 (3), 0.3 (4) and $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (5).

Transport of Li ions in $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ occurs via vacancies in the A-site of the perovskite ABO_3 structure. Lithium ions are believed to move transport through the so-called structural conduction channels, i.e. “bottlenecks” formed by oxygen ions. Li ions are located at the center of the square planar windows connecting contiguous oxygen sites (Fig. 6). [14]. The high value of the dielectric constant for the $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ is attributed to the motion of charge carriers (Li ions) both inside and between unit cells. It should be noted

that lithium ion’s movement can contribute to both ionic conductivity and polarization. When lithium ions move from one electrode to another, such motion contributes to ionic conductivity. At the same time, if the motion of lithium ions in structural channels is limited, for example by lanthanum ions, then such displacements of lithium ions contribute to polarization.

In complex perovskites, the A-sites are shared by ions of very different sizes such as La^{3+} and Li^+ and vacancies whereas the B-sites are also shared by ions of different charges and sizes (Fig. 6).

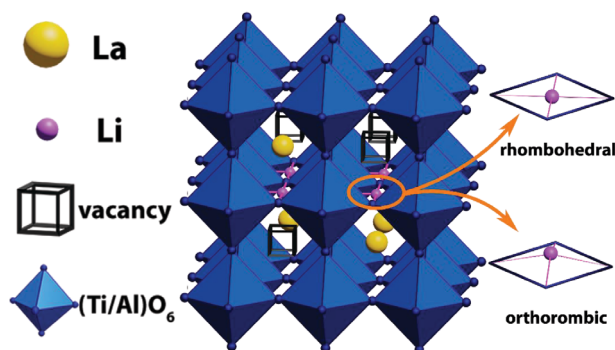


Fig. 6. Schematic representation of the difference in the rhombohedral and orthorhombic $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ structure.

La ions occupy A sites, while Li ions are located at the A-cage faces of the perovskite. The Li^+ ions present a distorted square planar coordination and are located in interstitial positions of the structure, which could explain the very high ionic conductivity of this type of material [11]. The very high dielectric constant of this type of material seems to be related to the location of the lithium atoms within the interstitial positions, providing a great number of sites for the atoms to move through. Compared with the $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, compositions of the $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x$

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system have a lower number of Li^+ and a bigger number of structural vacancies. These conditions cause a lower possibility for $\text{Li}^+ - V_{\text{Li}^+}$ interactions and enhanced opportunities for Li^+ movement. That is why materials synthesized have a higher dielectric constant than the conventional $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$.

It should be noted that the dielectric constant and dielectric loss tangent slightly depends on the content of lithium and aluminum in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system.

CONCLUSIONS. It has been shown that single-phase solid solutions $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$) synthesized by solid-state reaction technique are formed at temperatures higher than 1200 °C. The dielectric properties of ceramic materials have been studied by impedance spectroscopy. Using light optical microscopy shown that the grain size of ceramics in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system slightly increases from 6.1 μm ($x=0.15$) to 7.7 μm ($x=0.3$). Materials exhibit high dielectric constant values ($\epsilon \sim 4 \cdot 10^5$ at 1 Hz) in all ceramic samples that can be explained by the high ionic conductivity of this material. The materials synthesized in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system have a higher dielectric constant than the conventional $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. The dielectric losses increase with increasing lithium concentration that can be attributed to the fact that the size of the structural domains decreases with increasing the annealing temperature.



ACKNOWLEDGEMENTS. The work was supported by the Research program of the Ukrainian National Academy of Sciences “New functional substances and materials for chemical production” (Fine Chemicals), project № 0119U101351.

СИНТЕЗ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Т. О. Плутенко, О. І. В'юнов *,
Б. С. Хоменко, А. Г. Білоус

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Показано, що однофазні тверді розчини в системі $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ в концентраційному інтервалі $0.15 \leq x \leq 0.3$, синтезовані методом твердофазних реакцій, утворюються за температур вище 1200 °C. Тверді розчини $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (де $0.15 \leq x \leq 0.3$) мають ромбоєдричну структуру перовскіту. Параметри елементарної комірки залежать від концентрації Li/Al .

Із ростом концентрації x об'єм елементарної комірки лінійно зменшується через різницю в іонних радіусах алюмінію та титану. Ця залежність підпорядковується закону Вегарда, що вказує на утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (де $0.15 \leq x \leq 0.3$).

Методом оптичної спектроскопії було показано, що розмір зерен кераміки $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ незначно зростає зі збільшенням концентрації літію/алюмінію. Цей факт можна пояснити підвищенням температури спікання зі збільшенням. Зі зростанням температури спікання в $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ збільшується розмір зерен, що супроводжується зменшенням кількості зерен, отже, загальна площа границь зерен зменшується. Дослідження за допомогою методу комплексного імпедансу продемонстрували три півкола на діаграмі Коул –

Коула, які можна віднести до електрично неоднорідних за властивостями ділянок зерен кераміки. Поява трьох напівкіл на діаграмах Коул – Коула вказує на те, що існує три механізми релаксації. Напівколо за високої частоти належить до об'ємної частини зерна, на низькій частоті – до поляризації електродів, а область середньої частоти – до властивостей границі зерен. Діелектричну проникність розраховували за даними вимірювань комплексного імпедансу. Показано, що зразки системи $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ мають велике значення діелектричної проникності $\epsilon' > 10^5$ на низьких частотах ($f \leq 10$ Hz). Водночас зразок $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ має високий значення діелектричної проникності $\epsilon' > 10^4$ на низьких частотах ($f \leq 10$ Гц), що можна пояснити високою іонною провідністю цього матеріалу. Синтезовані матеріали, леговані алюмінієм $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, мають вищу діелектричну проникність, ніж $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. Діелектричні втрати зростають зі збільшенням концентрації літію у $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, що можна пояснити зменшенням розмірів структурних доменів зі збільшенням температури відпалу.

Ключові слова: твердий розчин, титанат-алюмінат літію-лантану, комплексний імпеданс, діелектричні властивості.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оксидные литийпроводящие твердые электролиты. / Белоус А. Г., Кобилянская С. Д. – К.: Наукова думка, 2018. – 319 с. ISBN: 978-966-00-1614-9.
2. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides // Solid State Ionics. – 1996. – V. 90, № 1–4. – P. 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7).
3. Белоус А. Г., Бутко В. И., Новицкая Г. Н., Полянецкая С. В., Поплавко Ю. М., Хоменко Б. С. Электропроводность перовскитов $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ // Украинский физический журнал. – 1986. – Т. 31. – С. 576–581. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4091576>.
4. Белоус А. Г., Новицкая Г. Н., Полянецкая С. В., Горников Ю. И. Исследование сложных оксидов состава $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 470. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4074927>.
5. Stramare S., Thangadurai V., Weppner W. Lithium lanthanum titanates: a review // Chemistry of materials. – 2003. – V. 15, № 21. – P. 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>.
6. Mehrer H. Fast ion conductors // Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, 2007. – P. 475–490. ISBN: 3540714863. https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0_27.
7. Morata-Orrantia A., García-Martín S., Morán E., Alario-Franco M. Á. A New $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Solid Solution: Structure, Microstructure, and Li^+ Conductivity // Chemistry of materials. – 2002. – V. 14, № 7. – P. 2871–2875. <https://doi.org/10.1021/cm011149s>.

8. Morata-Orrantia A., García-Martín S., Alario-Franco M. A. Optimization of lithium conductivity in La/Li titanates // *Chemistry of materials*. – 2003. – V. 15, № 21. – P. 3991–3995. <https://doi.org/10.1021/cm0300563>.
9. García-Martín S., Morata-Orrantia A., Aguirre M. H., Alario-Franco M. Á. Giant barrier layer capacitance effects in the lithium ion conducting material $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$ // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86, № 6. – P. 043110. <https://doi.org/10.1063/1.1852717>.
10. García-Martín S., Morata-Orrantia A., Alario-Franco M. Á. Influence of the crystal microstructure on the dielectric response of the $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ // *Journal of applied physics*. – 2006. – V. 100, № 7. – P. 054101. <https://doi.org/10.1063/1.2221528>.
11. Rivera A., León C., Santamaría J., Várez A., V'yunov O., Belous A., Alonso J., Sanz J. Percolation-Limited Ionic Diffusion in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites ($0 \leq x \leq 0.5$) // *Chemistry of materials*. – 2002. – V. 14, № 12. – P. 5148–5152. <https://doi.org/10.1021/CM0204627>.
12. Amador U., García-Martín S., Morata-Orrantia A., Rodríguez-Carvajal J., Alario-Franco M. Á. Structure and Microstructure Study of Oxides of the $\text{La}_{2/3x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ -family // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 2008. – V. 1126. – P. S14–06.
13. García-Martín S., Morata-Orrantia A., Alario-Franco M., Rodríguez-Carvajal J., Amador U. Beyond the structure-property relationship paradigm: influence of the crystal structure and microstructure on the Li^+ conductivity of $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ oxides // *Chemistry. A European Journal*. – 2007. – V. 13, № 19. – P. 5607. <https://doi.org/10.1002/chem.200700235>.
14. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite // *Angewandte Chemie*. – 2000. – V. 112, № 3. – P. 633–635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O).
15. Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection // *Powder Diffraction*. – 2005. – V. 20, № 4. – P. 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
16. Collins T. J. High-content screening // *BioTechniques*. – 2007. – V. 43, № 1. – P. 25–29. <https://doi.org/10.2144/000112517>.
17. ISO 13383-1:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Microstructural characterization - Part 1: Determination of grain size and size distribution (ISO 13383-1:2012). – Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2016. – 29 p.
18. Yokoyama M., Ota T., Yamai I., Takahashi J. Flux growth of perovskite-type $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-x}$ crystals // *Journal of crystal growth*. – 1989. – V. 96, № 3. – P. 490–496. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90043-2).
19. Rahaman M. N. Ceramic processing // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. – 2014. – P. 1–98. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0305180105231921.a01.pub2>.
20. Morrison F. D., Sinclair D. C., West A. R. Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84, № 3. –

- P. 531–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00694.x>.
21. Morrison F. D., Sinclair D. C., West A. R. An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-Doped BaTiO_3 // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84, № 2. – P. 474–76. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00684.x>.
 22. Abram E. J., Sinclair D. C., West A. R. A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: doped lanthanum gallate // *Journal of Electroceramics*. – 2003. – V. 10, № 3. – P. 165–177. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000011215.56084.87>.
 23. Gangadharudu D., Babu Y. N. C. R., Rao B. V., Rao K. S. Dielectric Spectroscopy Studies on Lead Sodium Bismuth Potassium Neobate (PNBKN) Ceramic // *International Journal of Advanced Research in Physical Science*. – 2015. – V. 2, № 3. – P. 7–21.
 4. Belous, A. G.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Gornikov, Y. I., Investigation into complex oxides of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ composition. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater* **1987**, 23 (3), 470–472. [in Russian]. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4074927>.
 5. Stramare, S.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Lithium lanthanum titanates: a review. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (21), 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>.
 6. Mehrer, H., Fast ion conductors. In *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, 2007; pp 475–490. ISBN: 3540714863. https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0_27.
 7. Morata-Orrantia, A.; García-Martín, S.; Morán, E.; Alario-Franco, M. Á., A New $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Solid Solution: Structure, Microstructure, and Li^+ Conductivity. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (7), 2871–2875. <https://doi.org/10.1021/cm011149s>.
 8. Morata-Orrantia, A.; García-Martín, S.; Alario-Franco, M. A., Optimization of lithium conductivity in La/Li titanates. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (21), 3991–3995. <https://doi.org/10.1021/cm0300563>.
 9. García-Martín, S.; Morata-Orrantia, A.; Aguirre, M. H.; Alario-Franco, M. Á., Giant barrier layer capacitance effects in the lithium ion conducting material $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (6), 043110. <https://doi.org/10.1063/1.1852717>.
 10. García-Martín, S.; Morata-Orrantia, A.; Alario-Franco, M. Á., Influence of the crystal microstructure on the dielectric response of the $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100 (7), 054101. <https://doi.org/10.1063/1.2221528>.
 11. Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J.; Várez, A.; V'yunov, O.; Belous, A.; Alonso, J.;

REFERENCES

1. Belous, A. G.; Kobylanska, S. D., *Lithium conducting solid oxide electrolytes*. Naukova Dumka: Kyiv, 2018; p 318. [in Russian]. ISBN: 978-966-00-1614-9.
2. Belous, A. G., Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics* **1996**, 90 (1-4), 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7).
3. Belous, A. G.; Butko, V. I.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Poplavko, Y. M.; Khomenko, B. S., Electrical conductivity of the perovskites $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$. *Ukrainian Journal of Physics* **1986**, 31, 576–581. [in Russian].

- Sanz, J., Percolation-Limited Ionic Diffusion in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites ($0 \leq x \leq 0.5$). *Chem. Mater.* **2002**, *14* (12), 5148-5152. <https://doi.org/10.1021/CM0204627>.
12. Amador, U.; García-Martín, S.; Morata-Orrantía, A.; Rodríguez-Carvajal, J.; Alario-Franco, M. Á., Structure and Microstructure Study of Oxides of the $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ -family. *MRS Online Proceedings Library Archive* **2008**, *1126*, S14-06.
 13. García-Martín, S.; Morata-Orrantía, A.; Alario-Franco, M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Amador, U., Beyond the structure-property relationship paradigm: influence of the crystal structure and microstructure on the Li^+ conductivity of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ oxides. *Chemistry. A European Journal* **2007**, *13* (19), 5607. <https://doi.org/10.1002/chem.200700235>.
 14. Alonso, J. A.; Sanz, J.; Santamaría, J.; León, C.; Várez, A.; Fernández-Díaz, M. T., On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Angew. Chem.* **2000**, *112* (3), 633-635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O).
 15. Le Bail, A., Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.* **2005**, *20* (4), 316-326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
 16. Collins, T. J., High-content screening. *Bio-Techniques* **2007**, *43* (1), 25-29. <https://doi.org/10.2144/000112517>.
 17. AENOR, ISO 13383-1:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Microstructural characterization - Part 1: Determination of grain size and size distribution (ISO 13383-1:2012). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016; p 29.
 18. Yokoyama, M.; Ota, T.; Yamai, I.; Takahashi, J., Flux growth of perovskite-type $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-x}$ crystals. *J. Cryst. Growth* **1989**, *96* (3), 490-496. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90043-2).
 19. Rahaman, M. N., Ceramic processing. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **2000**, 1-98. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0305180105231921.a01.pub2>.
 20. Morrison, F. D.; Sinclair, D. C.; West, A. R., Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. *J. Amer. Ceram. Soc.* **2001**, *84* (3), 531-538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00694.x>.
 21. Morrison, F. D.; Sinclair, D. C.; West, A. R., An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-Doped BaTiO_3 . *J. Amer. Ceram. Soc.* **2001**, *84* (2), 474-76. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00684.x>.
 22. Abram, E. J.; Sinclair, D. C.; West, A. R., A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: doped lanthanum gallate. *J. Electroceram.* **2003**, *10* (3), 165-177. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000011215.56084.87>.
 23. Gangadharudu, D.; Babu, Y. N. C. R.; Rao, B. V.; Rao, K. S., Dielectric Spectroscopy Studies on Lead Sodium Bismuth Potassium Neobate (PNBKN) Ceramic. *International Journal of Advanced Research in Physical Science* **2015**, *2* (3), 7-21.

Стаття надійшла 28.10.2020

ВЗАЄМОДІЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З ЕВТЕКТИЧНИМ РОЗПЛАВОМ NaCl – CaCl₂

Омельчук А. О., Павленко Т. В., Іваненко О. П., Погоренко Ю. В., Скриптун І. М.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 142,
пр. Палладіна, 32/34

e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

РЕЗЮМЕ. Наведено результати досліджень взаємодії діоксиду титану з евтектичним розплавом (0,48)NaCl – (0,52)CaCl₂ (мол.) у температурному інтервалі 823–1073 К. Показано, що за температур, вищих 923 К, у зазначеній системі утворюється титанат кальцію, відносна кількість якого зростає зі збільшенням температури. За температур, нижчих 923 К, титанат кальцію у продуктах взаємодії не виявлено, однак у розплавленій сольовій фазі ідентифікують розчинні сполуки титану, концентрація яких зростає зі збільшенням температури.

Ключові слова: діоксид титану, хлориди кальцію, натрію, евтектичний розплав, взаємодія.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям (висока корозійна стійкість, висока міцність та зносостійкість в екстремальних умовах, невисока питома маса тощо) титан отримав широке застосування в найрізноманітніших галузях сучасної науки та техніки (у металургії, машино- та суднобудуванні, авіакосмічній техніці та хімічній промисловості, біомедицині) і завойовує нові споживчі ринки [1–4]. Недаремно наукова література називає XXI століття століттям титану [5, 6]. Попит на титан невпинно зростає завдяки, насамперед, стрімкому зростанню темпів будівництва широкофюзеляжних літаків. На сьогодні найбільш поширеним методом світового виробництва титану є ме-

тод Кролла [7], в основу якого покладено відновлення тетрахлориду титану магнієм та наступне електродугове переплавлення отриманого губчастого титану. Цей процес характеризується невисокою продуктивністю, потребує високих питомих витрат енергії та реагентів. Так, наприклад, для отримання 100 кг губчастого титану необхідно понад 100 кг магнію та 380 кг TiCl₄ [8].

Серед альтернативних методів отримання титану перспективним вважають електролітичне відновлення в розплавлених електролітах [9–15]. Відомі технічні рішення пропонують отримувати титан із розплавлених електролітів, що містять у своєму складі розчинні сполуки титану, наприклад, у вигляді аніонної форми [TiF₆]²⁻ [15].

При відновленні таким методом на катоді отримують суміш дрібнодисперсного титану та інкорпорованого при кристалізації сольового розплаву. Незважаючи на високий вихід за струмом (до 90 % [15]), такий метод має низку недоліків, які гальмують його практичне використання. До них, зокрема, належать необхідність попереднього синтезу розчинних у розплавах сполук титану та контролю за його вмістом у вихідній електролітній суміші, трудоемність відокремлення відновленого дрібнодисперсного титану від залишків електролітної суміші. Нарешті, фторидно-галогенідні розплави – це дуже агресивні середовища, що потребують підвищених заходів безпеки при роботі з ними; крім цього, побічні продукти відновлення (анодні гази) містять сполуки фтору.

Більш привабливим є метод прямого електрохімічного відновлення TiO_2 , що міститься у рутилових та ільменітових концентратах руд [9]. До таких методів належать *FFC-процес* (із розплаву CaCl_2 за температур, вищих 1173 K); *Os-процес* (кальційтермічне відновлення TiO_2 у розплаві CaCl_2 -CaO за 1173 K); *Okabe-процес* (у розплаві CaCl_2 із використанням сплаву Ca+18 мас. % Ni як відновника) тощо [10–14]. У всіх випадках для відновлення рекомендовано використовувати розплавлені електролітні суміші на основі сполук кальцію (хлориду або його суміші з оксидом). Оскільки хлорид кальцію здатний значною мірою розчинювати власний оксид та утворювати з ним у широкому інтервалі концентрацій однорідні гомогенні розплави [16], не виключено, що таку здатність він проявлятиме і по відношенню до інших оксидів. Інформація про взаємодію окси-

ду титану з розплавами на основі хлориду кальцію є вкрай обмеженою. Відомо [17], що результатом такої взаємодії може бути титанат кальцію та оксохлорид титану. Вплив складу розплаву та температури на склад продуктів, які при цьому утворюються, не досліджено.

Взаємодія хлориду кальцію з діоксидом титану може бути причиною зменшення ступеня вилучення титану методом прямого електрохімічного відновлення згідно FFC-процесу [10, 11], а продукти, які при цьому утворюються, впливати на механізм та кінетику електрохімічного відновлення. У зв'язку з цим її дослідження має не лише прикладне, але й наукове значення.

У цьому повідомленні наведено результати дослідження взаємодії діоксиду титану з евтектичним розплавом (0,48) NaCl – (0,52) CaCl_2 (мол.) ($t_{\text{пл.}} = 773 \text{ K}$ [16]) в інтервалі температур 823–1073 K. Раніше було показано [18], що ступінь вилучення цирконію при відновленні діоксиду цирконію методом *FFC-процесу* залежить від складу електролітної суміші. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію. Виходячи з цих міркувань, для визначення умов електрохімічного відновлення діоксиду титану досліджували його взаємодію з розплавом зазначеного вище складу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Евтектичну суміш готували з ретельно висушених та прожарених хлоридів кальцію та натрію марки „х.ч.” для видалення кристалізаційної води. Розраховані наважки компонентів розплаву у сухому боксі завантажували у платинову чашу і переплавляли у печі за температури 1073 K упродовж 2 год до повної гомогенізації роз-

плаву. Розплав виливали у виливницю, переносили у сухий бокс та зберігали в ексикаторах над P₂O₅ для запобігання поглинання вологи розплавом. У кожному досліді точно зважені наважки (з точністю до 0,001 г) вихідних компонентів (5 г евтектичної суміші та 0,5 г діоксиду титану пігментного марки "SUMTITAN R-204" (ПАТ "Суміхімпром") із масовою часткою рутилової фази не менше 98 %, рис. 1) завантажували у платиновий тигель, який поміщали у муфельну піч SNOL 7,2/1100 і витримували за заданої температури впродовж 5 год. Після цього тигель виймали з печі, охолоджували до кімнатної температури та зважували. Вміст тигля розчиняли в 1 % розчині HCl. Осад, який не розчинився, відфільтровували на паперовому фільтрі „синя стрічка” та висушували за 378 К. Методом рентгенофазового аналізу встановлювали склад отриманого осаду.

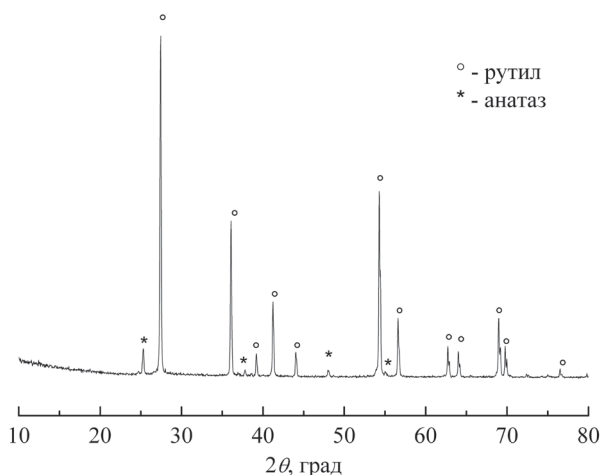


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма діоксиду титану пігментного марки "SUMTITAN R-204" (ПАТ "Суміхімпром")

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М із CuK_α -

випромінюванням методом порошку та з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Розшифровку отриманих дифрактограм проводили за допомогою програми Match! [19].

Для встановлення кількості титану у фільтраті після відділення твердого залишку використовували фотоколориметричний метод [20]. В основу цього методу покладено визначення залежності оптичної густини розчину від концентрації досліджуваного комплексу йону титану (+4) із пероксидом водню, забарвленого у жовтий колір. Оптичну густину розчинів визначали за допомогою фотоколориметру КФК-2МП. Середньоквадратична похибка визначення концентрації титану у розчині складала 0,3 %. Калібровочну залежність вмісту титану (г/мл) у розчині (у перерахунку на TiO₂) від оптичної густини розчину наведено на рис. 2. Вона задовільно апроксимується рівнянням $m(\text{TiO}_2) = -9,20694 \cdot 10^{-5} + 0,01071 \cdot D$, де D – оптична густина.

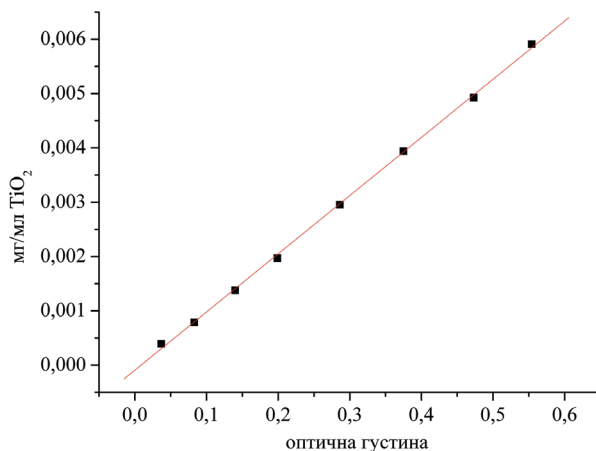


Рис. 2. Калібровочна залежність вмісту титану (г/мл у перерахунку на еквівалентну кількість TiO₂) у розчині від оптичної густини

Для кількісної оцінки вмісту фаз у твердому залишку, що утворилися при взаємодії діоксиду титану з розплавом, застосовували метод Рітвельда та програму Jana 2006 [21]. Для розрахунків використовували рентгенографічні дані для сполук TiO_2 (рутил, просторова група $P42/mnt$, кристалографічні параметри: $a = 4,59 \text{ \AA}$, $c = 2,96 \text{ \AA}$) та CaTiO_3 (просторова група $Rcmm$, кристалографічні параметри: $a = 5,367 \text{ \AA}$, $b = 7,6438 \text{ \AA}$, $c = 5,4439 \text{ \AA}$) [22]. Похибка розрахунків не перевищувала 4%.

Вважають [23, 24], що взаємодія оксидів металів із розплавленими сольовими сумішами реалізується як за фізичним, так і за хімічним механізмом. За фізичним механізмом молекули оксиду металу проникають у вільні пустоти (так звані «дірки») розплаву, розмір та концентрація яких визначаються його вільним об'ємом [25]. Хімічний механізм є результатом іонообмінних або окисно-відновних взаємодій.

В ідеальних розчинах рівновага між розчиненою та твердою речовиною задовільно описується рівнянням Шредера – Ле Шательє [26].

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл. TiO}_2}(T \Delta T_{\text{пл. TiO}_2})}{RTT_{\text{пл. TiO}_2}},$$

де R – універсальна газова постійна; $\Delta H_{\text{пл. TiO}_2} = 67,0 \text{ кДж/моль}$ (рутил) [27] – мольна теплота плавлення діоксиду титану; $T_{\text{пл. TiO}_2} = 2143 \text{ К}$ – його температура плавлення [27].

Отримані результати (табл. 1, рис. 3) свідчать, що взаємодія діоксиду титану з розплавом хлоридів натрію та кальцію супроводжується утворенням у сольовій фазі сполук титану, розчинних в 1,0 % розчині хлоридної кислоти (табл. 1), а у твердому

залишку реєструється титанат кальцію, причому кількість утворених продуктів в обох фазах суттєво залежить від температури (рис. 3).

Найбільша кількість діоксиду титану переходить в сольову фазу в інтервалі температур $823 \div 923 \text{ К}$. При цьому у твердому залишку титанат кальцію не виявлено. За температур, вищих 923 К , рівноважна кількість діоксиду титану у розплаві зменшується зі збільшенням температури, а у твердому залишку ідентифікують фазу титанату кальцію (рис. 3), кількість якої зростає зі збільшенням температури (табл. 2).

Таблиця 1.

Вміст діоксиду титану в розплаві за різних температур

Температура, К	Вміст титану у сольовій фазі (з розрахунку на TiO_2), мас. %	Розчинність діоксиду титану за рівнянням Шредера, мас. %
823	0,157	0,22
873	0,591	0,39
923	0,410	0,65
973	0,088	1,01
1023	0,010	1,52
1073	0,007	2,19

Вважають [17], що найбільш вірогідною причиною взаємодії діоксиду титану з компонентами бінарної суміші CaO-CaCl_2 є взаємодія, у результаті якої утворюється оксохлорид титану:

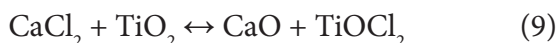
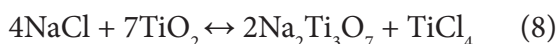
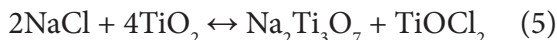
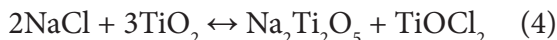
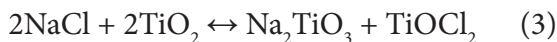


оскільки тетрахлорид титану, що відповідає реакції



експериментально не виявили.

У цьому випадку розплавлена суміш замість оксиду кальцію містить хлорид натрію, тому діоксид титану може брати участь у низці таких перетворень:



Таблиця 2.

Склад твердого залишку за різних температур, розрахованого за методом Рітвельда

Температура, К	Вміст фаз у твердому залишку, мас. частка	
	TiO ₂	CaTiO ₃
923	0,94	0,062
973	0,93	0,07
1023	0,91	0,091
1073	0,45	0,55

Термодинамічні розрахунки на основі довідникових даних [28] показали, що в температурному інтервалі 300–1300 К зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG) реакцій обміну (1)–(10) має позитивні значення, тому самочинний перебіг їх є малоймовірним (рис. 4). Найменші значення зміни вільної енергії Гіббса відповідають реакції (2). Трохи вищі значення ізобарно-ізотермічного потенціалу характеризують взаємодії (1, 9 та 10) (рис. 4).

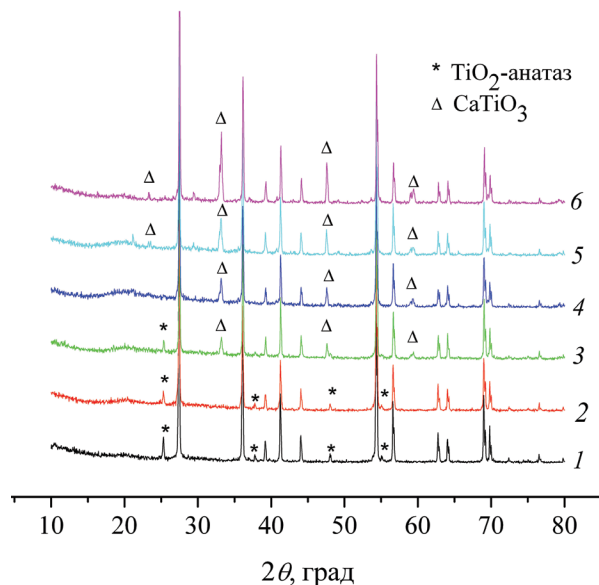


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми твердого фази після витримки евтектичного розплаву хлоридів натрію та кальцію з діоксидом титану за різних температур: 1–823; 2–873; 3–923; 4–973; 5–1023; 6–1073 К.

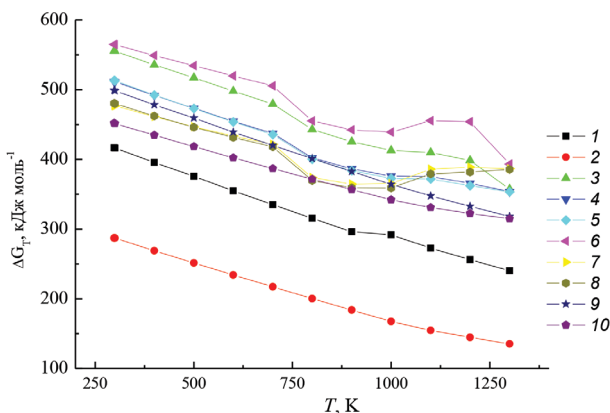


Рис. 4. Енергія Гіббса реакцій 1–10 в інтервалі температур 300÷1300 К

Відсутність титанату кальцію в твердому залишку після тривалого ізотермічного контакту TiO₂ з розплавом NaCl – CaCl₂ в інтервалі температур 823÷923 К може бути зумовлена тим, що за таких температур

розчинення діоксиду титану відбувається за фізичним механізмом або за змішаним фізико-хімічним механізмом за участю процесів (9) та (10). На користь цього свідчать результати розрахунків за рівнянням Шредера – Ле Шательє (табл. 1), яке не враховує природу розчинника та вплив хімічної взаємодії між ним і сполукою, що розчиняють. У зазначеному інтервалі температур концентрація сполук титану зі збільшенням температури зростає.

Починаючи з температури 923 К, характер взаємодії між діоксидом титану та розплавом змінюється. Вочевидь за таких температур (923÷1073 К) домінуючим стає внесок хімічної взаємодії між компонентами, причому взаємодія відбувається за однією зі схем реакцій (1–2), які супроводжуються утворенням метатитанату кальцію та летких сполук титану. Кількісний вміст фази, яку за складом у твердому залишку ідентифікують як CaTiO_3 , зростає (табл. 2), а кількість сполук титану у сольовій фазі (у розрахунку на TiO_2) зменшується (табл. 1). Цьому значною мірою сприяє те, що як TiCl_4 , так і TiOCl_2 у зазначеному інтервалі температур існують лише в газоподібному стані [17, 28], а розчинність газоподібних сполук незалежно від природи розчинника за збільшення температури зменшується. Титанат кальцію, що утворюється на межі розділу фаз розплав / TiO_2 , також є однією з причин зменшення рівноважної концентрації сполук титану у розплаві, оскільки стає на заваді безпосередньому контакту компонентів реакційної суміші.

ВИСНОВКИ. Взаємодія між діоксидом титану та евтектичним розплавом хлоридів натрію та кальцію супроводжується утворенням титанату кальцію, причому

його ідентифікують у реакційній суміші за температур, вищих 923 К. Кількість титанату кальцію у твердій фазі збільшується зі збільшенням температури, водночас кількість сполук титану у сольовій фазі зменшується. Найбільший рівноважний вміст сполук титану у сольовій фазі реєструють у температурному інтервалі 823÷923 К за відсутності титанату кальцію у твердому залишку і він настільки ж вищий, наскільки вища температура.



Роботу виконано в рамках проекту № 0116U002889 цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа безпеки держави».

**INTERACTION OF TITANIUM DIOXIDE WITH
EUTECTIC MELT NaCl - CaCl₂**

Omelchuk A. O.*, Pavlenko T. V.,
Ivanenko O. P., Pohorenko Yu. V.,
Skryptun I. M.

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv
142, Palladin Ave., 32/34
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*

RESUME. The results of studies of the interaction of titanium dioxide with the eutectic melt of (0.48) NaCl-(0.52) CaCl₂ (mol.) in the temperature range of 823–1073 K are shown. It is established that the interaction of titanium dioxide with the melt of sodium chlorides and calcium is accompanied by the formation in the salt phase of titanium compounds soluble in 1.0% solution of hydrochloric acid, and in the solid residue is recorded calcium titanate, and the number of products formed in both phases substantially. At temperatures above 923 K is formed calcium titanate, the relative amount of which increases with increasing temperature by reducing the equilibrium content of titanium compounds in the salt phase. At temperatures below 923 K, calcium titanate was not detected in the interaction products, and the content of titanium compounds in the salt phase was higher than at higher temperatures.

The absence of calcium titanate in the solid residue after prolonged isothermal contact of TiO₂ with the NaCl-CaCl₂ melt in the temperature range 823–923 K may be due to the fact that at such temperatures, the dissolution of ti-

tanium dioxide occurs by physical mechanism or by a mixed physicochemical mechanism. The results of the calculations by the Schroeder-Le Chatelier equation support this. In the specified temperature range, the concentration of titanium compounds increases with temperature. Starting from 923 K the nature of the interaction between titanium dioxide and the melt changes. Apparently at such temperatures (923–1073 K), the contribution of the chemical interaction between the components accompanied by the formation of calcium metatitanate and volatile titanium compounds is dominant. The quantitative content of the phase, which in composition in the solid residue is identified as CaTiO₃, increases, and the number of titanium compounds in the salt phase (based on TiO₂) decreases.

The change of isobaric isothermal potential (ΔG) in the temperature range of 300–1300 K of the exchange reactions between sodium chloride and calcium and titanium oxide is positive, so self-directed course is unlikely. The lowest Gibbs free energy values correspond to the reaction of the interaction of calcium chloride with titanium dioxide to form titanate or calcium oxide and tetrachloride or titanium oxochloride.

Key words: titanium dioxide, calcium chloride, sodium chloride, eutectic melt, interaction.

Список літератури

1. Устинов В. С., Олесов Ю. Г., Антипин Л. Н., Дрозденко В. А. Порошковая металлургия титана. – М.: Металлургия, 1981. – С. 248.
2. Сергеев В. В., Нерославская Л. Л. Значение особых свойств титана при его производстве и применении. – М.: Цветметинформация, 1966. – 66 с.
3. Петрунько А. Н., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А. Титан в новой технике // Проблемы цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1979. – 160 с.
4. Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
5. Deng Guo-zhu. Discussion of the achievement and the developing trend in titanium metallurgy // Chinese Journal of Rare Metals. – 2002. – **26** (5). – P. 391–396.
6. Sun Kang. Titanium Extraction. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. – 49 p.
7. Kroll W. The Production of Ductile Titanium // Trans. Electrochem. Soc. – 1940. – **78**. – P. 35–47.
8. Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М., Букин В. И., Корнюшко В. Ф. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология; в 3-х кн. / под ред. Коровина С. С. – М.: МИСиС, 1996. – 360 с.
9. Червоний І. Ф., Листопад Д. А. Альтернативные технологии производства титана // Металлургия. Сборник научных трудов ЗГИА. – Запорожье, 2010. – 22. – С. 8.
10. Fray D. J. Emerging molten salt technologies for metals production // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2001. – **52** (10). – P. 26–31.
11. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten Calcium Chloride // Nature. – 2000. – V. **407**. – P. 361–364.
12. Park I. I., Abiko T., Okabe T. H. Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – **66**. – P. 410–413.
13. Suzuki R. O., Ono K., Teranuma K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 // Metall. Mater. Trans. B. – 2003. – **34**. – P. 287–295.
14. Ono K., Suzuki R. O. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2002. – **54**. – P. 59–61.
15. Карелин В. А., Страшко А. Н., Дубровин А. В. Электролитическое получение титановых порошков во фторидных расплавах // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. **323**, № 3. – С. 82–87.
16. The Fact and FactSage databases. Електронний доступ: <http://www.crct.polymtl.ca>
17. Лебедев В. А., Сальников В. И., Тарабаев М. В., Сизиков И. А., Рымкевич Д. А. Изучение совместимости TiO_2 с расплавом CaO-CaCl_2 // Прикладная химия. – 2007. – Т. **80**, Вып. 9. – С. 1455–1461.
18. Омельчук А. О., Грицай Л. В., Стезержанський Е. А., Босенко О. В. Вплив складу розплавленої електролітної суміші на електрохімічне відновлення діоксиду цирконію // Укр. хім. журн. – 2018. – Т. 84, № 12. – С. 61–69.
19. Phase Identification from Powder Diffraction (Match!). Електронний доступ: <http://www.crystalimpact.com>

20. ГОСТ 2642.6-2017 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV)
21. *Crystallographic program (Jana2006)*. Електронний доступ: <http://jana.fzu.cz>.
22. *Crystallography Open Database*. Електронний доступ: <http://www.crystallography.net>
23. Барбин Н. М., Пекаръ А. П., Некрасов В. Н., Ивановский Л. Е. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl // Расплавы. – 1992. – № 2. – С. 41–48.
24. Волкович А. В. Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с эквимольной смесью хлоридов калия и натрия // Расплавы. – 1991. – № 4. – С. 24–30.
25. Укше Е. А. Свободный объем и уравнение состояния расплавленных солей; В кн.: Физическая химия расплавленных солей и шлаков. – Л.: Химия, 1968. – С. 29–42.
26. Новиков Г. И. Основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 431 с.
27. Рябин В. А., Остроумова М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: справочник – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
28. Ihsan Barin. Thermochemical data of pure substances // 3. ed. In collab. with Gregor Platzki, Weinheim. – New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995.
2. Sergeev V.V., Neroslavskaya L.L. The value of the special properties of titanium in its production and use. (Moskov: Colormet Information, 1966). [in Russian]
3. Petrunko A.N., Olesov Yu.G., Drozdenko V.A. Titanium in new technology. Problems of non-ferrous metallurgy. (Moskov: Metallurgy, 1979). [in Russian]
4. Sergeev V.V., Galitsky N.V., Kiselev V.P., Kozlov V.M. Metallurgy of titanium. (Moskov: Metallurgy, 1971). [in Russian]
5. Deng Guo-zhu. Discussion of the achievement and the developing trend in titanium metallurgy. *Chinese Journal of Rare Metals*. 2002. **26**(5): 391. [in Chinese]
6. Sun Kang. Titanium Extraction. (Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001). [in Chinese]
7. Kroll W. The Production of Ductile Titanium. *Trans. Electrochem. Soc.* 1940. **78**: 35.
8. Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M., Bukin V.I., Korniyushko V.F. Rare and scattered elements. Chemistry and technology. In 3 book. / ed. Korovina S.S. (Moskov: MISiS, 1996). [in Russian]
9. Chervonyi I.F., Listopad D.A. Alternative technologies for the production of titanium. *Metallurgy. Collection of scientific papers ZGIA*. (Zaporozhye, 2010). (22): 8.
10. Fray D.J. Emerging molten salt technologies for metals production. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2001. **52**(10): 26.
11. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten Calcium Chloride. *Nature*. 2000. **407**: 361.
12. Park I.I., Abiko T., Okabe T.H. Production of titanium powder directly from TiO₂ in

References

1. Ustinov V.S., Olesov Yu.G., Antipin L.N., Drozdenko V.A. Powder Metallurgy of Titanium. (Moskov: Metallurgy, 1981). [in Russian].

- CaCl₂ through an electronically mediated reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **66**: 410.
13. Suzuki R.O., Ono K., Teranuma K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl₂. *Metall. Mater. Trans. B*. 2003. **34**:287.
14. Ono K., Suzuki R.O. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. 2002. **54**: 59.
15. Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V. Electrolytic production of titanium powders in fluoride melts. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. (Bulletin of the Tomsk Polytechnic University)*. 2013. **323** (3): 82.
16. The Fact and FactSage databases. <http://www.crct.polymtl.ca>
17. Lebedev V.A., Sal'nikov V.I., Tarabaev M.V., Sizikov I.A., Rymkevich D.A. Compatibility of TiO₂ with a CaO-CaCl₂ melt. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. **80** (9): 1491.
18. Omel'chuk A.A., Gritsai L.V., Stezeryanskii E.A., Bosenko O.V. Effect of Composition of a Molten Electrolyte Mixture on Electrochemical Reduction of Zirconium Dioxide. *Ukr.Khim. Zhurn*. 2018.**84**. (12): 61.
19. Phase Identification from Powder Diffraction (Match!). <http://www.crystalimpact.com>
20. GOST 2642.6-2017 Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of titanium oxide (IV). [in Russian]
21. Crystallographic program (Jana2006). <http://jana.fzu.cz>.
22. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>
23. Barbin N.M., Pekar' A.P., Nekrasov V.N., Ivanovskij L.E. Solubility of alkali-earth metal oxides in molten equimolar NaCl-KCl mixture. *Rasplavy (Melts)*. 1992. (2): 41.
24. Volkovich A.V. Interaction of alkali-earth metal oxides with equimolar potassium and sodium chloride mixture. *Rasplavy (Melts)*. 1991. (4): 24.
25. Ukshe E.A. Free volume and equation of state of molten salts // In book: Physical chemistry of molten salts and slags. (Leningrad: Chemistry, 1968). [in Russian].
26. Novikov G.I. Fundamentals of General Chemistry. (Moscow: Higher school, 1988). [in Russian].
27. Ryabin V.A., Ostroumova M.A., Sweet T.F. Thermodynamic properties of substances. Directory. (Leningrad: Chemistry, 1977). [in Russian].
28. Ihsan Barin. Thermochemical data of pure substances // 3. ed. In collab. with Gregor Platzki. (Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995).

Стаття надійшла 13.11.2020.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СРІБЛОВІСНИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Ag-Fe-Sn-S, ОТРИМАНИХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМ ТВЕРДОФАЗНИМ СИНТЕЗОМ

М. В. Мороз^{1, 2*}, О. В. Решетняк², П. Ю. Демченко², М. В. Прохоренко³, Л. В. Соляк¹,
Б. П. Рудик¹, О. Б. Перевізник², С. В. Прохоренко³

¹ Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³ Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна;

*e-mail: m.v.moroz@niwm.edu.ua

Анотація. Методом ЕРС встановлено існування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag-Fe-S сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 за $T < 600$ К. Для досліджень використовували електрохімічні комірки (ЕХК) структури $(-) \text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | \text{R}(\text{Ag}^+) | \text{PE} | \text{C} (+)$, де С – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод, SE – твердий електроліт, PE – позитивний (правий) електрод, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – область дифузії іонів Ag^+ в PE. Як SE використовували скло Ag_2GeS_3 . За участі трикомпонентних сполук сформовано фазову область SnS_2 - FeS_2 - Ag_2FeS_2 (А) системи Ag-Fe-Sn-S. Поділ (А) здійснюють перерізи AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та AgFeS_2 - SnS_2 . Просторове положення двофазних FeS_2 - AgFeS_2 , AgFeS_2 - Ag_2FeS_2 та трифазних AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ - SnS_2 , AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ділянок (А) відносно точки срібла використано для запису рівнянь сумарних потенціал-визначальних реакцій. Реакції здійснено в позитивних електродах ЕХК. Позитивні електроди виготовлено з добре перемішаних дрібнодисперсних (розмір часток ≤ 5 мкм) сумішей сполук Ag_2S , FeS , FeS_2 та Ag_2S , FeS , FeS_2 , SnS_2 для дво- та трифазних ділянок (А) відповідно. Співвідношення сполук у позитивних електродах ЕХК встановлено на основі рівнянь сумарних потенціал-визначальних реакцій у відповідних фазових областях. Розпад метастабільної сукупності двокомпонентних сполук та синтез рівноважного набору фаз здійснено в нанорозмірній ділянці позитивного електрода ЕХК, що контактує з SE, тобто в області $\text{R}(\text{Ag}^+)$. Іони срібла, що змістилися з лівого до правого електрода згідно термодинамічних вимог, виконують роль центрів зародження рівноважних сполук. За 580 К тривалість синтезу не перевищує 72 год. Лінійні залежності ЕРС комірок із позитивними електродами дво- та трифазних областей отримано в інтервалах (455–519) К та (450–514) К відповідно. На основі отриманих даних розраховано термодинамічні функції сполук AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ у стандартному стані. Достовірність встановлених рівноважних наборів фаз, що забезпечують потенціал-визначальні реакції в ЕХК, підтверджено співпадінням розрахованих та літературних значень енергії Гіббса формування сполук $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$.

Ключові слова: срібловмісні сполуки, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, метастабільний стан, метод ЕРС.

ВСТУП. Рівноважний T - x простір неорганічних систем за $T < 600$ К може набувати властивостей метастабільного. Причиною є недостатня енергія коливного руху атомів (груп атомів) для розпаду метастабільних сполук та утворення центрів зародження нових рівноважних фаз. У літературі є приклади систем, у котрих метастабільний набір фаз охоплює практично увесь субсолідусний інтервал температур. Зокрема, система Ag-Fe-S у частині $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2\text{-FeS}$ характеризується метастабільним набором фаз із зазначених сполук та срібла за $T < 565$ К [1]. Дослідженням T - x простору системи Ag-Fe-S у температурному інтервалі 450–1000 К не встановлено формування потрібних сполук [1]. Проте система характеризується мінералами формульних складів AgFe_2S_3 , $\text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ та $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$, що розпадаються за $T > 450$ К. У працях [2–5] досліджено термодинамічні властивості двокомпонентних мінералів системи Ag-Fe-S із використанням методу електрорушійної сили (ЕРС).

Існування двох потрібних проміжних сполук AgFeSe_2 та Ag_2FeSe_2 у рівноважному концентраційному просторі системи Ag-Fe-Se за $T < 600$ К встановлено в роботі [6]. Сполуки отримано безактиваційною перебудовою метастабільних сплавів позитивних електродів електрохімічних комірок (ЕХК). Центрами зародження сполук слугували іони Ag^+ , що змістилися з лівого в правий електрод ЕХК з причини відмінностей хімічних потенціалів. Не виключають існування трикомпонентних сполук, синтетичних срібловмісних аналогів мінералу халькопіриту також і в низькотемпературній ділянці рівноважного T - x простору систем Ag-X-S (X: Fe, Co, Ni, Mn).

Система Ag-Fe-Sn-S характеризується двома чотирикомпонентними сполуками $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ [7–10]. Сполуки плавляться інконгруентно за 922 К та 1031 К відповідно, з утворенням рідкої фази та твердого розчину $\epsilon\text{-FeS}$. $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ є фазою змінного складу [11]. Зміна кристалічної структури $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ зі сторони $\epsilon\text{-FeS}$ та $\text{'Ag}_2\text{Sn}_3\text{S}_7\text{'}$ відбувається за 818 К та 831 К відповідно. За участі чотирикомпонентних сполук сформовано фазову область $\text{FeS-Ag}_2\text{FeSnS}_4\text{-SnS-Sn}_2\text{S}_3$ [12]. Поділ зазначеної області на окремі чотирифазні ділянки, їхнє положення відносно точки срібла використано для встановлення сумарних потенціал-визначальних реакцій за участі чотирикомпонентних сполук та подальших розрахунків термодинамічних властивостей $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ [11,12].

У зазначеній роботі аргументується:

а) формування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag-Fe-S двох потрібних сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 ;

б) поділ чотирикомпонентного концентраційного простору системи Ag-Fe-Sn-S у фазовій області $\text{SnS}_2\text{-FeS}_2\text{-Ag}_2\text{FeS}_2$ на окремі трифазні ділянки за участі $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$;

в) достовірність виконаних розрахунків термодинамічних властивостей три- та чотирикомпонентних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. СИНТЕЗ КОМПОНЕНТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОМІРОК. Для синтезу зразків використовували хімічні елементи Ag , Ge , Sn , S чистоти $>99,99$ мас. % та Fe чистоти $>99,5$ мас. %.

Позитивні електроди ЕХК виготовляли з дрібнодисперсних (розмір часток ≤ 5 мкм) сумішей сполук: Ag_2S , FeS , FeS_2 та SnS_2 .

Сполуки Ag_2S та FeS отримано вакуумним твердофазним синтезом добре перемішаної дрібнодисперсної суміші елементів за 900 K упродовж 5 год. Реакції $\text{S} + \text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_2$ та $\text{S} + \text{SnS} \rightarrow \text{SnS}_2$ здійснено у вакуумованих кварцових ампулах із добре перемішаних сірки, моносulfідів заліза та олова за 950 K упродовж 2 діб. Сполуку SnS отримано охолодженням вакуумованого розплаву суміші Sn та S від 1200 K.

Фазовий склад синтезованих сполук контролювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА): дифрактометр STOE STADI P, геометрія на проходження, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий монохроматор Ge (111) на первинному промені, $2\theta/\omega$ сканування. Для РФА використовували пакети програм STOE WinXPOW [13] та PowderCell [14], а також бази даних [15,16]. Кристалічну структуру фаз уточнювали методом Рітвельда з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k [17] із пакета програм FullProf Suite [18].

Скло Ag_2GeS_3 [19–22] отримано гартуванням розплаву відповідних елементів від 1200 K у льодяну воду. Ґрунтуючись на високій чистоті початкових елементів та доброму співпадінні значень температур склування та кристалізації скла, отриманого в наших дослідженнях [22] із даними авторів [19], зроблено висновок, що чистота синтезованого матеріалу становить ≥ 99 мас. %.

ВИМІРЮВАННЯ ЕРС ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОМІРОК. Для здійснення потенціал-визначальних реакцій та вимірювань ЕРС виготовляли ЕХК структури:



де С – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод, SE – твердий електроліт, PE – позитивний (правий) електрод, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ – область дифузії іонів Ag^+ в PE.

Негативним електродом слугувало порошкоподібне срібло. Як SE використовували скло Ag_2GeS_3 , яке є суто іонним провідником по катіонах срібла [19,23]. Позитивні електроди ЕХК готували з добре перемішаних дрібнодисперсних (розмір часток ≤ 5 мкм) сумішей сполук Ag_2S , FeS , FeS_2 та Ag_2S , FeS , FeS_2 , SnS_2 для досліджень температурних залежностей ЕРС комірок дво- та трифазних рівноважних ділянок відповідно. Співвідношення сполук позитивних електродів ЕХК встановлено на основі рівнянь сумарних потенціал-визначальних реакцій. Рівноважний набір фаз у нанорозмірній ділянці позитивного електрода ЕХК, що контактує з SE (область $\text{R}(\text{Ag}^+)$), формувався в температурному інтервалі 530–580 K за час ≤ 72 год. Як і в роботі [6] виокремити рівноважний набір фаз з $\text{R}(\text{Ag}^+)$ області ЕХК для РФА неможливо у зв'язку з незначною його кількістю. Рівновагу в ЕХК вважали досягнутою, коли значення ЕРС були постійними або їхні зміни ($\leq 0,2$ мВ) осцилювали навколо середнього значення впродовж кількох годин. За постійної температури відмінності у значеннях ЕРС, отриманих під час нагріву та охолодження, не перевищували 0,5 %. Безактиваційний розпад метастабільної сукупності двокомпонентних сполук та синтез рівноважного набору фаз забезпечують іони Ag^+ , що змістилися з лівого до правого електрода з термодинамічних причин. Іони срібла виконують роль центрів зародження рівноважних сполук [24].

Порошкоподібні компоненти ЕХК записували під тиском $P = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$ Па в отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Значення ЕРС комірок вимірювали цифровим вольтметром U7–9 із вхідним опором $>10^{12}$ Ом, методом температурного титрування [25]. Зібрану ЕХК разом з алюмінієвим екраном поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу. Вимірювання ЕРС виконували в потоці сухого аргону чистотою 99,9 мас.% зі швидкістю $1 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електродів ЕХК. Більш детально установку для ЕРС вимірювань описано в роботі [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК AgFeS_2 ТА Ag_2FeS_2 . На рис. 1 наведено назви мінералів, їхній хімічний склад та положення в концентраційному просторі системи Ag-Fe-S [1].

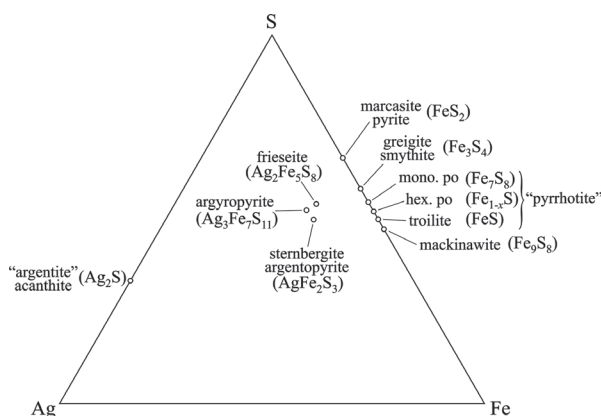


Рис. 1. Мінерали системи Ag-Fe-S [1].

Згідно даних роботи [1], рівноваги фаз у ділянці $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2\text{-FeS}$ системи Ag-Fe-S

за $T < 521 \text{ K}$ не була досягнуто. Фазовий склад сплаву $\text{Ag}_{36,4}\text{Fe}_{21,2}\text{S}_{42,4}$, що знаходиться на перетині перерізів Ag-FeS_2 та $\text{Ag}_2\text{S-Fe}_7\text{S}_8$ (рис. 2), є різним залежно від початкового набору фаз, температури та часу ізотермічного відпалу.

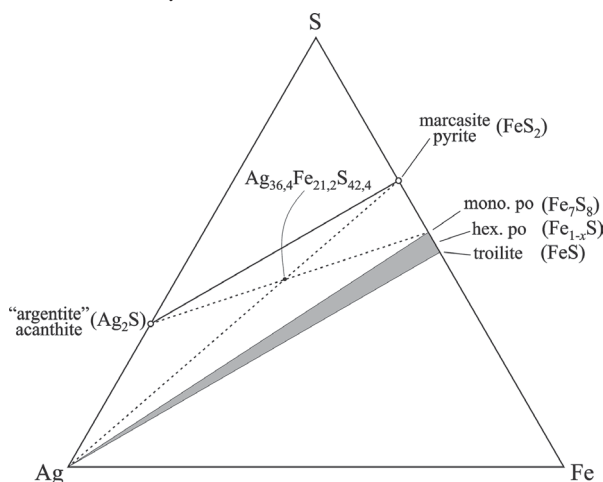


Рис. 2. Нерівноважна область фазоутворень $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2\text{-Fe}_7\text{S}_8$ системи Ag-Fe-S за $T < 521 \text{ K}$ [1]

Як і у випадку досліджень рівноважного фазоутворення в системі Ag-Fe-Se [6], нами проаналізовано можливість існування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag-Fe-S сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 . Склади зазначених сполук знаходяться на перетині перерізів 'AgS'-FeS, Ag-FeS_2 та $\text{Ag}_2\text{S-FeS}$, Ag-FeS_2 , 'AgS'-Fe відповідно. Згідно даних [26], трикомпонентні сполуки формуються на перетині перерізів між подвійними сполуками чи подвійними сполуками та елементами.

На рис. 3 зображено поділ рівноважного концентраційного простору системи Ag-Fe-S в частині $\text{Ag-Ag}_2\text{S-FeS}_2$, підтверджений наступними експериментальними дослідженнями.

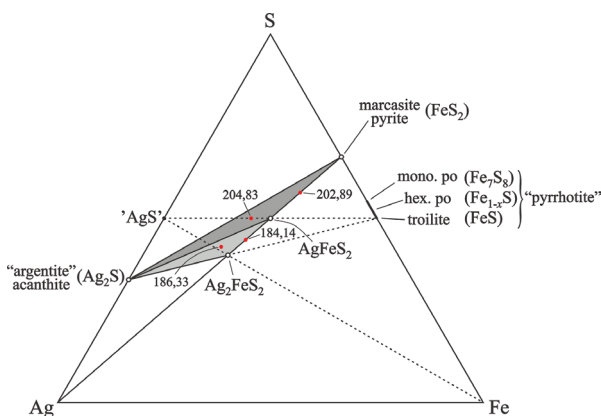


Рис. 3. Рівноважне фазоутворення системи Ag-Fe-S у частині Ag-Ag₂S-FeS₂ за T<600 K. Для двох двофазних та двох трифазних областей вказано значення ЕРС (мВ) комірок за T=460 K.

Запропонований поділ ділянки Ag-Ag₂S-FeS₂ на окремі фазові області FeS₂-AgFeS₂ (I), AgFeS₂-Ag₂FeS₂ (II), Ag₂S-FeS₂-AgFeS₂ (III) та Ag₂S-AgFeS₂-Ag₂FeS₂ (IV) використано для встановлення складів позитивних електродів ЕХК. Позитивні електроди виготовляли у вигляді дрібнодисперсної, добре перемішаної суміші сполук Ag₂S, FeS та FeS₂. Для фазової області (I) співвідношення становило Ag₂S : FeS : FeS₂ = 1 : 1 : 3, що відповідає еквімолярній суміші сполук FeS₂ та AgFeS₂. Для фазової області (II) співвідношення становило 3 : 3 : 1, що відповідає суміші сполук AgFeS₂ та Ag₂FeS₂. Для фазових областей (III) та (IV) співвідношення становили 3 : 1 : 3 та 5 : 3 : 1, що відповідають трифазним сумішам сполук Ag₂S, FeS₂, AgFeS₂ та Ag₂S, AgFeS₂, Ag₂FeS₂, відповідно. На рис. 3 червоними колами зазначено склади позитивних електродів фазових областей (I)-(IV). Рівноважне фазоутворення в частині Ag₂FeS₂-FeS₂-FeS не досягнуто. Ймовірною причиною є формування кількох трикомпонентних сполук у цій ді-

лянці концентраційного простору, фазовий склад яких невідомий.

Правильність зображеного на рис. 3 рівноважного концентраційного простору підтверджено такими положеннями:

а) ЕХК із позитивними електродами фазових областей характеризуються різними значеннями ЕРС за T=const в інтервалі T=(455-520) K, табл. 1 та рис. 4;

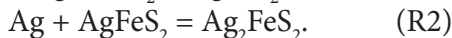
б) більш віддалена від точки срібла фазова область характеризується вищим значенням ЕРС [27], рис. 3. Зображений на рис. 3 поділ концентраційного простору системи Ag-Fe-S у частині Ag-Ag₂S-FeS₂ дає можливість використати метод ЕРС [27] для розрахунку термодинамічних властивостей сполук AgFeS₂ та Ag₂FeS₂.

Таблиця 1

Виміряні значення температури (T) та ЕРС (E) електрохімічних комірок із позитивними електродами фазових областей (I)-(IV)

T/K	Фазова область			
	(I) E/мВ	(II) E/мВ	(III) E/мВ	(IV) E/мВ
455,1	202,01	183,07	203,78	185,27
460,0	202,89	184,14	204,83	186,33
465,0	203,93	185,22	205,9	187,39
469,9	204,84	186,28	206,95	188,54
474,8	205,76	187,25	208,16	189,61
479,7	206,65	188,14	209,18	190,68
484,7	207,72	189,15	210,34	191,83
489,6	208,58	190,02	211,27	192,86
494,5	209,53	190,95	212,42	193,92
499,4	210,48	192,05	213,47	195,01
504,3	211,33	193,05	214,55	196,08
509,2	212,18	194,00	215,56	197,25
514,1	213,22	195,14	216,74	198,16
519,0	214,09	196,23	217,92	199,44

Сумарні потенціал-визначальні реакції за участі досліджуваних сполук мають вигляд:



Реакції (R1) та (R2) здійснено в позитивних електродах ЕХК типу (В) у фазових областях (I) та (II) відповідно.

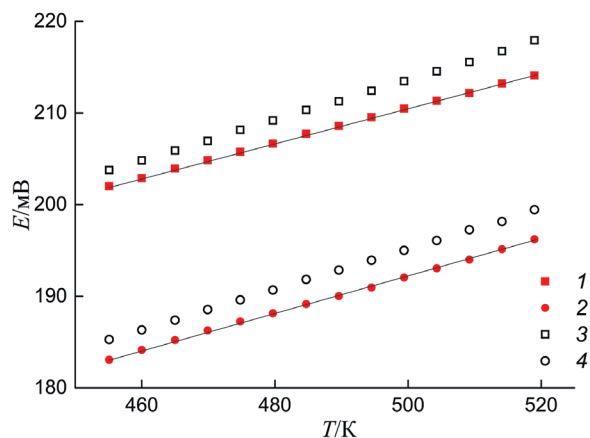


Рис. 4. Температурні залежності ЕРС комірок із позитивними електродами фазових областей: (I) – 1, (II) – 2, (III) – 3 та (IV) – 4

З аналізу даних рис. 4 слідує, що температурні залежності ЕРС комірок у фазових областях (I) та (II) є лінійними. Отже, результати ЕРС вимірювань, опрацьовані методом найменших квадратів [28], можна надати у вигляді рівняння:

$$E = a + bT \equiv \bar{E} + b(T - \bar{T}), \quad (1)$$

де $\bar{E} = \frac{\sum E_i}{n}$, $\bar{T} = \frac{\sum T_i}{n}$ (E_i – ЕРС комірки

за температури T_i ; n – число пар експериментальних точок E_i та T_i).

Коефіцієнти b та a розраховували за рівняннями (2) та (3):

$$b = \frac{\sum [(E_i - \bar{E})(T_i - \bar{T})]}{\sum (T_i - \bar{T})^2}, \quad (2)$$

$$a = \bar{E} - b\bar{T}. \quad (3)$$

Статистичні дисперсії окремих вимірювань ЕРС E (u_E^2), коефіцієнтів b (u_b^2) та a (u_a^2), а також розрахованих за рівнянням (1) значень ЕРС $\tilde{E}$ ($u_{\tilde{E}}^2$) визначали за формулами:

$$u_E^2 = \frac{\sum (E_i - \tilde{E}_i)^2}{n - 2}, \quad (4)$$

$$u_b^2(T) = \frac{u_E^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2}, \quad (5)$$

$$u_a^2(T) = \frac{u_E^2}{n} + \frac{u_E^2 \bar{T}^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2}, \quad (6)$$

$$u_{\tilde{E}}^2(T) = \frac{u_E^2}{n} + u_b^2(T_i - \bar{T})^2. \quad (7)$$

На основі отриманих значень дисперсій розраховували невизначеності (Δ_i) відповідних величин за рівнянням:

$$\Delta_i = k_{St} u_i, \quad (8)$$

де k_{St} – коефіцієнт Стюдента, u_i – стандартна дисперсія. При довірчому інтервалі 95% та $n = 14$, коефіцієнт Стюдента дорівнює $k_{St} = 2.145$ [29].

Таблиця 2

Коефіцієнти залежності $E(T)$ комірки з позитивним електродом фазової області (I), $\bar{T}$ – середнє значення температури, $\bar{E}$ – розраховані за рівнянням (1) значення ЕРС комірки

T_i	E_i	$(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	$\tilde{E}_i$	$(E_i - \tilde{E}_i)$	$(E_i - \tilde{E}_i)^2$
К	мВ	К	К ²	мВ	мВ	мВ ²
455,1	202,01	-31,99	1023,54	202,03	-0,02	0,00
460,0	202,89	-27,09	734,02	202,96	-0,07	0,00

Продовження таблиці 2

465,0	203,93	-22,09	488,09	203,90	0,03	0,00
469,9	204,84	-17,19	295,59	204,83	0,01	0,00
474,8	205,76	-12,29	151,11	205,76	0,00	0,00
479,7	206,65	-7,39	54,65	206,69	-0,04	0,00
484,7	207,72	-2,39	5,73	207,63	0,09	0,01
489,6	208,58	2,51	6,29	208,56	0,02	0,00
494,5	209,53	7,41	54,87	209,49	0,04	0,00
499,4	210,48	12,31	151,47	210,42	0,06	0,00
504,3	211,33	17,21	296,09	211,34	-0,01	0,00
509,2	212,18	22,11	488,73	212,27	-0,09	0,01
514,1	213,22	27,01	729,39	213,20	0,02	0,00
519,0	214,09	31,91	1018,07	214,13	-0,04	0,00
$\bar{T}=487,09$	$\bar{E}=208,09$	-	$\Sigma(T_i - \bar{T})^2 =$ = 5497,63	-	-	$\Sigma(E_i - \bar{E}_i)^2 =$ = 0,03

Таблиця 3

Залежності $E(T)$ ЕХК типу (В) у фазових областях (I) та (II) системи Ag-Fe-S в інтервалі $T=(455-519)$ К. Значення коефіцієнтів a та b розраховано методом найменших квадратів на основі вимірних значень ЕРС та температури, n – число пар експериментальних точок, k_{St} – коефіцієнт Стюдента за 95% довірчого інтервалу.

Фазова область	$E = a + bT \pm k_{St} \sqrt{\left(\frac{u_E^2}{n} + u_b^2 (T_i - \bar{T})^2\right)}$
(I)	$E = 115,87 + 189,32 \cdot 10^{-3} T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{2,58 \cdot 10^{-3}}{14} + 4,70 \cdot 10^{-7} (T_i - 487,09)^2\right)}$
(II)	$E = 91,23 + 201,99 \cdot 10^{-3} T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{1,04 \cdot 10^{-2}}{14} + 1,90 \cdot 10^{-6} (T_i - 487,09)^2\right)}$

Згідно рекомендацій, наведених у [30–32], лінійні залежності $E(T)$ комірок, а також статистичні дисперсії величин записують у вигляді рівняння:

$$E = a + bT \pm k_{St} \sqrt{\left(\frac{u_E^2}{n} + u_b^2 (T_i - \bar{T})^2\right)}. \quad (9)$$

Приклад розрахунку коефіцієнтів рівняння (9) для фазової області (I) наведено в табл. 2.

Аналогічно до фазової області (I) розраховано коефіцієнти залежності $E(T)$ фазової області (II). Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Енергію Гіббса, ентальпію та ентропію реакцій (R1) та (R2) розраховували за формулами:

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E, \quad (10)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot F \cdot [E - (dE / dT) \cdot T], \quad (11)$$

$$\Delta_r S = z \cdot F \cdot (dE / dT), \quad (12)$$

де $z = 1$ – кількість електронів, що беруть участь у реакціях (R1) та (R2), F – число Фарадея, E – ЕРС електрохімічних комірок.

Враховуючи рівняння (10)–(12), розраховані термодинамічні функції реакцій (R1) та (R2) у стандартному стані ($T=298$ К та $p=10^5$ Па) наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Значення стандартних термодинамічних функцій реакцій (R1) та (R2)

Реакція	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
(R1)	$16,62 \pm 0,03$	$11,18 \pm 0,07$	$18,27 \pm 0,14$
(R2)	$14,61 \pm 0,05$	$8,80 \pm 0,14$	$19,49 \pm 0,29$

Енергія Гіббса, ентальпія та ентропія реакції (R1) пов'язані з енергією Гіббса, ентальпією та ентропією сполуки FeS_2 та елементом Ag співвідношеннями:

$$\Delta_{r(R1)} G^\circ = \Delta_f G_{\text{AgFeS}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{FeS}_2}^\circ, \quad (13)$$

$$\Delta_{r(R1)} H^\circ = \Delta_f H_{\text{AgFeS}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{FeS}_2}^\circ, \quad (14)$$

$$\Delta_{r(R1)} S^\circ = S_{\text{AgFeS}_2}^\circ - S_{\text{Ag}}^\circ - S_{\text{FeS}_2}^\circ. \quad (15)$$

З рівнянь (13)–(15) отримаємо:

$$\Delta_f G_{\text{AgFeS}_2}^\circ = \Delta_f G_{\text{FeS}_2}^\circ + \Delta_{r(R1)} G^\circ, \quad (16)$$

$$\Delta_f H_{\text{AgFeS}_2}^\circ = \Delta_f H_{\text{FeS}_2}^\circ + \Delta_{r(R1)} H^\circ, \quad (17)$$

$$S_{\text{AgFeS}_2}^\circ = S_{\text{Ag}}^\circ + S_{\text{FeS}_2}^\circ + \Delta_{r(R1)} S^\circ. \quad (18)$$

Аналогічно рівнянням (16)–(18) записано реакції для визначення термодинамічних функцій сполуки Ag_2FeS_2 .

Беручи до уваги рівняння (16)–(18), дані про термодинамічні властивості елементів Ag , Fe , S [33] та сполуки FeS_2 [33], розраховано значення термодинамічних функцій сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 у фазових облас-

тах (I) та (II) відповідно. Отримані значення наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Стандартні термодинамічні властивості сполук системи Ag-Fe-S

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Літ-ра
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹	
Ag	0	0	42,677	[33]
Fe	0	0	27,280	[33]
S	0	0	32,056	[33]
FeS_2	160,076	171,544	52,928	[33]
AgFeS_2	$176,7 \pm 2,7$	$182,7 \pm 3,1$	$113,9 \pm$	Наші дані
Ag_2FeS_2	$191,3 \pm 3,1$	$191,5 \pm 3,5$	$176,0 \pm$	Наші дані

Враховуючи отримані дані, температурні залежності енергій Гіббса утворення сполук AgFeS_2 та Ag_2FeS_2 в інтервалі (455–519) К описують рівняння:

$$\Delta_f G_{\text{AgFeS}_2} / (\text{кДж·моль}^{-1}) = -(182,7 \pm 3,1) + \pm 3,1 + (20,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} T / \text{К}, \quad (19)$$

$$\Delta_f G_{\text{Ag}_2\text{FeS}_2} / (\text{кДж·моль}^{-1}) = -(191,5 \pm 3,5) + (0,71 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} T / \text{К}. \quad (20)$$

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ТА $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$. На рис. 5 у концентраційному просторі системи Ag-Fe-Sn-S фазова область $\text{FeS-Ag}_2\text{FeSnS}_4\text{-SnS-Sn}_2\text{S}_3$ та виділена область $\text{SnS}_2\text{-FeS}_2\text{-Ag}_2\text{FeS}_2$ містять у своєму складі чотирикомпонентні сполуки $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$. У працях [11,12] здійснено поділ концентраційного простору $\text{FeS-Ag}_2\text{FeSnS}_4\text{-SnS-}$

Sn_2S_3 на окремі чотирифазні ділянки, згідно котрого написано потенціал-визначальні реакції та розраховано термодинамічні функції чотирикомпонентних сполук.

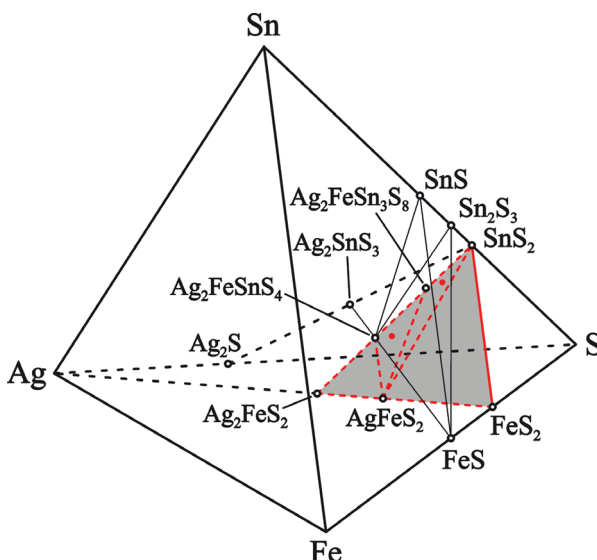
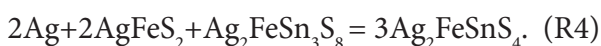
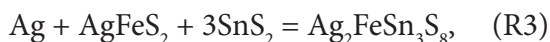


Рис. 5. Фазові рівноваги системи Ag-Fe-Sn-S у частині SnS_2 - FeS_2 - Ag_2FeS_2 за $T < 600$ К. Склади позитивних електродів у фазових областях (V) та (VI) позначено червоними колами.

Фазову область SnS_2 - FeS_2 - Ag_2FeS_2 поділено лініями двофазних рівноваг AgFeS_2 - Ag_2FeSn_4 , AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та AgFeS_2 - SnS_2 на чотири трифазні ділянки AgFeS_2 - FeS_2 - SnS_2 , AgFeS_2 - SnS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ (V), AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ - Ag_2FeSn_4 (VI) та AgFeS_2 - Ag_2FeSn_4 - Ag_2FeS_2 . Положення фазових областей (V) та (VI) відносно точки срібла використано для розрахунку методом ЕРС термодинамічних властивостей сполук $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та Ag_2FeSn_4 . Сумарні потенціал-визначальні реакції за участі чотирикомпонентних сполук мають вигляд:



Реакції (R3) та (R4) здійснено в позитивних електродах ЕХК типу (В) у фазових областях (V) та (VI) відповідно.

Склади позитивних електродів фазових областей (V) та (VI) визначали таким співвідношенням сполук $\text{Ag}_2\text{S} : \text{FeS} : \text{FeS}_2 : \text{SnS}_2$ як 3 : 3 : 1 : 12 та 5 : 5 : 1 : 6 відповідно.

Температурні залежності ЕРС комірок типу (В) із позитивними електродами фазових областей (V) та (VI) зображено на рис. 6, а відповідні числові значення наведено в табл. 6.

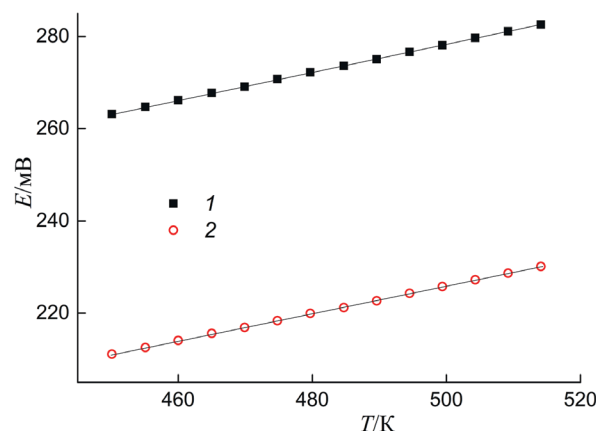


Рис. 6. Температурні залежності ЕРС комірок із позитивними електродами фазових областей (V) – 1 та (VI) – 2

Таблиця 6

Виміряні значення температури (Т) та ЕРС (Е) електрохімічних комірок із позитивними електродами фазових областей (V) та (VI)

T/K	Фазова область		T/K	Фазова область	
	(V)	(VI)		(V)	(VI)
	E/mB	E/mB		E/mB	E/mB
450,1	263,18	211,12	484,7	273,61	221,22
455,1	264,72	212,56	489,6	275,04	222,67
460,0	266,16	214,08	494,5	276,63	224,31

Продовження таблиці 6

465,0	267,75	215,62	499,4	278,08	225,76
469,9	269,09	216,91	504,3	279,67	227,24
474,8	270,74	218,37	509,2	281,11	228,68
479,7	272,22	219,95	514,1	282,59	230,13

Таблиця 7

Залежності $E(T)$ ЕХК типу (В) у фазових областях (V) та (VI) системи Ag–Fe–Sn–S в інтервалі $T=(450-514)$ К. Значення коефіцієнтів a та b розраховано методом найменших квадратів на основі виміряних значень ЕРС та температури, n – число пар експериментальних точок, k_{St} – коефіцієнт Стюдента за 95% довірчого інтервалу.

Фазова область	$E = a + bT \pm k_{St} \sqrt{\left(\frac{u_E^2}{n} + u_b^2 (T_i - \bar{T})^2\right)}$
(V)	$E = 126,78 + 303,04 \cdot 10^{-3} T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{3,70 \cdot 10^{-3}}{14} + 6,72 \cdot 10^{-7} (T_i - 482,17)^2\right)}$
(VI)	$E = 77,40 + 297,02 \cdot 10^{-3} T \pm 2,145 \sqrt{\left(\frac{6,46 \cdot 10^{-3}}{14} + 1,17 \cdot 10^{-6} (T_i - 482,17)^2\right)}$

Таблиця 8

Значення стандартних термодинамічних функцій реакцій (R3) та (R4)

Реакція	$-\Delta_r G^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹
(R3)	$20,95 \pm 0,03$	$12,23 \pm 0,08$	$29,24 \pm 0,17$
(R4)	$32,02 \pm 0,08$	$14,94 \pm 0,22$	$57,32 \pm 0,45$

Енергії Гіббса, ентальпії та ентропії сполук $Ag_2FeSn_3S_8$ та Ag_2FeSnS_4 розраховано на основі реакцій (R3) та (R4), аналогічно до описаного в п. 3.1 цієї статті алгоритму для сполуки $AgFeS_2$. Результати розрахунків наведено в табл. 9.

Враховуючи отримані дані, температурні залежності енергій Гіббса утворення

Лінійні залежності $E(T)$ комірок, а також статистичні дисперсії величин наведено в табл. 7. Враховуючи рівняння (10)–(12), розраховано термодинамічні функції реакцій (R3) та (R4) у стандартному стані ($T=298$ К та $p=10^5$ Па). Результати розрахунків наведено в табл. 8.

сполук $Ag_2FeSn_3S_8$ та Ag_2FeSnS_4 в інтервалі (450–514) К описують рівняння:

$$\Delta_f G_{Ag_2FeSn_3S_8} / (\text{кДж·моль}^{-1}) = -(655,6 \pm 23,7) + (74,5 \pm 2,6) \cdot 10^{-3} T / \text{К}, \quad (21)$$

$$\Delta_f G_{Ag_2FeSnS_4} / (\text{кДж·моль}^{-1}) = -(345,3 \pm 15,4) + (19,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} T / \text{К}. \quad (22)$$

Розраховані та літературні значення енергій Гіббса утворення сполук $Ag_2FeSn_3S_8$ та Ag_2FeSnS_4 співпадають у межах похибки експерименту (відносна різниця становить ~2,3% та 2,9% відповідно). Незначні розбіжності пов'язані з наявністю області гомогенності в $Ag_2FeSn_3S_8$ як фази змінного складу [11].

Таблиця 9

Стандартні термодинамічні властивості сполук системи Ag-Fe-Sn-S

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Літ-ра
	кДж·моль ⁻¹		Дж·(моль·К) ⁻¹	
Sn	0	0	51,195	[33]
SnS ₂	145,246	153,553	87,446	[33]
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	647,9 ± 28,1	694,4 ± 24,4	678,9 ± 47,8	[12]
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	640,4 ± 12,1	665,8 ± 12,8	437,6 ± 14,1	[11]
Ag ₂ FeSn ₃ S ₈	633,4 ± 18,2	655,6 ± 23,7	448,1 ± 15,5	Наші дані
Ag ₂ FeSnS ₄	332,1 ± 14,1	330,2 ± 12,2	285,5 ± 24,0	[12]
Ag ₂ FeSnS ₄	330,1 ± 6,6	322,1 ± 7,4	319,0 ± 11,3	[11]
Ag ₂ FeSnS ₄	339,6 ± 10,5	345,3 ± 15,4	272,8 ± 10,1	Наші дані

ВИСНОВКИ. Ґрунтуючись на концентраційних змінах електрорушійних сил електрохімічних комірок Ag | твердий електрод | Ag у сплавах за $T=\text{const}$ (інтервал (455–519) K), здійснено поділ концентраційного простору системи Ag-Fe-S у частині Ag-Ag₂S-FeS₂ на окремі фазові області. Встановлено існування на перерізі Ag-FeS₂ сполук AgFeS₂ та Ag₂FeS₂. Із використанням методу ЕРС розраховано значення енергій Гіббса, ентальпії та ентропії трикомпонентних сполук у стандартному стані.

Концентраційний простір системи Ag-Fe-Sn-S характеризується фазовою областю SnS₂-FeS₂-Ag₂FeS₂, що включає також сполуки AgFeS₂, Ag₂FeSnS₄ та Ag₂FeSn₃S₈. Термодинамічні функції чотирикомпонентних сполук розраховано на основі даних про термодинамічні параметри сполуки AgFeS₂. Співпадіння в межах похибки експерименту експериментальних та літературних значень енергій Гіббса сполук Ag₂FeSnS₄ та Ag₂FeSn₃S₈ підтверджує пра-

вильність поділу концентраційного простору системи Ag-Fe-S у частині Ag-Ag₂S-FeS₂ та системи Ag-Fe-Sn-S у частині SnS₂-FeS₂-Ag₂FeS₂.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем”, державний реєстраційний номер: 0120U102184.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SILVER-CONTAINING COMPOUNDS OF THE Ag-Fe-Sn-S SYSTEM OBTAINED BY LOW-TEMPERATURE SOLID-STATE SYNTHESIS

**M. V. Moroz^{1, 2, *}, O. V. Reshetnyak²,
P. Yu. Demchenko², M. V. Prokhorenko³,
L. V. Soliak¹, B. P. Rudyk¹,
O. B. Pereviznyk², S. V. Prokhorenko³**

¹ National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, 33028, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv 79005, Ukraine

³ Lviv Polytechnic National University, Lviv 79013, Ukraine

*e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua

The existence of the AgFeS_2 and Ag_2FeS_2 compounds in the equilibrium concentration space of the Ag-Fe-S system was established by the EMF method. Investigations were performed in the electrochemical cells (ECCs) of the type $(-) \text{C} | \text{Ag} | \text{SE} | \text{R}(\text{Ag}^+) | \text{PE} | \text{C} (+)$, where C is the inert electrode (graphite), Ag is the negative (left) electrode, SE is the solid electrolyte, PE is the positive (right) electrode, $\text{R}(\text{Ag}^+)$ is the region of Ag^+ diffusion into PE. Ag_2GeS_3 glass was used as the solid-state electrolyte with purely Ag^+ ionic conductivity. The SnS_2 - FeS_2 - Ag_2FeS_2 (A) phase region of the Ag-Fe-Sn-S system is formed with the participation of three-component compounds. The cross-sections AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, and AgFeS_2 - SnS_2 carry out the division of (A). Spatial position of the two-phases FeS_2 - AgFeS_2 , AgFeS_2 - Ag_2FeS_2 and three-phases AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ - SnS_2 , AgFeS_2 - $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ regions of (A) regarding the point of silver was used to write

the equations of the overall potential-forming reactions. Reactions were realized in the positive electrodes of ECCs. PE at the stage of the cell preparation is a well-mixed composition of finely ground (particle size $\sim 5 \mu\text{m}$) of the compounds Ag_2S , FeS , FeS_2 and Ag_2S , FeS , FeS_2 , SnS_2 in two- and three-phases regions of (A), respectively. The ratios of compounds in PE of ECCs were determined from the equations of the overall potential-forming reactions in respective phase regions. The decomposition of the metastable set of binary compounds and the synthesis of the equilibrium set of phases were carried out in the nanoscale region of the PE of ECC in contact with SE, i.e. in the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region. The Ag^+ ions displaced from the left electrode to the right one for thermodynamic reasons act as nucleation centers for the equilibrium compounds. The process of forming the equilibrium set of phases in the $\text{R}(\text{Ag}^+)$ region for the particle size of the metastable phase mixture $\sim 5 \mu\text{m}$ and $T=580 \text{ K}$ took less than 72 h. The linear dependencies of EMF vs T of ECCs with PE of two- and three-phases regions were established in the ranges of (455–519) K and (450–514) K, respectively. Based on these dependencies, the standard thermodynamic quantities of the AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, and $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ compounds were experimentally determined for the first time. The reliability of the established equilibrium sets of phases that provide the potential-forming reactions in ECCs was confirmed by the coincidence of the calculated and literature values of the Gibbs energy of the $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ and $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ compounds.

Keywords: Ag-containing compounds, Thermodynamic properties, Phase equilibria, Metastable state EMF method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Taylor L. A. The system Ag-Fe-S: Phase equilibria and mineral assemblages // *Miner. Deposita.* – 1970. – **5**. – P. 41–58. (<https://doi.org/10.1007/BF00207005>)
2. Chareev D. A., Osadchii E. G., Shapovalov Yu. B., Bortnikov N. S., Zhdanov N. N. Parameters of native silver formation in the Ag-Fe-S system based on the EMF determination at 518–728 K and 1–5000 bar total pressure // *Doklady Earth Sciences.* – 2006. – **411**. – P. 1233–1236. (<https://doi.org/10.1134/S1028334X06080162>)
3. Osadchii E. G., Chareev D. A. Thermodynamic studies of pyrrhotite–pyrite equilibria in the Ag–Fe–S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723 K and total pressure of 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – **70**. – P. 5617–5633. (<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.018>)
4. Chareev D. A., Echmaeva E. A., Osadchii E. G. Application of solid electrolytes α -AgI and RbAg_4I_5 for refining phase diagrams and determining standard thermodynamic functions of compounds in silver-containing systems // *Russ. J. Electrochem.* – 2007. – **43**. – P. 694–698. (<https://doi.org/10.1134/S1023193507060122>)
5. Chareev D. A., Voronin M. V., Osadchii E. G. Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique // *Am. Mineral.* – 2014. – **99**. – P. 2031–2034. (<https://doi.org/10.2138/am-2014-4753>)
6. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Kogut Y., Pereviznyk O., Prokhorenko S., Reshetnyak O. Solid-state electrochemical synthesis and thermodynamic properties of selected compounds in the Ag–Fe–Pb–Se system // *Solid State Sci.* – 2020. – **107**. – P. 106344–1 – 106344–9. (<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106344>)
7. Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R., Levy C. La hocartite, $\text{Ag}_2\text{SnFeS}_4$, une nouvelle espece minerale // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* – 1968. – **91**. – P. 383–387.
8. Yajima J., Ohta E., Kanazawa Y. Toyohaite, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, a new mineral // *Mineral. J.* – 1991. – **15**. – P. 222–232. (<https://doi.org/10.2465/minerj.15.222>)
9. Garg G., Gupta S., Maddanimath T., Gascoin F., Ganguli A. K. Single crystal structure, electrical and electrochemical properties of the quaternary thiospinel: $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ // *Solid State Ionics.* – 2003. – **164**. – P. 205–209. (<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.002>)
10. Womes M., Jumas J. C. Effect of Fe(II) spin crossover on charge distribution in and lattice properties of thiospinels // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2013. – **74**. – P. 457–465. (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.11.011>)
11. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System // *J. Electron. Mater.* – 2018. – **47**. – P. 5433–5442. (<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6430-3>)
12. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Thermodynamic Properties of Magnetic Semiconductors $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ Determined by the EMF Method // *Materials Processing*

- Fundamentals 2018 (G. Lambotte, J. Lee, A. Allanore, S. Wagstaff (Eds.)). – 2018. – P. 87–98. (https://doi.org/10.1007/978-3-319-72131-6_8)
13. Diffractometer Stoe WinXPOW, Version 3.03 (2010) Stoe Cie GmbH Darmstadt.
14. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1996. – **29**. – P. 301–303.
15. Downs R. T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database // Am. Mineral. – 2003. – **88**, Is. 1. – P. 247–250.
16. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2014/15. – ASM International, Ohio, USA. – 2014. – 1283 p.
17. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter. – 2001. – **26**. – P. 12–19.
18. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum. – 2001. – **378–381**. – P. 118–123.
19. Robinel E., Carette B., Ribes M. Silver sulfide based glasses (I): glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2\text{–Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2\text{–Ag}_2\text{S–AgI}$ systems // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – **57**. – P. 49–58. ([https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90407-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90407-6))
20. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Rudyk B. P. Thermodynamic properties of phases of the Ag–Ge–Te system // Russ. J. Electrochem. – 2014. – **50**. – P. 1177–1181. (<https://doi.org/10.1134/S1023193514120039>)
21. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Prokhorenko S. V. Determination of thermodynamic properties of Ag_3SBr superionic phase using EMF technique // Russ. J. Electrochem. – 2015. – **51**. – P. 886–889. (<https://doi.org/10.1134/S1023193515090098>)
22. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ phases in the Ag–Cd–Sn–S system by the solid-state electrochemical cell method // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – **118**. – P. 255–262. (<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.12.001>)
23. Moroz M. V., Demchenko P. Y., Prokhorenko S. V., Moroz V. M. Physical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{–AgBr}$ system // Phys. Solid State. – 2013. – **55**. – P. 1613–1618. (<https://doi.org/10.1134/S1063783413080209>)
24. Каранетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М: Госхимиздат, 1953. – 611 с.
25. Osadchii E. G., Echmaeva E. A. The system Ag–Au–Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique // Am. Mineral. – 2007. – **92**. – P. 640–647. (<https://doi.org/10.2138/am.2007.2209>)
26. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М: Советское радио, 1968. – 268 с.
27. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: S. Kara (Ed.), Electromotive Force and Measurement in Several Systems. –

- InTech, 2011: P. 57–78. (<https://doi.org/10.5772/28934>)
28. Кучерук І. М., Дущенко В. П., Андріанов В. М. Обробка результатів фізичних експериментів. – К: Вища школа, 1981. – 216 с.
29. Gravetter F. J., Wallnau L. B. Statistics for the behavioral sciences. 10th edition. – Boston: Cengage Learning, 2017. – 732 p.
30. Babanly N. B., Orujlu E. N., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag_4RbI_5 // J. Chem. Thermodyn. – 2019. – **128**. – P. 78–86. (<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>)
31. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte // Thermochim. Acta. – 2019. – **679**. – P. 178319-1–178319-7. (<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>)
32. Корнилов А. Н., Степина Л. Б., Соколов В. А. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термохимических и термодинамических исследований // Журнал физической химии. – 1972. – **46**, № 11 – С. 2974–2979.
33. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. – VCH Verlagsgesellschaft: Wiley, 1995. – 2003 p. (<https://doi.org/10.1002/9783527619825>)

REFERENCES

1. Taylor L.A. The system Ag-Fe-S: Phase equilibria and mineral assemblages. *Miner. Deposita*. 1970. **5**: 41. (<https://doi.org/10.1007/BF00207005>)
2. Chareev D.A., Osadchii E.G., Shapovalov Yu.B., Bortnikov N.S., Zhdanov N.N. Parameters of native silver formation in the Ag-Fe-S system based on the EMF determination at 518–728 K and 1–5000 bar total pressure. *Doklady Earth Sciences*. 2006. **411**: 1233. (<https://doi.org/10.1134/S1028334X06080162>)
3. Osadchii E.G., Chareev D.A. Thermodynamic studies of pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723 K and total pressure of 1 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. **70**: 5617. (<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.018>)
4. Chareev D.A., Echmaeva E.A., Osadchii E.G. Application of solid electrolytes $\alpha\text{-AgI}$ and RbAg_4I_5 for refining phase diagrams and determining standard thermodynamic functions of compounds in silver-containing systems. *Russ. J. Electrochem.* 2007. **43**: 694. (<https://doi.org/10.1134/S1023193507060122>)
5. Chareev D.A., Voronin M.V., Osadchii E.G. Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique. *Am. Mineral.* 2014. **99**: 2031. (<https://doi.org/10.2138/am-2014-4753>)
6. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Kogut Y., Pereviznyk O., Prokhorenko S., Reshetnyak O. Solid-state electrochemical synthesis and thermodynamic properties of selected

- compounds in the Ag–Fe–Pb–Se system. *Solid State Sci.* 2020. **107**: 106344. (<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106344>)
7. Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R., Levy C. La hocartite, $\text{Ag}_2\text{SnFeS}_4$, une nouvelle espece minerale. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1968. **91**: 383.
 8. Yajima J., Ohta E., Kanazawa Y. Toyohaite, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, a new mineral. *Mineral. J.* 1991. **15**: 222. (<https://doi.org/10.2465/minerj.15.222>)
 9. Garg G., Gupta S., Maddanimath T., Gascoin F., Ganguli A.K. Single crystal structure, electrical and electrochemical properties of the quaternary thiospinel: $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$. *Solid State Ionics.* 2003. **164**: 205. (<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.002>)
 10. Womes M., Jumas J.C. Effect of Fe(II) spin crossover on charge distribution in and lattice properties of thiospinels. *J. Phys. Chem. Solids.* 2013. **74**: 457. (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.11.011>)
 11. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Phase Equilibria and Thermodynamics of Selected Compounds in the Ag–Fe–Sn–S System. *J. Electron. Mater.* 2018. **47**: 5433. (<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6430-3>)
 12. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Thermodynamic Properties of Magnetic Semiconductors $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ Determined by the EMF Method. *Materials Processing Fundamentals* 2018. Eds. Lambotte G., Lee J., Allanore A., Wagstaff S. (Eds.). 2018. 87. (https://doi.org/10.1007/978-3-319-72131-6_8)
 13. Diffractometer Stoe WinXPOW, Version 3.03 (2010) Stoe Cie GmbH Darmstadt.
 14. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996. **29**: 301.
 15. Downs R.T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database. *Am. Mineral.* 2003. – **88** (1): 247.
 16. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2014/15. (Ohio (USA): ASM International, 2014).
 17. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. *IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter.* 2001. **26**: 12.
 18. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum.* 2001. **378–381**: 118.
 19. Robinel E., Carette B., Ribes M. Silver sulfide based glasses (I): glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS_2 – Ag_2S and GeS_2 – Ag_2S – AgI systems. *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. **57**: 49. ([https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90407-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90407-6))
 20. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Rudyk B.P. Thermodynamic properties of phases of the Ag–Ge–Te system. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**: 1177. (<https://doi.org/10.1134/S1023193514120039>)
 21. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V. Determination of thermodynamic properties of Ag_3SBr superionic phase using EMF technique. *Russ. J. Electrochem.* 2015. **51**: 886. (<https://doi.org/10.1134/S1023193515090098>)
 22. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P.,

- Prokhorenko M., Lindberg D., Reshetnyak O., Hupa L. Determination of the thermodynamic properties of the $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ phases in the Ag-Cd-Sn-S system by the solid-state electrochemical cell method. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. **118**: 255. (<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.12.001>)
23. Moroz M.V., Demchenko P.Y., Prokhorenko S.V., Moroz V.M. Physical properties of glasses in the Ag_2GeS_3 -AgBr system. *Phys. Solid State.* 2013. **55**: 1613. (<https://doi.org/10.1134/S1063783413080209>)
24. Karapetyants M.Kh. The chemical thermodynamics. (Moscow: Goschimizdat, 1953). [in Russian].
25. Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique. *Am. Mineral.* 2007. **92**: 640. (<https://doi.org/10.2138/am.2007.2209>)
26. Goryunova N.A. Complex diamond-like semiconductors. (Moscow: Soviet radio, 1968). [in Russian].
27. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. Ed. Kara S. Electromotive Force and Measurement in Several Systems. (InTech, 2011). P. 57–78. (<https://doi.org/10.5772/28934>)
28. Kucheruk I.M., Dushchenko V.P., Adrianov V.M. Processing the results of physical experiments. (Kiev: Vyshcha shkola, 1981). [in Ukrainian].
29. Gravetter F.J., Wallnau L.B. Statistics for the behavioral sciences. 10th edition. (Boston: Cengage Learning, 2017).
30. Babanly N.B., Orujlu E.N., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag_4RbI_5 . *J. Chem. Thermodyn.* 2019. **128**: 78. (<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>)
31. Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M., Jafarov Y.I., Taghiyev D.B., Babanly M.B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochim. Acta.* 2019. **679**: 178319. (<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>)
32. Kornilov A.N., Stepina L.B., Sokolov V.A. Recommendation for a compact form of presentation of experimental data in publishing the results of thermochemical and thermodynamic studies. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 1972. **46** (11): 2974. [in Russian].
33. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. (VCH Verlagsgesellschaft: Wiley, 1995). (<https://doi.org/10.1002/9783527619825>)

Стаття надійшла 05.11.2020.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM AMINOMETHANESULFONATES

R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, A. N. Chebotarev², S. V. Vodzinskii^{1,2},
R. M. Dlubovskii¹, S. V. Toporov²

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa 65082, Ukraine

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa 65082, Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

The pH and conductometric study of the electrochemical properties of aqueous solutions ($1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$ M) $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) was carried out. The values of the limiting electrical conductivity were calculated by extrapolation according to Shidlovsky. The activation parameters of the electrical conductivity of the systems “sodium aminomethanesulfonate – H_2O ” at 293–313 K were obtained.

Key words: aminomethanesulfonic acids, aqueous solutions, hydrolysis, conductivity.

INTRODUCTION. The theoretical interest in aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives is explained by their specific physicochemical properties and a wide spectrum of biological activity [1–5]. Under physiological conditions (pH = 6.8 – 7.8), the degree of dissociation of the sulfo group, in contrast to α -aminocarboxylic acids, is 100%, and the pK_a values of the amino group are in the range of physiological pH values [6–9]. The sulfo group can act as an anionic fragment and a hydrogen bond acceptor when interacting with a potential biological target [10].

Solubility and permeability are two biopharmaceutical parameters responsible for effective bioavailability and good correlation between *in vitro* and *in vivo* studies [11]. The improvement of solubility and dissolution rate,

as well as bioavailability of amino acids, continues to be a challenge for pharmaceutical technologists. The hydrotropic action of sulfonates and amino acids is considered as one of the important methods of solubilization [12, 13]. Conductometric studies of aminomethanesulfonates at a definite and infinite dilution in a solvent system provide valuable information about ion-ion (complexation, association) and ion-solvent (solvation) interactions.

Therefore, the determination of the temperature and concentration dependences of the molar electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates and monoethanolammonium is, of course, an actual task. To determine the factors affecting the electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates,

a pH and conductometric study of their behavior was carried out in the temperature range of 293–313 K.

EXPERIMENTAL PART. The studies used AMSA, its N-methyl (**MeAMSA**), N-(2-hydroxyethyl) (**HEAMSA**), N-*tert*-butyl (**t-BuAMSA**) and N-benzyl (**BzAMSA**) derivatives synthesized according to original methods [3, 14]. Aqueous solutions of sodium salts $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ($\text{Y} = \text{H}$ (**AMSNa**), CH_3 (**MeAMSNa**), HOCH_2CH_2 (**HEAMSNa**), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (**t-BuAMSNa**) and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (**BzAMSNa**)) were prepared by NaOH reacting with the corresponding acids in equimolar amounts.

Potentiometric measurements were carried out using a universal EB-74 ionomer and a pH-meter of the pH-150M type. The pH measurement accuracy was ± 0.05 units (EB-74) and ± 0.02 units (pH-150M), and for the redox potential ± 1 mV (EB-74). Conductometric measurements were performed on an Expert-002 conductometer (the relative error was $\leq 0.5\%$).

Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates

Fig. 1–5 show the results of pH and conductometric studies of aqueous solutions ($1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ M) AMSNa, MeAMSNa, HEAMSNa, *t*-BuAMSNa and BzAMSNa in the temperature range $293 \div 313$ K. Judging by the results of conductometric study of the systems AMSNa – H_2O (Fig. 1b) and YAMSNa – H_2O (Fig. 2b – 5b), an increase in temperature from 293 to 313 K is accompanied by an increase in the electrical conductivity of the systems (similar to aqueous solutions of AMSA [15], YAMSA [16] and glycine [11]) due to an increase in the degree of dissociation of electrolytes and (or) the mobility of the resulting ions. In this case,

for all the systems under study, acidic properties decrease with an increase in temperature from 293 to 308 K (Fig. 1a – 5a).

Aminosulfonic acids, like amino-carboxylic acids, belong to the class of organic ampholytes and in solution can be in several ionic forms. The qualitative and quantitative composition of amino acid forms depends on the type of amino acid and the pH of the solution [6, 10, 11, 15].

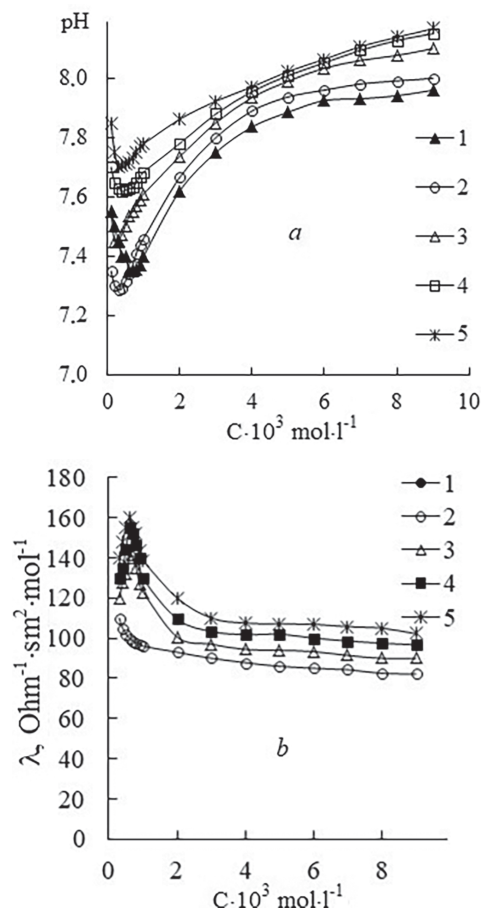
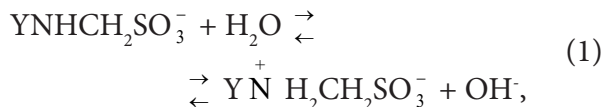


Fig. 1. pH (a) and molar conductivity (b) of aqueous solutions of AMSNa. T (K): 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

Even in the simplest case of an aqueous solution of an individual amino acid, a complex mixture is formed, consisting of zwitter-

ions, amino acid cations and anions, protons, and hydroxyl anions. The mutual influence of all components of the system on each other determines the complexity in the study of the electrochemical behavior of solutions of amino acids and their salts.



$$K_h = \frac{[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]} \quad (2)$$

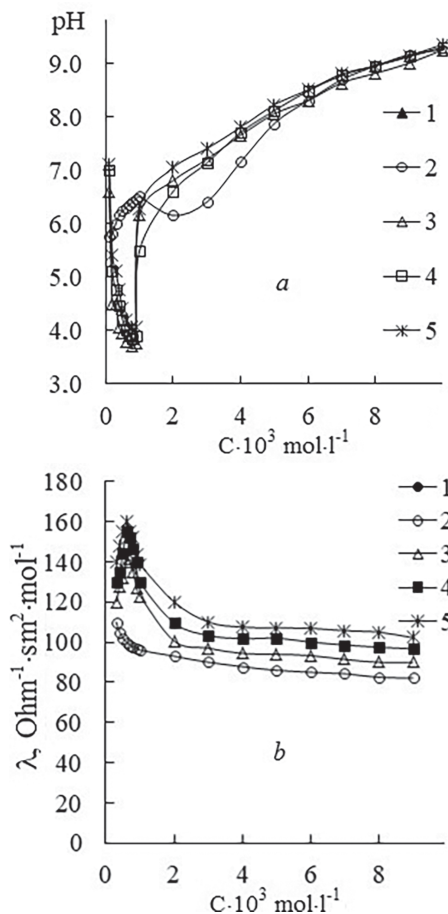


Fig. 2. pH (a) and molar conductivity (b) of aqueous solutions of MeAMSNa. T (K): 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

In aqueous solutions of YAMSNa pH > 7.0 is due to hydrolysis of aminomethanesulfonate ions (reaction 1) with the formation of zwitterions:

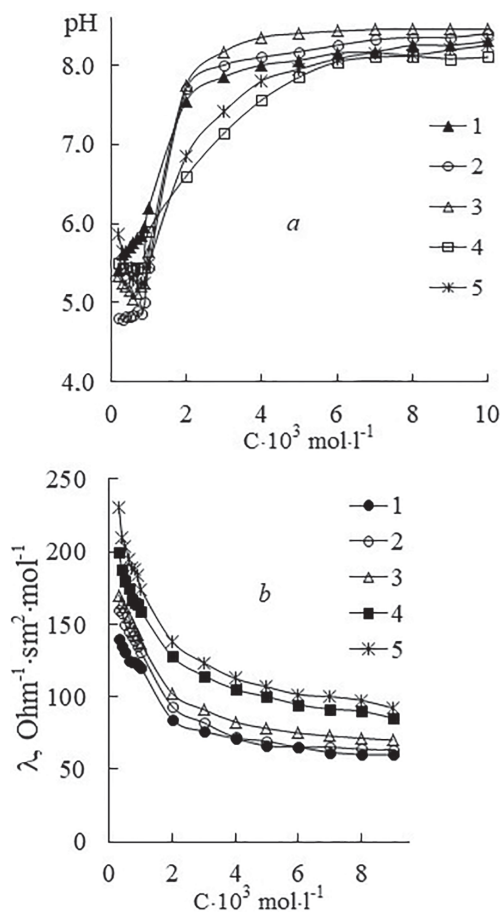


Fig. 3. pH (a) and molar conductivity (b) of aqueous solutions of HeAMSNa. T (K): 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

With equations (1), (3), we have a system of equations that take into account the law of effective masses (2), material balance according to YAMSA (4) and the condition of electroneutrality (5).



$$Q_{\text{YAMSNa}} =$$

$$= [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] + [\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]$$

$$[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

(3)

(4)

(5)

tion by reaction (6) [17]. At pH < 7.0, in aqueous solutions of YAMSNa (Y – CH₃, HOCH₂CH₂, (CH₃)₃C and C₆H₅CH₂), unlike AMSNa, hydrolytic decomposition of N-alkylaminomethanesulfonate ions occurs with the formation of alkylaminomethanol and hydrosulfite ions:

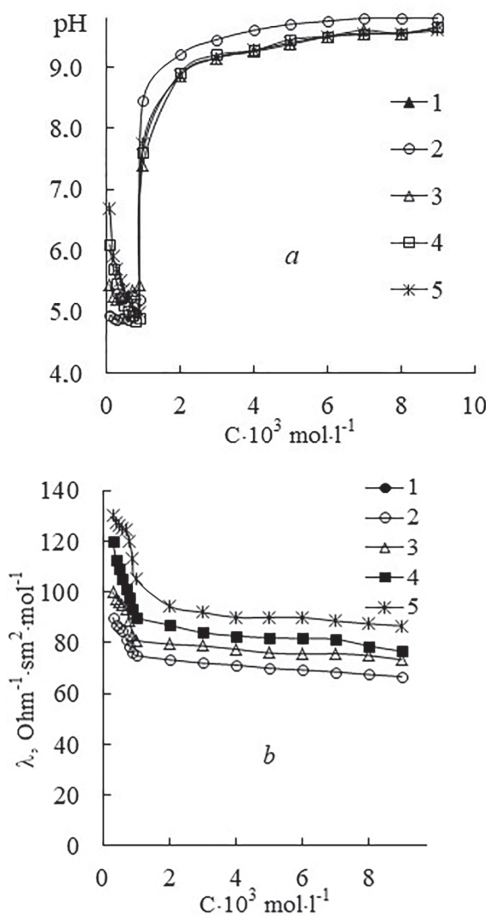
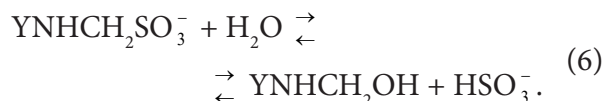


Fig. 4. pH (a) and molar conductivity (b) of aqueous solutions of *t*-BuAMSNa. T (K): 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

N-alkylation of aminomethanesulfonate anions promotes hydrolytic decomposi-

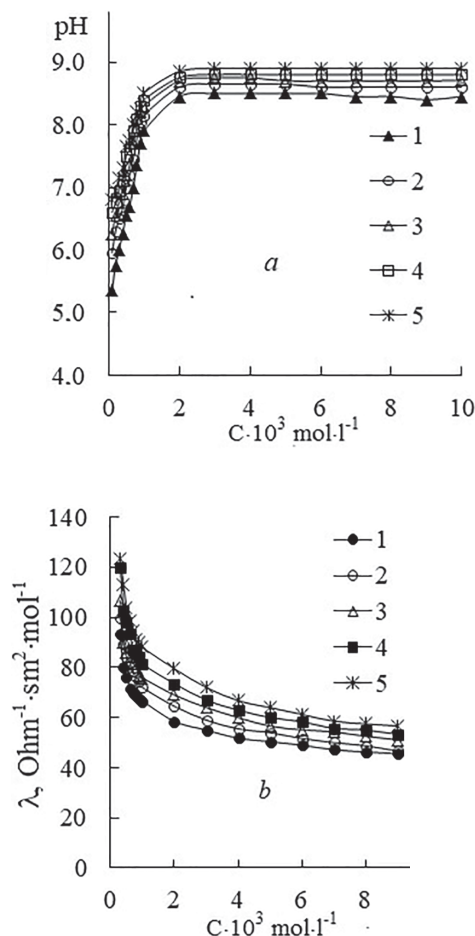
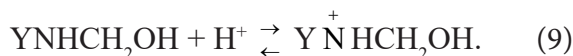
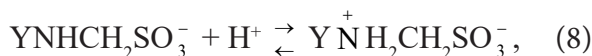


Fig. 5. pH (a) and molar conductivity (b) of aqueous solutions of BzAMSNa. T (K): 293–1; 298–2; 303–3; 308–4; 313–5.

Along with this, dissociation (7) of HSO_3^- occurs, as well as protonation (8) and (9) at the nitrogen atoms of N-alkylaminomethanesulfonate ions and alkyl-aminomethanol, respectively:



In this case, the material balance according to YAMSN_a takes the form (10), and the condition of electroneutrality - (11). In addition, equation (12) must be taken into account.

$$\begin{aligned} Q_{\text{YAMSA}} = & [\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] + \\ & + [\text{YNHCH}_2\text{OH}] + [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] + \\ & + [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2\text{OH}] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & [\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + \\ & + 2[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2\text{OH}] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & [\text{YNHCH}_2\text{OH}] + [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2\text{OH}] = \\ & = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \end{aligned} \quad (12)$$

Due to the lack of data on equilibrium (9), we calculated, similarly to [6, 8], the ion-molecular composition of aqueous solutions of YAMSN_a only at pH > 7.0 on the basis of pH-metric data (Fig. 1a-5a).

The ionic strength of sodium aminomethane sulfonate solutions at pH > 7.0 is determined by the following expression:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{1}{2} \cdot ([\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] \cdot (-1)^2 + \\ & + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{H}^+] \cdot (-1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (-1)^2 + \\ & + [\text{Y}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-] \cdot 2^2) \end{aligned} \quad (13)$$

Due to the fact that the degree of hydrolysis of aminomethanesulfonate anions and N-alkylaminomethanesulfonate anions by reaction (1) does not exceed 2.0 %, then μ is practically equal to C_{YAMSN_a} for all studied sodium aminomethanesulfonates in the region $C_{\text{YAMSN}_a} = (2.0 \div 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$ in the investigated temperature range.

Using the obtained data, the constants of hydrolysis (2) of aminomethanesulfonate and N-alkylaminomethanesulfonate anions were calculated.

$$\text{p}K_h = -\lg K_h \quad (14)$$

Dependences of $\text{p}K_h = f(\mu)$ are described by the equation (15), coefficients of which are in the Table 1.

$$\text{p}K_h = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} + C_i \cdot \mu \quad (15)$$

Analyzing the data in the table. 1, it should be noted that for the studied acids the constants of equation (15) are related to each other by directly proportional dependences (16) - (19).

$$\begin{aligned} B_{\text{AMS}} = & -731.2 + 157.6 \cdot A_{\text{AMS}} - \\ & - 8.148 \cdot (A_{\text{AMS}})^2; R^2 = 0.9985 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{AMS}} = & 4902 + 1039 \cdot A_{\text{AMS}} + \\ & + 53.66 \cdot (A_{\text{AMS}})^2; R^2 = 0.9980 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} B_{\text{BzAMS}} = & -165.3 + 45.31 \cdot A_{\text{BzAMS}} - \\ & - 2.550 \cdot (A_{\text{BzAMS}})^2; R^2 = 0.9879 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{BzAMS}} = & 1129 + 292.5 \cdot A_{\text{BzAMS}} + \\ & + 16.60 \cdot (A_{\text{BzAMS}})^2; R^2 = 0.9846 \end{aligned} \quad (19)$$

According to the definition [18], the coefficient A_i in equation (15) is the negative decimal logarithm of the thermodynamic hydrolysis constant K_h . The $\text{p}K_h = f(T)$ dependences are shown in Fig. 6.

The observed straight-line dependences (Fig. 7) of the thermodynamic constants of hydrolysis of N-methyl, N-*tert*-butyl and N-benzyl-aminomethanesulfonate anions on the thermodynamic constants of hydrolysis of aminomethanesulfonate anions are described

by the equation (20), the parameters of which are given in the Table 2, and testify to the similarity in these processes.

$$pK_h^T(YNHCH_2SO_3^-) = A_i + B_i \cdot pK_h^T(NH_2CH_2SO_3^-) \quad (20)$$

Table 1

The values of the coefficients in equation (15) for aqueous solutions of YAMSNa.

$$C_{YAMSNa} = (0.1 \div 10.0) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; n = 9$$

T, K	A_i	B_i	C_i	R^2
$NH_2CH_2SO_3^-$				
293	10.63	23.06	-76.68	0.9999
298	10.31	27.03	-102.4	0.9997
303	10.04	29.59	-119.1	0.9992
308	9.87	30.18	-122.8	0.9991
313	9.71	30.49	-124.6	0.9991
$H_3CNHCH_2SO_3^-$				
298	10.72	16.66	-39.07	0.9992
303	10.52	17.35	-42.37	0.9999
308	10.27	19.63	-56.03	0.9998
313	10.15	19.10	-52.63	0.9997
$HOCH_2CH_2NHCH_2SO_3^-$				
293	10.74	20.05	-57.10	0.9998
298	10.40	24.28	-83.49	0.9999
303	10.20	24.97	-87.45	0.9997
308	10.38	17.04	-40.03	0.9999
313	10.14	19.16	-51.87	0.9999
$(CH_3)_3CNHCH_2SO_3^-$				
298	10.19	29.48	-116.9	0.9992
303	10.15	26.04	-94.36	0.9999
308	9.91	28.34	-109.6	0.9996
313	9.75	28.63	-111.5	0.9993
$C_6H_5CH_2NHCH_2SO_3^-$				
293	10.36	29.78	-119.5	0.9994
298	10.13	31.45	-130.9	0.9995
303	9.94	32.25	-136.3	0.9995
308	9.74	33.73	-147.1	0.9992
313	9.58	33.99	-148.6	0.9991

Thus, the molar electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates is determined by the equation (21):

$$\lambda = \lambda_{\text{Na}^+}^0 \cdot a_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}^0 \cdot a_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-}^0 \cdot a_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-} + \lambda_{\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^+}^0 \cdot a_{\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^+} \quad (21)$$

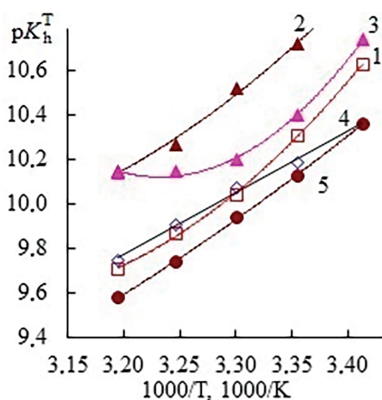


Fig. 6. Temperature dependence of thermodynamic hydrolysis constants of $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-$.

Y – H (1), CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4) and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).

Table 2

Coefficient values in the equation (20)

Y	A_i	B_i	R^2
CH_3	0.5854	0.9847	0.9804
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	2.6621	0.7332	0.9571
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1.4430	0.8413	0.9883

R-squared values ($R^2 \geq 0.98$) indicate a satisfactory nature of the correlation according to equation (22), and the values of the limiting electrical conductivity (λ_0) are numerically equal to the coefficients B_0 . Thus, the experimental values of the limiting molar electrical

Data on the electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates given in the Table 3, represent the result of a correlation analysis of the dependence of λ ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{sm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) on the molar concentration of YAMSNa in a four-parameter dependence according to Shidlovsky (22), which describes the behavior of solutions of weak 1:1 electrolytes at a concentrations more than $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [19].

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0.5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1.5} \quad (22)$$

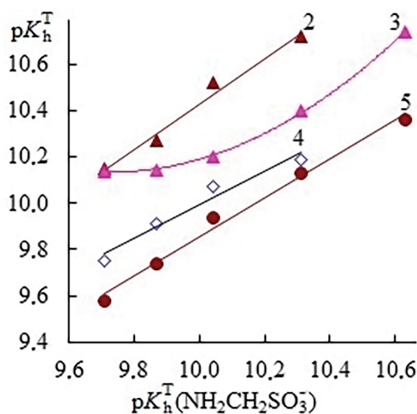


Fig. 7. Mutual dependences of thermodynamic hydrolysis constants of $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-$.

conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates obtained by extrapolation according to Shidlovsky, like λ_0 of aqueous solutions of N-derivatives of amino-methanesulfonic acid [16], increase with increasing temperature.

According to Kohlrausch's law for weak electrolytes [20], the limiting electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates is determined by expression (23).

$$\lambda_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}}^0 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + h^0(\lambda_{\text{OH}^-}^0 + \lambda_{\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^+}^0) + (1 - h^0)\lambda_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-}^0 \quad (23)$$

where h^0 – the degree of hydrolysis of aminomethanesulfonate ions at infinite dilution.

In infinitely dilute solutions of hydrolyzed $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, hydrolysis occurs at the anion (1). The degree of hydrolysis will be determined, like [20], by the following equation:

$$h^0 = \frac{\sqrt{K_w}}{K_h^\tau + \sqrt{K_w}}. \quad (24)$$

Then the limiting molar electrical conductivity of sodium aminomethanesulfonates is:

$$\lambda_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}}^0 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \frac{\sqrt{K_w}}{K_h^\tau + \sqrt{K_w}} (\lambda_{\text{OH}^-}^0 + \lambda_{\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-}^0) + (1 - \frac{\sqrt{K_w}}{K_h^\tau + \sqrt{K_w}}) \lambda_{\text{YNHCH}_2\text{SO}_3}^0, \quad (25)$$

Table 3

Parameters of Shidlovsky equation (22) for aqueous solutions

YAMSNa. $C_{\text{YAMSNa}} = (1.0 \div 10.0) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $n = 15$

T, K	B_0	$-B_1$	$B_2 \cdot 10^{-5}$	$-B_3 \cdot 10^{-5}$	R^2
AMSNa					
293	1364	54663	7.8136	40.00	0.9789
298	1384	54526	7.7048	40.00	0.9814
303	1447	56444	7.9312	40.00	0.9841
308	1546	60086	8.4271	40.00	0.9841
313	1759	70660	100.00	50.00	0.9805
MeAMSNa					
298	131.5	1757	0.2402	1.160	0.9783
303	174.7	2021	0.1345	0.160	0.9912
308	296.5	8141	1.1200	5.110	0.9965
313	295.4	7788	1.0800	5.010	0.9936
HEAMSNa					
293	183.5	2524	0.0826	0.517	0.9802
298	235.0	4356	0.3286	0.606	0.9874
303	242.5	4991	0.2946	0.445	0.9879
308	264.2	4595	0.4183	1.440	0.994
313	309.4	5860	0.5500	1.730	0.9937
<i>t</i>-BuAMSNa					
298	105.5	1410	0.0200	1.000	0.9393
303	136.4	2602	0.3833	1.890	0.9798
308	171.9	3859	0.5636	2.770	0.9940
313	201.3	4456	0.5930	2.650	0.9740
BzAMSNa					
293	112.1	2192	0.2724	1.220	0.9947
298	125.0	2443	0.2951	1.310	0.9951
303	123.9	2232	0.2709	1.220	0.9918
308	149.2	3154	0.3921	1.750	0.9907
313	147.3	2696	0.0309	1.330	0.9910

The observed linear dependences (Fig. 8) of the limiting molar electrical conductivity of aqueous solutions of N-methyl, N-2-hydroxyethyl, N-*tert*-butyl and N-benzyl-aminomethanesodium sulfonates on the limiting molar conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonate are described by equation (26), the parameters of which are given in the Table 4, and testify to the similarity in these processes.

$$\lambda_{\text{YNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}}^0 = A_i + B_i \cdot \lambda_{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}}^0 \quad (26)$$

Judging by the data in the Table 3, N-alkylation of sodium aminomethanesulfonate leads to a decrease in the values of the limiting molar electrical conductivity of its aqueous solutions. This fact is indicated by negative values of the coefficient A_i in equation (26) (Table 4).

Considering the fact that the limiting mobility of hydroxide ions and Na^+ at 298 K are respectively equal to $199.2 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{sm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ and $50.1 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{sm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ [21], then

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{AMSNa}) &> \lambda^0(\text{HEMSNa}) > \lambda^0(\text{OH}^-) > \\ &> \lambda^0(\text{MeAMSNa}) \approx \lambda^0(\text{BzAMSNa}) > \\ &> \lambda^0(t\text{BuAMSNa}) > \lambda^0(\text{Na}^+) \text{ and} \\ \lambda^0(\text{AMSNa}) &> \lambda^0(\text{OH}^-) + \lambda^0(\text{Na}^+) > \\ &> \lambda^0(\text{HEMSNa}) > \lambda^0(\text{MeAMSNa}) \approx \\ &\approx \lambda^0(\text{BzAMSNa}) > \lambda^0(t\text{BuAMSNa}). \end{aligned}$$

The latter, obviously, indicates a decrease in the mobility of hydroxide ions in solutions of MeAMSNa, HEAMSNa, *t*-BuAMSNa, BzAMSNa, compared with the value of mobility during the transfer along the chains of water H-bonds. A similar situation occurs with the mobility of hydroxonium ions in aqueous solutions of MeAMSA, HEAMSA, *t*-BuAMSNa [16] and aspartic acid [22], as well as with the mobility of hydroxyl ions in HEAMSA solutions [16].

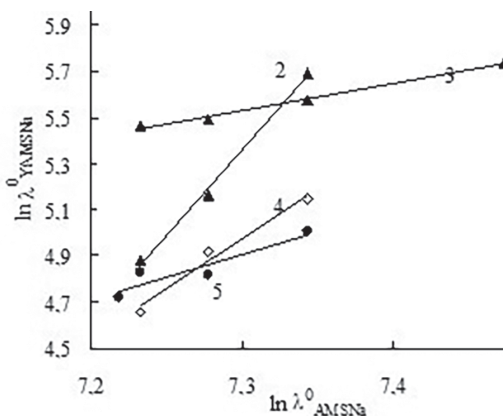


Fig. 8. Mutual dependences of the limiting molar electrical conductivity of aqueous solutions $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Y – CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4) and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).

Table 4

Coefficient values in the equation (26)

Y	A_i	B_i	R^2
CH_3	-48.623	7.3949	0.9964
HOCH_2CH_2	-3.0572	1.1761	0.9948
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-26.707	4.3399	0.9798
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	-9.4619	1.9683	0.8684

Activation parameters of electrical conductivity of aqueous solutions of sodium aminomethane sulfonates

The dependences of $\ln\lambda$ on $1/T$ are linear, which makes it possible to determine the effective activation energies of electrical conductivity [19] (Table 5). Transferring the analogy between the Arrhenius equations (27) and Eyring (28) from kinetics to electrical conductivity, we calculated the activation enthalpy of electrical conductivity using equation (29) and the activation entropy using equation (30) [19], the values of which are given in the Table 5.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (27)$$

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (28)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (29)$$

$$\Delta S^\# = -205.8 + 19.15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T \quad (30)$$

The processes of formation of activated complexes $0.001 \leq Q_{YAMSA} \leq 0.009$ M are endothermic (Table 5). Negative values of $\Delta S^\#$ indicate that atoms in activated complexes are located more “compactly” than in initial systems [23], that is, during the formation of activated complexes, the number of rotational and vibrational degrees of freedom decreases. For the reactions of association and dimerization, the activation entropies have large numerical values [24]. The same is observed for the molar

electrical conductivity of aqueous solutions of N-alkylaminomethanesulfonic acids [16].

The entropic and enthalpy components of the studied processes mutually compensate each other (Table 5). The compensatory effect is expressed by equation (31), the parameters of which are given in the Table 6, which corresponds to the presence of a compensation effect similar to the usual kinetic effect with the temperature $T_{i\lambda}$ similar to the isokinetic one.

$$\Delta H^\# = \alpha_i + T_{i\lambda} \cdot \Delta S^\# \quad (31)$$

In the case of the parameters of equation (30), a compensation effect is also observed [25] (Table 5), expressed by equation (32), the parameters of which are given in the Table 7.

$$\ln(A) = \alpha_i + E_a / (R \cdot T_{i\lambda}) \quad (32)$$

Table 5

Activation parameters of electrical conductivity of YAMSNa water solutions according to Eyring. T=298 K

$C_{YAMSNa} \cdot 10^{-3}, M$	$E_a, kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln(A)$	R^2	$\Delta H^\#, kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\#, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
AMSNa					
0.5	10.6	10.52	0.9647	8.14	-170
0.6	9.82	10.05	0.9918	7.34	-173
0.7	9.60	9.84	0.9939	7.13	-173
0.8	9.73	9.78	0.9760	7.26	-173
0.9	9.89	9.77	0.9996	7.41	-172
1.0	9.14	9.58	0.9954	6.67	-175
2.0	10.9	9.56	0.9701	8.43	-169
3.0	11.0	9.36	0.9846	8.54	-169
4.0	10.2	8.87	0.998	7.74	-171
5.0	10.5	8.87	0.9919	8.03	-170
6.0	10.6	8.83	0.9929	8.09	-170
7.0	10.0	8.53	0.9897	7.51	-172
8.0	9.67	8.34	0.9939	7.19	-173
9.0	10.0	8.43	0.9279	7.55	-172

Table 5 continuation

MeAMSNa					
2.0	13.2	9.85	0.9973	10.7	-161
3.0	10.3	8.67	0.9990	7.85	-171
4.0	12.1	9.34	0.9996	9.66	-165
5.0	12.7	9.59	0.9919	10.2	-163
6.0	12.4	9.44	0.9975	9.88	-164
7.0	11.7	8.53	0.9897	9.23	-166
8.0	12.5	9.45	0.9995	10.0	-164
9.0	11.3	8.96	0.9916	8.78	-168
HEAMSNa					
1.0	13.8	10.5	0.9947	11.4	-159
2.0	19.9	12.6	0.9702	17.4	-139
3.0	20.1	12.6	0.9502	17.6	-138
4.0	21.6	13.1	0.9617	19.2	-133
5.0	20.0	12.4	0.9513	17.5	-139
6.0	23.1	13.6	0.9534	20.6	-128
7.0	17.8	11.4	0.9365	15.3	-146
8.0	20.0	12.3	0.9528	17.5	-139
9.0	21.6	12.9	0.9325	19.1	-133
<i>t</i> -BuAMSNa					
1.0	17.2	11.3	0.9716	14.8	-148
2.0	12.1	9.21	0.9904	9.66	-165
3.0	20.1	12.6	0.9502	9.69	-165
4.0	12.3	9.24	0.9933	9.84	-164
5.0	12.9	9.44	0.9973	10.4	-163
6.0	12.7	9.36	0.9934	10.2	-163
7.0	13.0	9.50	0.9974	10.6	-162
8.0	12.8	9.39	0.9815	10.4	-163
9.0	12.9	9.40	0.9691	10.4	-162
BzAMSNa					
1.0	10.2	8.36	0.9894	7.73	-171
2.0	11.4	8.74	0.9955	8.88	-168
4.0	9.71	7.94	0.9954	7.23	-173
5.0	8.90	7.58	0.9876	6.43	-176
6.0	9.68	7.86	0.9826	7.20	-173
7.0	8.29	7.26	0.9790	5.81	-178
8.0	8.49	7.32	0.9934	6.01	-177
9.0	8.68	7.37	0.9755	6.21	-177

Table 6

Values of parameters of equation (31) and physicochemical properties of sodium aminomethanesulfonates

Acid	α_p , kJ·mol ⁻¹	$T_{i\lambda}$	R^2	MR , Å [7]	$\lg P_{ow}$ [7]	V , Å ³ [7]
MeMSNa	58.81	298.0	0.999	24.15	-0.27	506.8(3)
HEAMSNa	58.85	298.0	0.999	30.44	-0.71	637.32(8)
<i>t</i> -BuAMSNa	58.81	298.0	0.999	37.95	0.57	825.9(5)
BzAMSNa	58.88	298.0	0.999	48.76	1.51	946.93(17)

Keys: R^2 – approximation confidence value; MR – molar refraction; P_{ow} – partition coefficient in the octanol – water system; V – molar volume.

Table 7

Values of parameters of equation (32)

Salt	α_p , kJ·mol ⁻¹	$T_{i\lambda}$	R^2
MeAMSNa	-1.444	310.9	0.999
HEAMSNa	-1.860	343.0	0.974
<i>t</i> -BuAMSNa	-1.177	288.4	0.999
BzAMSNa	-0.750	242.2	0.998

Thus, by processing the data of conductometric studies, the activation parameters of the electrical conductivity of the systems “sodium aminomethanesulfonate – water” at 293–313 K were obtained. The obtained data on the acid-base and electrochemical properties of the YAMSNa – H₂O systems are recommended for use in chemical analysis, microbiological and biochemical studies, as well as in the simulation of chemisorption processes of capturing acid gases (CO₂ and SO₂).



Acknowledgement. The work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of Ukraine.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТІВ НАТРІЮ

Р. Є. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Еннан¹,
О. М. Чеботарьов², С. В. Водзінський,
Р. М. Длубовський¹, С. В. Топоров²

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса 65082;

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Здійснено рН- і кондуктометричне дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів ($1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$ М) YNHCH₂SO₃Na (Y = Н (AMSNa), CH₃ (MeAMSNa), HOCH₂CH₂ (HEAMSNa), (CH₃)₃C (*t*-BuAMSNa) и C₆H₅CH₂ (BzAMSNa)) в області температур 293–313 К. За результатами кондуктометричного дослідження систем YNHCH₂SO₃Na – H₂O збільшення температури від 293 до

313 K супроводжується підвищенням молярної електропровідності систем внаслідок зростання ступеня дисоціації електролітів і/або рухливості утворених іонів. При цьому для всіх досліджуваних систем кислотні властивості з ростом температури від 293 до 308 K знижуються. Оцінено концентраційні та температурні залежності констант гідролізу амінометансульфонату та N-алкіламінометансульфонатів (алкіл: метил, 2-гідроксиетил, *трет*-бутил і бензил). Спостережувані прямолінійні залежності термодинамічних констант гідролізу N-метил, N-*трет*-бутил і N-бензил-амінометансульфонат аніонів від термодинамічних констант гідролізу амінометансульфонат аніонів свідчать про подібність в зазначених процесах. Розраховано значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. З урахуванням літературних даних встановлено, що граничні рухливості зменшуються в рядах: $\lambda^0(\text{AMSNa}) > \lambda^0(\text{HEMSNa}) > \lambda^0(\text{OH}^-) > \lambda^0(\text{MeAMSNa}) \approx \lambda^0(\text{BzAMSNa}) > \lambda^0(t\text{BuAMSNa}) > \lambda^0(\text{Na}^+)$ та $\lambda^0(\text{AMSNa}) > \lambda^0(\text{OH}^-) + \lambda^0(\text{Na}^+) > \lambda^0(\text{HEMSNa}) > \lambda^0(\text{MeAMSNa}) \approx \lambda^0(\text{BzAMSNa}) > \lambda^0(t\text{-BuAMSNa})$. Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню в розчинах MeAMSNa, HEMS, *t*-BuAMSNa та BzAMSNa порівняно з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах H-зв'язків води. Виявлено компенсаційні ефекти в активісційних параметрах молярної електропровідності системи амінометансульфонат натрію – вода в області температур 293–313 K.

Ключові слова: амінометансульфокислоти, водні розчини, гідроліз, електропровідність.

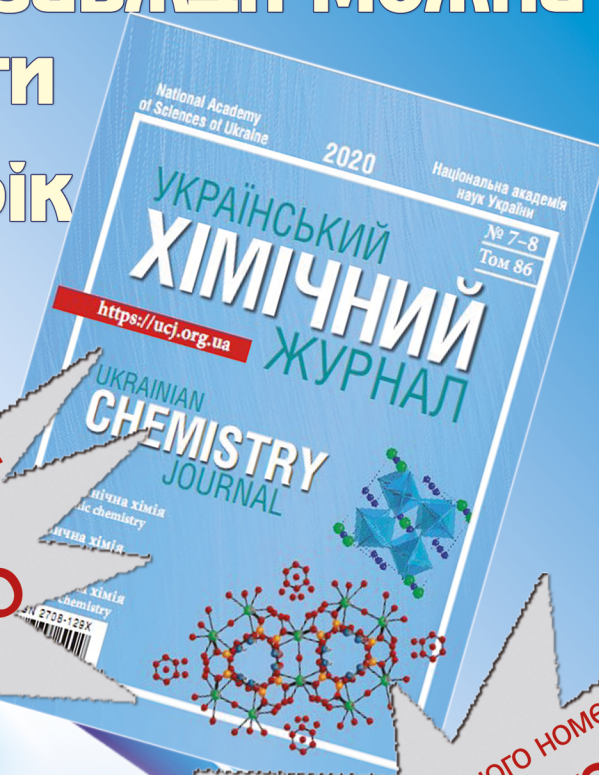
REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. *Tetrahedron*. 2018. **74**(13): 1355. DOI: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Adv*. 2015. **5**(39): 30989. DOI: 10.1039/c4ra15453c
3. Khoma R.E., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. Synthesis, Antioxidant and Anti-Influenza Activity of Aminomethanesulphonic Acids. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurn.* 2019. **53**(5): 28. DOI: 10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31 [in Russian].
4. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fedchuk A.S., Hruzevskiy O.A. Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of *Staphylococcus aureus* with different antimicrobial susceptibility. *Zaporozhye Med. J.* 2019. **21**(2): 234. [in Ukrainian].
5. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Sniha A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(*n*-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. (6): 255.
6. Khoma R.E., Osadchiy L.T., R. M. Dlubovskiy Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2015. **20**(3): 66. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005 [in Russian].
7. Khoma R.E. Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293–313 K. *Russ.*

- J. Phys. Chem.* 2017. **91**(1): 76. DOI: 10.1134/S0036024417010125
8. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Osadchiy L.T., Vodzinskiy S.V., Toporov S.V. Acid-base properties of aminomethanesulphonic acid N-n-propyl, N-n-butyl and N-n-heptyl derivatives. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2019. **24**(1): 12 DOI: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502 [in Russian].
 9. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. Aminomethanesulfonic and alkylaminomethanesulfonic buffer systems. *Ukr. Chem. J.* 2019. **(85)**9: 3. DOI: 10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16 [in Russian].
 10. Witt A.C., Lakshminarasimhan M., Remington B.C., Hasim S., Pozharski E., Wilson M.A. Cysteine pK_a Depression by a Protonated Glutamic Acid in Human DJ-1. *Biochem.* 2008. **47**(28): 7430. DOI: 10.1021/bi800282d
 11. Pattnaik S., Dash U.N. Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures. *Chem. Sci. Trans.* 2013. **2**(4): 1503. DOI: 10.7598/cst2013.572
 12. Dhapte V., Mehta P. Advances in hydrotropic solutions: An updated review. St. Petersburg Polytech. University J.: Phys. Math. 2015. **1**(4): 424. DOI: 10.1016/j.spjpm.2015.12.006
 13. Pattnaik S., Dash U.N. Influence of hydrotropic agents on the solute – solvent interactions in aqueous solutions of glycine at different temperatures. *J. Chem. Pharm. Res.* 2012. **4**(9): 4364.
 14. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. **81**(3): 620. DOI: 10.1134/S1070363211030352
 15. Khoma R.E. Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2013. **18**(3): 89. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179 [in Russian].
 16. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Kalarash K.N., Osadchiy L.T. Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-derivatives aqueous solutions. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2018. **23**(3): 16. DOI: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798 [in Russian].
 17. McMillan F.H., Pattison I.C. Sodium Colistimethate I: Dissociations of Aminomethanesulfonates in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 1969. **58**(6): 730. DOI: 10.1002/jps.2600580618
 18. Hartley F.R., Burgess C. Alcock R.M. Solution Equilibria. (Ellis Horwood Limited: Chichester, West Sussex, England, 1980).
 19. Krestov G.A., Novoselov N.P., Pereygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. Ion solvation. (Moscow: Nauka, 1987). [in Russian]
 20. Stetsyk V.V. The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series.* 2013. (22): 150. [in Russian]
 21. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. Quick reference book on chemistry. (Kiyv: Naukova dumka, 1987), 73. [in Russian]
 22. Strelnikova O.U., Aristov I.V., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Stepanenko L.V. Electrotransport in aqueous solutions of amino acids. *Process. VSU. Series: Chemistry, Biology.* 2001. (1): 182. [in Russian]
 23. Daniels F., Alberty R. Physical chemistry. (Moscow: Mir, 1978). [in Russian]
 24. Zaitsev O.S. General chemistry. State of substances and chemical reactions. (Moscow: Chemistry, 1990), 597. [in Russian]
 25. Budanov V.V. Compensation effect in chemical reaction kinetics and possibility of determination of its existens. *Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2009. **52**(8): 23. [in Russian]

Стаття надійшла 26.11.2020.

Це видання завжди можна
передплатити
на **2021** рік



передплатний
індекс
74495

Вартість одного номера
152,20 грн.
без приймання передплати

на сайті

www.presa.ua



та у кожному
поштовому
відділенні
України
за **Каталогом**
на стор. **153!**