

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 78
апрель
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Взаємодія діоксиду титану з евтектичними сольовими сумішами фторидів лужних металів і тетрафториду цирконію 75
- ПОНОМАРЬОВА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.М., БИСТРИК О.В., ЛИТВИНЕНКО Ю.О. Катионообмінні властивості органо-неорганічних нанокompозитів, що містять аморфний гідрофосфат цирконію 80
- ЗАЙЦЕВ Ю.П., МОВЧАН Б.О., ДІДІКІН Г.Г., ОРАНЬСЬКА О.І. Нанорозмірна структура конденсатів $ZrO_2-Y_2O_3$, осаджених з парової фази у вакуумі 86
- ЗИНОВІК М.А., ЗІНОВІК О.В. Термодинамічний аналіз процесу утворення шпінельних оксидів за участю перехідних металів 93
- СОЛОВЙОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Квантово-хімічне вивчення механізму взаємодії аніона NbF_7^{2-} з катіонами Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} на фоні ніобійвмісних розплавів 99
- ДАРІН В.І., ХОБОТОВА Е.Б., ДАЦЕНКО В.В., ДОБРІЯН М.А. Кінетичні закономірності витиснення міді цинком із сульфатних розчинів 104
- СТАВИЦЬКА С.С. Модифіковані вуглецеві каталізатори для низькотемпературної окисної деструкції органічних і неорганічних забруднень 111

Аналітична хімія

- ЧИВІРЬОВА Н.О., СТОЯНОВА І.В., МАГУНОВ І.Р., АНТОНОВИЧ В.І., ЗІНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВ О.О. Визначення хімічних форм компонентів у сульфофторидах лантанідів та продуктах їх взаємодії з оксидом цинку 120
- ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.М., БОЙЧЕНКО Д.С. Кінетичне визначення йоду спектрофотометричним ферум (III)-нітридо-тіоціанатним методом у зразках молока 125

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Взаимодействие диоксида титана с евтектическими солевыми смесями фторидов щелочных металлов и тетрафторида циркония 75
- ПОНОМАРЕВА Л.Н., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.Н., БИСТРИК О.В., ЛИТВИНЕНКО Ю.А. Катионообменные свойства органо-неорганических нанокompозитов, содержащих аморфный гидрофосфат циркония 80
- ЗАЙЦЕВ Ю.П., МОВЧАН Б.А., ДИДИКИН Г.Г., ОРАНСКАЯ Е.И. Наноразмерная структура конденсатов $ZrO_2-Y_2O_3$, осажденных из паровой фазы в вакууме 86

ЗИНОВИК М.А., ЗИНОВИК Е.В. Термодинамический анализ процесса образования шпинельных оксидов с участием переходных металлов	93
СОЛОВЬЕВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.А. Квантово-химическое изучение механизма взаимодействия аниона NbF_7^{2-} с катионами Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} на фоне ниобийсодержащих расплавов	99
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., ДАЦЕНКО В.В., ДОБРИЯН М.А. Кинетические закономерности вытеснения меди цинком из сульфатных растворов	104
СТАВИЦКАЯ С.С. Модифицированные углеродные катализаторы для низкотемпературной окислительной деструкции органических и неорганических загрязнений	111
Аналитическая химия	
ЧИВИРЕВА Н.А., СТОЯНОВА И.В., МАГУНОВ И.Р., АНТОНОВИЧ В.П., ЗИНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВ А.О. Определение химических форм компонентов в сульфотриоксидах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка	120
ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.Н., БОЙЧЕНКО Д.С. Кинетическое определение иода спектрофотометрическим феррум (III)-нитрито-тиоцианатным методом в образцах молока	125

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

PSHENYCHNYI R.N., OMELCHUK A.A. Interaction titanium dioxide with eutectic mixtures of alkaline metal fluorides and zirconium tetrafluoride	75
PONOMARYOVA L.N., DZYAZKO Yu.S., BELYAKOV V.N., BYSTRIK O.V., LITVINENKO Yu.A. Cation-exchange properties of organic-inorganic nanocomposites containing amorphous zirconium hydrophosphate	80
ZAITSSEV Yu.P., MOVCHAN B.A., DIDIKIN G.G., ORANSKAYA Ye.I. Nanosize structure of ZrO_2 – Y_2O_3 condensates, deposited from vapour phase in vacuum	86
ZINOVIK M.A., ZINOVIK Ye.V. Thermodynamic analysis of spinel oxides forming process featuring transient metals	93
SOLOVYOV V.V., CHERNENKO L.A. Quantum-chemical study of the mechanism of interaction between NbF_7^{2-} anion and Li^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} cations in niobium-containing melts	99
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., ДАТСЕНКО В.В., ДОБРИЯН М.А. Kinetic regularities of cementation of copper by zink from sulfate solutions	104
STAVITSKAYA S.S. Modified carbon catalysts for low temperature oxidized destruction of organic and inorganic pollutions	111

Analytical Chemistry

ЧИВИРЕВА Н.А., СТОЯНОВА И.В., МАГУНОВ И.Р., АНТОНОВИЧ В.П., ЗИНЧЕНКО В.Ф., СТОЯНОВ А.О. Determination of the chemical forms in lanthanide sulfofluorides and products of their interaction with zinc oxide	120
ТРОХИМЕНКО О.М., ЗАЙЦЕВ В.Н., БОЙЧЕНКО Д.С. Kinetic determination of iodine by spectrophotometric ferrum (III)-nitrite-thiocyanate method in milk samples	125

УДК 544.353

Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук**ВЗАЄМОДІЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З ЕВТЕКТИЧНИМИ СОЛЬОВИМИ СУМІШАМИ ФТОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ**

Методом ізотермічного насичення досліджено розчинність TiO_2 в евтектичних фторидних розплавах систем LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 та KF—ZrF_4 у температурному інтервалі 873—1073 К. Вміст титану в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Виявлено, що за однакової температури рівноважний вміст діоксиду титану збільшується зі зростанням іонного радіусу лужного металу, що входить до складу розплаву-розчинника. Залежність розчинності від температури задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах $\ln S—1/T$. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що розчинення є результатом хімічної взаємодії TiO_2 з фторцирконатним розплавом із утворенням фтортитанатів лужних металів. Досліджено вплив розчиненого оксиду на електропровідність розплавленої сольової суміші.

ВСТУП. Іонні розплави знайшли широке застосування у сучасних галузях промисловості в якості реакційних середовищ [1, 2]. Зокрема, без них неможливе отримання металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (серед яких лужні, лужно-земельні, рідкісноземельні метали, алюміній) та сплавів на їх основі. Розплавлені сольові суміші фторидів деяких металів (LiF , NaF , KF та ZrF_4) у наш час є одними з найбільш перспективних для створення ядерних реакторів на рідкому паливі, які дозволяють працювати не тільки в енергогенеруючому режимі, але й "допалювати" відходи діючих ядерних реакторів [3, 4].

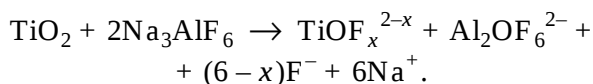
Оксигеновмісні домішки в розплавлених сольових сумішах є найбільш поширеними. Їхній вплив на технологічні процеси частіше за все негативний та проявляється у зв'язуванні реагентів кислотного характеру (катіони, поліядерні аніони, кислотні гази) та утворенні нерозчинних або малодисоційованих продуктів у розплаві-розчиннику. Це приводить до сповільнення основного процесу в результаті зниження рівноважної концентрації вихідних реагентів, утворення включень оксидів у металах, які отримують електролізом іонних розплавів, включення нерозчинних частинок у монокристали, корозії конструкційних матеріалів тощо.

Таким чином, виявлення кількісних залежностей та закономірностей реакцій, пов'яза-

них з участю оксидних іонів в іонних розплавах взагалі й у фторидних зокрема, має важливе наукове і прикладне значення.

Аналіз літературних даних показав, що систематичні дослідження розчинності TiO_2 у фторцирконатних розплавах не проводили. Досить добре вивчена розчинність діоксиду титану у кріолітних розплавах, перспективних в електрометалургії. Авторами роботи [5] досліджена розчинність TiO_2 у розплаві Na_3AlF_6 і сумішах $\text{Na}_3\text{AlF}_6—\text{AlF}_3$. Максимальна розчинність оксидів титану зростає майже в два рази при введенні AlF_3 у порівнянні з чистим кріолітом, що пояснюється більшою хімічною активністю, яка приводить до утворення комплексних іонів TiF_6^{2-} . За однакових температур розчинність зазначених оксидів у кріоліті нижча, ніж в індивідуальних фторидних розплавах [6]. Більш повно розчинність TiO_2 у кріоліті вивчена в роботі [7], де підтверджена хімічна взаємодія оксиду титану з фторидним розплавом і показана температурна залежність розчинності.

Автори роботи [8] подають процес розчинення діоксиду титану у вигляді:



У роботі [9] запропонований механізм розчинення TiO_2 у кріолітному розплаві з додаванням оксиду алюмінію. Дослідження показало,

що найбільш ймовірним є утворення сполук TiOF_2 та Na_2TiO_3 , перша з яких домінує при низькій концентрації Al_2O_3 , а друга — при більш високій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У даному повідомленні представлені результати досліджень розчинності діоксиду титану в евтектичних сумішах (% мол.) LiF (51)— ZrF_4 (49), NaF (50.5)— ZrF_4 (49.5) та KF (58)— ZrF_4 (42). Чистота використаних для досліджень реактивів відповідала кваліфікації ч.д.а і х.ч. Експерименти проводили в атмосфері високоочищеного аргону, оскільки фторидні розплави чутливі до кисню та вологи повітря. Дослідження виконували методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі 873—1073 К.

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші й оксиду масою 15 г поміщали в циліндричну піч шахтного типу. Наважка оксиду становила 1.5 % мол. від маси розчинника і перевищувала очікувану розчинність при заданих умовах. Розплав витримували в печі протягом 1.5 год при відповідній температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали при цій же температурі з метою розділення твердої і рідкої фаз. Температуру в печі підтримували з точністю ± 2 К. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновим відбірником і аналізували. Вміст титану в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS ELEMENT-2) [10], попередньо перевівши зразок у розчин нітратної кислоти.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання). Диференційно-термічний аналіз виконували на дериватографі марки Derivatograph Q1500 системи F.Paulik—J.Paulik—L.Erdey, у платинових тиглях і в атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 293—1100 К. Швидкість нагрівання — 10 град/хв.

Електропровідність фторидних розплавів вивчали за допомогою моста змінного струму Р 5083 в інтервалі частот 0.1—100 кГц при температурі 973 К. Для дослідів використовували комірку з двома жорстко закріпленими паралельними електродами, які занурювали в розплав на глибину 10 мм [11]. В якості електродів застосовували платиновий дріт діаметром 0.5 мм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані ре-

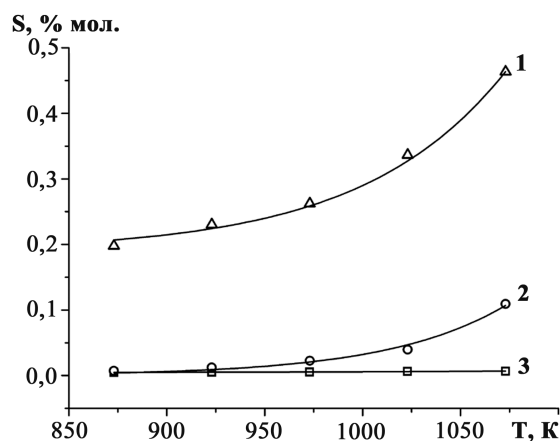


Рис. 1. Політерми розчинності TiO_2 у фторцирконатних розплавах: 1 — KF-ZrF_4 ; 2 — NaF-ZrF_4 ; 3 — LiF-ZrF_4 .

зультати показали, що розчинність оксиду титану IV зростає з підвищенням температури (рис. 1) та задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах $\ln S - 1/T$. Методом найменших квадратів були визначені коефіцієнти цих прямих та одержані наступні рівняння політерм розчинності:

$$\begin{aligned} \ln S &= -7.926 - 1792/T, & \text{LiF-ZrF}_4, \\ \ln S &= 4.301 - 12210/T, & \text{NaF-ZrF}_4, \\ \ln S &= -1.498 - 4240/T, & \text{KF-ZrF}_4. \end{aligned}$$

На сьогодні відсутня загальноприйнята точка зору на механізм і кінетику розчинення оксидів в іонних розплавах. Вважають, що розчинення є результатом як фізичної, так і хімічної взаємодії оксиду і розплаву-розчинника. Фізичний механізм реалізується за рахунок проникнення частинок TiO_2 у порожнини (дірки) розплаву-розчинника, кількість та розмір яких визначають його вільний об'єм.

За хімічним механізмом процес розчинення може відбуватися за схемою [12]:



У найпростішому випадку розчинення можна представити як результат послідовних процесів плавлення оксиду і змішування його з розплавом-розчинником. Залежність розчинності кристалічних речовин від температури у випадку утворення ідеального розчину виражається рівнянням Ле-Шательє—Шредера [13]:

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right),$$

Зміна енергії Гіббса (ΔG , кДж/моль) гетерогенної рівноваги розчинення TiO_2 в евтектичних фторцирконатних розплавах при 973 К

Розплав–розчинник	$\Delta G_{\text{експ}}^0$ *	$\Delta G_{\text{надл}}^0$
$\text{LiF}—\text{ZrF}_4$	79.5	43.1
$\text{NaF}—\text{ZrF}_4$	67.8	31.4
$\text{KF}—\text{ZrF}_4$	48.1	11.7

* $\Delta G_{\text{теор}}^0 = 36.4$ кДж/моль.

де x — мольна частка компоненту в насиченому розчині; $\Delta H_{\text{пл}}$ — мольна теплота плавлення розчиненої речовини [14]; $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення компоненту; T — температура, при якій визначається розчинність. Підставивши значення $\ln x$ у вираз $\Delta G_{\text{теор}}^0 = -RT \ln S$, отримаємо значення вільної енергії Гіббса утворення ідеального розчину.

Зміну енергії Гіббса утворення насичених розчинів TiO_2 у фторидному розплаві можна оцінити, використавши експериментальні дані з розчинності S за рівнянням $\Delta G_{\text{експ}}^0 = -RT \ln S$. Результати розрахунків енергій Гіббса представлені в таблиці. Вираз

$$\Delta G_{\text{надл}}^0 = \Delta G_{\text{експ}}^0 = \Delta G_{\text{теор}}^0$$

характеризує відхилення розчину від ідеального стану та відповідає величині надлишкової парціальної енергії Гіббса, яка враховує вплив

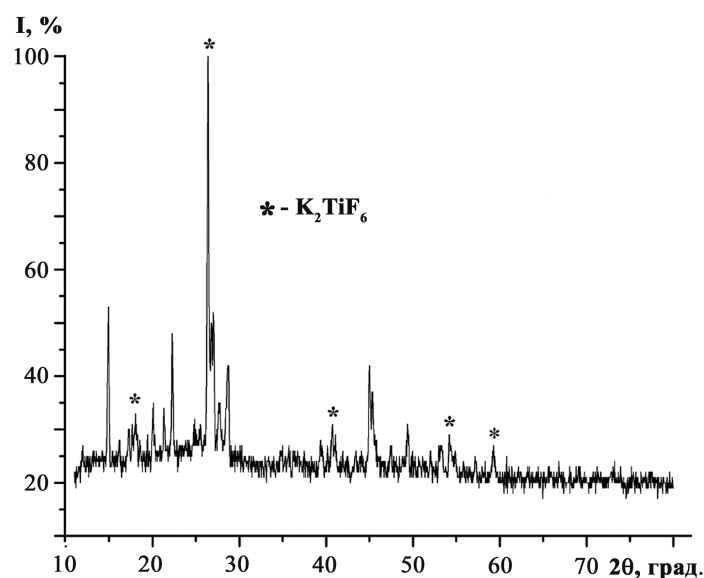


Рис. 2. Дифрактограма придонного осаду системи $(\text{KF}—\text{ZrF}_4) + \text{TiO}_2$.

розплаву–розчинника на розчинність оксиду титану IV.

Порівняння результатів термодинамічних розрахунків за теоретичними та експериментальними даними свідчить про те, що розчинення TiO_2 у фторидних розплавах супроводжується хімічною взаємодією зі складовими компонентами розчинника, що обумовлює відхилення від ідеального стану. Зменшення величини $\Delta G_{\text{надл}}^0$ зі збільшенням радіусу катіону лужного металу, що входить до складу розплаву–розчинника, може свідчити про зменшення внеску хімічної взаємодії в розчинення даного оксиду.

Методом рентгенофазового аналізу придонних осадів були визначені продукти взаємодії розплаву–розчинника з оксидом титану IV. У системі $\text{KF}—\text{ZrF}_4—\text{TiO}_2$ було ідентифіковано фтортитанат калію (рис. 2). У системах $\text{LiF}—\text{ZrF}_4—\text{TiO}_2$ та $\text{NaF}—\text{ZrF}_4—\text{TiO}_2$ нових сполук знайдено не було. Але слід відмітити, що в результаті розчинення оксиду титану в даних сольових сумішах відбувається утворення легкої сполуки титану, яка випаровується з розплаву–розчинника.

Методом диференційно-термічного аналізу було встановлено, що найбільша втрата маси спостерігається у літійвмісній системі, найменша — у калійвмісній (рис. 3). У системі $(\text{LiF}—\text{ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ інтенсивна втрата маси спостерігається через 70 К після плавлення евтектичної суміші (рис. 3, а). На кривій ДТА відмічені ендоефекти при 790 К, що відповідають плавленню евтектичної суміші, та 806 К — інконгруентному плавленню сполуки Li_2ZrF_6 , яка є однією зі складових композицій даного складу. Ендоефект при 870 К можна віднести до взаємодії розплаву з оксидом. У системі $(\text{NaF}—\text{ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ інтенсивне випаровування починається одразу після плавлення евтектичної суміші, а при температурах вищих за 925 К стає менш інтенсивним. На кривій ДТА спостерігаються два ендоефекти (рис. 3, б). Перший, при температурі 792 К, відповідає плавленню евтектичної суміші, а при 832 К його можна пов'язати також із взаємодією розплаву з оксидом. У системі $(\text{KF}—\text{ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ втрата маси починається через 120 К після плавлення евтектичної суміші (рис. 3, в). Крива ДТА має три ендоефекти. Ефект при 693 К відповідає плавленню

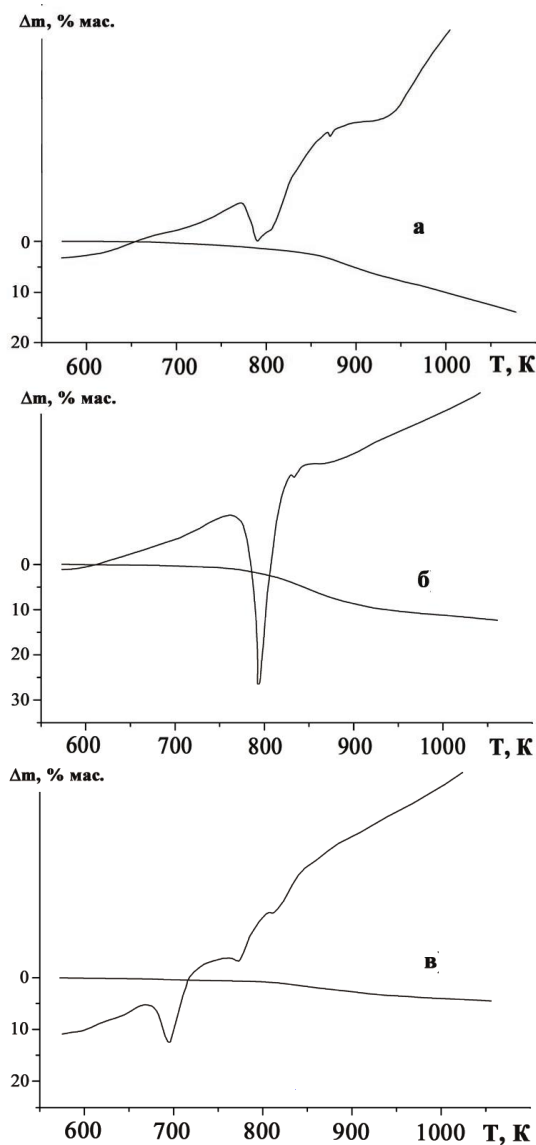


Рис. 3. ДТА та ТГА криві для зразків з добавкою 10 % мас TiO_2 : а — LiF-ZrF_4 ; б — NaF-ZrF_4 ; в — KF-ZrF_4 .

ню самої евтектики, при 772 К його можна віднести до плавлення сполуки KZrF_5 , яка є однією зі складових евтектики, при 813 К — до взаємодії розплаву-розчинника з TiO_2 .

Легкими сполуками, що утворюються у фторцирконатних розплавах-розчинниках, можуть бути фтортитанати лужних металів, які при температурі плавлення частково розкладаються з утворенням тетрафториду титану [15]:

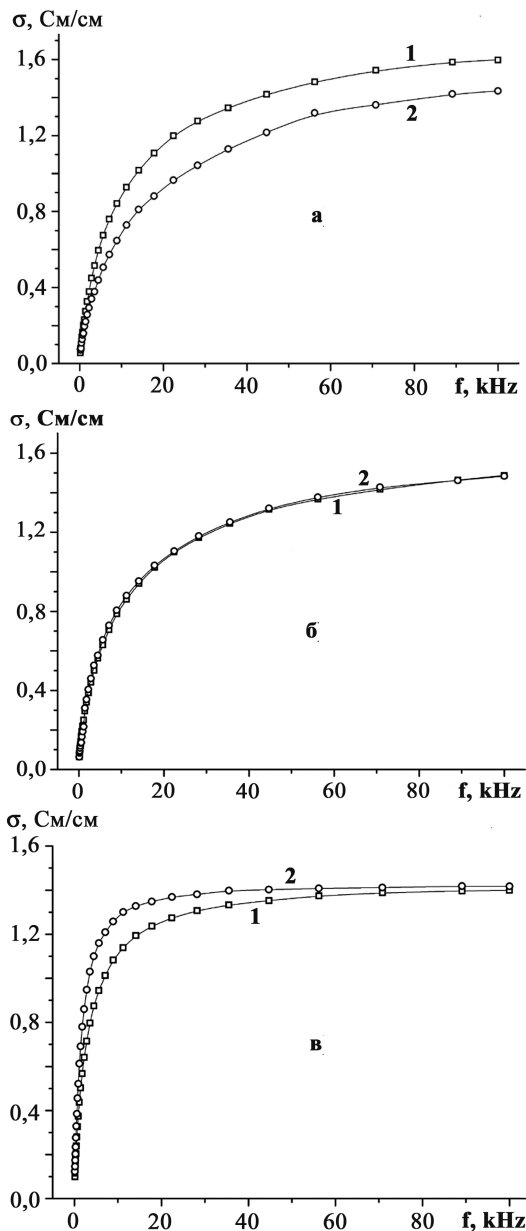
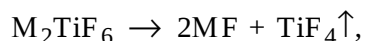


Рис. 4. Вплив розчиненого діоксиду титану на провідність розплавленого електроліту при 973 К: а — LiF-ZrF_4 ; б — NaF-ZrF_4 ; в — KF-ZrF_4 . 1 — евтектичний розплав; 2 — евтектичний розплав + TiO_2 .

де М — Li, Na та К.

Найстійкішим з фтортитанатів є K_2TiF_6 , який має найвищу температуру плавлення.

Методом електрохімічного імпедансу досліджений вплив розчиненого оксиду на електропровідність евтектичних розплавів фторцирконатних систем при 923 К. Було встановлено,

що при розчиненні діоксиду титану в системі LiF—ZrF_4 спостерігається зменшення провідності розплаву–розчинника (рис. 4, а). Дане явище може бути наслідком випаровування фторвмісної сполуки титану. У системі NaF—ZrF_4 розчинений TiO_2 не впливає на провідність розплавленого електроліту (рис. 4, б). А у KF—ZrF_4 відмічається незначне збільшення даної величини (рис. 4, в). Цей ефект може бути наслідком утворення більш рухливих комплексних іонів титану.

ВИСНОВКИ. Таким чином, отримані результати показали, що рівноважний вміст діоксиду титану в евтектичних фторцирконатних розплавах–розчинниках збільшується зі зростанням іонного радіусу лужного металу, що входить до складу сольової суміші. Розчинність оксиду в усіх досліджених системах зростає з підвищенням температури та задовільно апроксимується рівнянням прямої в напівлогарифмічних координатах $\ln S—1/T$.

Одержані дані свідчать, що розчинення TiO_2 є результатом головним чином хімічної взаємодії оксиду з фторидним розплавом, внаслідок чого утворюються фтортитанати лужних металів.

РЕЗЮМЕ. Методом изотермического насыщения исследована растворимость TiO_2 в эвтектических фторидных расплавах систем LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 и KF—ZrF_4 в температурном интервале 873—1073 К. Содержание титана в пробе определено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Обнаружено, что при одинаковой температуре равновесное содержание диоксида титана увеличивается с ростом ионного радиуса щелочного металла, входящего в состав расплава-растворителя. Зависимость растворимости от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой в координатах $\ln S—1/T$. Рентгенофазовым анализом установлено, что растворение является результатом химического взаимодействия TiO_2 с фторцирконатным расплавом с образованием фтортитанатов щелочных металлов. Исследовано влияние растворенного оксида на электропроводность расплавленной солевой смеси.

SUMMARY. The solubility of TiO_2 in eutectic fluoride melts of systems LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 and KF—ZrF_4 was investigated by the methods of isothermal saturation in the temperature range 873—1073 K. The concentration of titanium in the sample was determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Revealed that at the same temperature equilibrium content of titanium dioxide increases with increasing ionic radius of alkali metal that is part of the melt-solvent. Dependence of solubility on temperature satisfactorily approximated by the equation in line coordinates $\ln S—1/T$. X-ray diffraction analysis revealed that dissolution is the result of chemical interaction with TiO_2 , fluorzirconate melt with the formation fluorotitanate alkali metals. The influence of dissolved oxide in the electrical conductivity of molten salt mixture was investigated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -**48**. -P. 505—556.
4. Яковлев Г.Н., Мясоєдов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687—692.
5. Чернов Р.В., Крымов А.П., Нерубащенко В.В. и др. // Сб.: Электрохимические и термодинамические свойства ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977. -С. 71—75.
6. Делимарский Ю.К., Будераская Г.Г. // Укр. хим. журн. -1962. -**28**, № 5. -С. 565—570.
7. Нерубащенко В.В., Бугаєнко В.В., Бильченко М.Н. // Там же. -1996. -**62**, № 5. -С. 19—21.
8. Sterten A., Skar O. Aluminium. -1988. -**64**. -P. 1051—1054.
9. Jentoftsen T.E., Lorentsen O., Dewing E.W. et al. // Metallurgical and materials transactions B. -2002. -**33**. -P. 909—913.
10. Moens L., Jakubowski N. // Analyt. Chem. -1998. -**70**, № 7. -P. 251—256.
11. Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Молчанова Н.Г. // Расплавы. -2006. -№ 4. -С. 45—50.
12. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. -Л.: Наука, 1971.
13. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых систем. -Киев: Наук. думка, 1974.
14. Справочник. Физико-химические свойства окислов / Под ред. В.Г.Самсонова. -М.: Металлургия, 1978.
15. Лучинский Г.П. Химия титана. -М.: Химия, 1971.

УДК 544.726.2+544.726.3+661.183.123.2

Л.Н.Пономарева, Ю.С.Дзязько, В.Н.Беляков, О.В.Быстрик, Ю.А.Литвиненко

КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫЙ ГИДРОФОСФАТ ЦИРКОНИЯ

Модифицированием гелевой сильнокислотной катионообменной смолы аморфным гидрофосфатом циркония получены нанокпозиционные гибридные органо-неорганические иониты. Найдено, что нанокпозииты содержат как единичные, так и агрегированные наночастицы неорганической составляющей. Исследован обмен ряда катионов, в частности, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} на гибридных материалах, обнаружено синергетическое действие полимерной и неорганической составляющих на извлечение ионов из слабokonцентрированных растворов. Ионнообменные свойства гибридных ионитов рассмотрены с позиций возможной трансформации структуры лабильной полимерной матрицы под влиянием неорганического наполнителя, а также образования ионных пар фиксированный ион—противоион.

ВВЕДЕНИЕ. Технологии, направленные на очистку воды от нежелательных примесей, часто включают ионный обмен — как традиционный [1], так и в сочетании с мембранным электролизом [2–4], при этом возникает задача получения ионитов с заданными свойствами. В настоящее время значительное внимание уделяется созданию и исследованию органо-неорганических нанокпозиционных гибридных ионнообменных материалов. Сочетание различных по природе веществ обеспечивает наличие у нанокпозиитов как гранулированных ионитов, так и мембран на их основе комплекса определенных функциональных свойств: высокой обменной емкости, селективности к тем или иным ионам, термостабильности, значительной протонной проводимости и эластичности [5, 6]. Органо-неорганические материалы также не склонны аккумулировать органические вещества и микроорганизмы, которые обычно содержатся в растворах [7, 8]. Помимо этого, полимерные иониты, модифицированные гидратированным оксидом Fe (III), проявляют избирательность к некоторым ионам, например, к анионам As(III) и As(VI) [9, 10]. Известно, что неорганические иониты на основе аморфного гидрофосфата циркония проявляют избирательность по отношению к ионам *d*-металлов. Это позволяет предположить возможность направленного формирования селективных свойств полимерных ионитов путем их модифицирования неорганической составляющей указанного типа. Оценка такой возможности является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве полимерной матрицы (далее — ПМ) использовали сильнокислотную гелевую смолу Dowex HCR-S (Dow Chemical), аналогом которой является ионит КУ-2-8. Катионообменная способность указанных ионитов, содержащих ориентировочно 8 % сшивающего агента (дивинилбензола), обеспечивается за счет сильнокислотных групп $-\text{SO}_3\text{H}$. Исследуемый материал характеризовался следующими параметрами: размер воздушно-сухих гранул — 0.5–1.0 мм; содержание воды 55 %; увеличение объема Н-формы при набухании 9.5 %; полная обменная емкость — 4.6 моль·кг⁻¹ (2400 моль·м⁻³).

Катионообменную смолу модифицировали гидрофосфатом циркония (далее ГФЦ) аналогично [11]: многократное осаждение наночастиц неорганической составляющей в фазе ионита осуществляли из раствора ZrOCl_2 фосфорной кислотой. Слой ГФЦ, осажденный на внешней поверхности гранул, удаляли при ультразвуковой обработке с использованием диспергатора УЗДН Elmasonic S 30 Н при частоте 50–60 Гц. Индивидуальный ГФЦ в мелкодисперсном состоянии получали осаждением из раствора ZrOCl_2 фосфорной кислотой [11].

СЭМ-изображения поперечного разреза гранул получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6700 F. Предварительно на поверхность напыляли слой платины при 3 Па при помощи установки Auto fine coater Jeol JFC-1600. Для получения ТЭМ-изображений использовали трансмиссионный элек-

тронный микроскоп Jeol JEM 1230, иониты предварительно измельчали и подвергали ультразвуковой обработке.

Перевод ионитов в замещенную форму осуществляли путем их обработки растворами NaOH ($100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получали при взаимодействии 5.6 г CaO с 1 дм³ воды (предварительно осадок отделяли от раствора). Образцы промывали деионизированной водой, при этом контролировали электропроводность элюата при помощи кондуктометра Microprocessor Conductivity Meter HI 9932. Промывание прекращали, когда электропроводность промывного раствора превышала электропроводность воды не более чем в 10 раз. Образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Набухание ПМ и композиционных ионитов изучали, измеряя диаметр гранул (30 частиц каждого образца) до и после контакта с водой, на основании полученных результатов рассчитывали объем сфер и определяли среднее значение. Полную обменную емкость определяли путем обработки ионитов раствором Na_2HPO_4 [12], концентрацию Na^+ в растворе до и после сорбции устанавливали при помощи пламенной фотометрии.

Ионный обмен исследовали при соотношении ионита и раствора 0.2 г : 100 см³. Начальная концентрация индивидуальных растворов, содержащих ионы различных металлов, составляла $0.1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Равновесный раствор анализировали с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра S9 Pye Unicam и определяли обменную емкость. Теоретические значения обменной емкости (A) рассчитывали как $A_{\text{ПМ}} \cdot (1 - x) + A_{\text{ГФЦ}} \cdot x$, где x — соотношение масс неорганической составляющей и композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Локализация частиц ГФЦ в композите определяется структурой полимерной ионообменной матрицы, которая, как известно, включает гелевые участки и межгелевые промежутки [13, 14]. В гелевых участках сосредоточены кластеры, формирующиеся на стадии синтеза полимера в результате диполь-дипольного взаимодействия функциональных групп. Кластеры в набухом полимере представляют собой стабильные образования, при этом полимер и растворитель в кластерах рассматриваются как отдельные фазы. Поперечный

диаметр кластеров составляет 10—20 нм. Кластеры соединены между собой еще более узкими каналами, в кластерах и каналах располагаются ионообменные группы. Порядок размера межгелевых промежутков, в которых сосредоточены гидрофобные углеводородные цепи, составляет 100 нм. К межгелевым промежуткам относятся и дефекты структуры полимера ($>1 \text{ мкм}$).

Структура полимерной ионообменной матрицы определяет ее функциональные свойства. Так, наноразмерные каналы, соединяющие кластеры, представляют собой так называемые “сильные” центры ионного обмена, ответственные за избирательность поглощения тех или иных ионов. Определяющую роль при этом, по-видимому, играет геометрический фактор: при поглощении многозарядных ионов функциональные группы, располагающиеся на противоположных стенках каналов, способны принимать участие во взаимодействии с сорбируемым ионом.

Безусловно, введение неорганической составляющей приводит к трансформации структуры полимерной матрицы. Данные ТЭМ-микроскопии свидетельствуют о том, что наночастицы ГФЦ находятся в матрице ионита как в нативной форме, так и в виде агрегатов (рис. 1). Наночастицы, очевидно, жестко фиксированы в кластерах и каналах, при этом полимер играет роль стабилизатора. Агрегаты, размер которых составляет от 100 нм до нескольких микрон, располагаются в межгелевых промежутках. Достаточно гомогенное распределение наночастиц в гелевой фазе позволяет отнести полученные иониты к нанокмпозиционным [15].

Наличие ГФЦ в фазе ионообменной матрицы приводит к изменению ее свойств, в частности, набухаемости. Причина набухания — наличие гидрофильных ионообменных групп, а способность к набуханию определяется степенью поперечной связанности и зависит от типа и свойств матрицы, величины обменной емкости, заряда и размера противоиона, типа связи между этим ионом и функциональными группами ионообменника, а также концентрации противоионов в матрице [16]. На рис. 2 представлены зависимости набухаемости H-, Na- и Ca-замещенных форм ионитов как функции цикла синтеза (n). Наибольшее увеличение набухаемости H-формы демонстрирует образец, полученный путем двукратного модифицирования. Кривые, полученные для

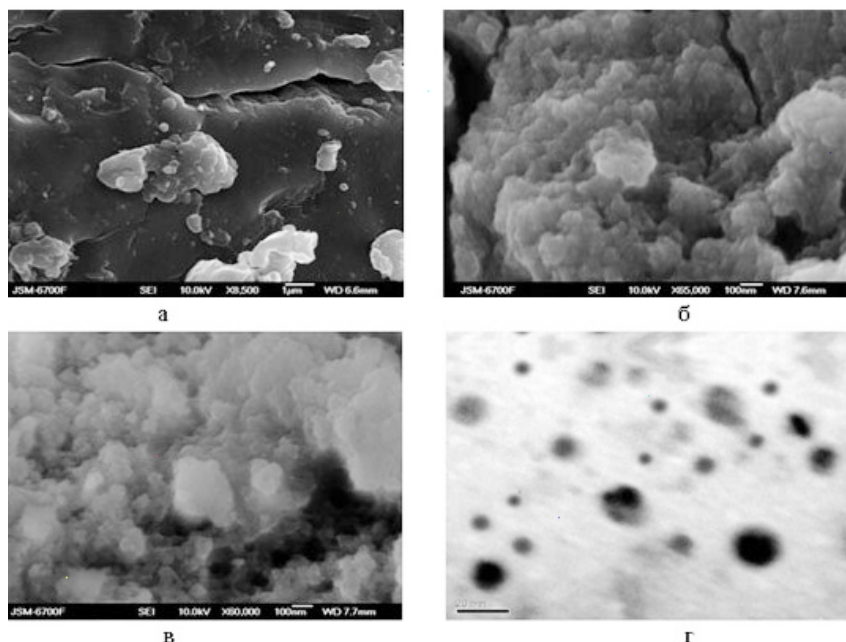


Рис. 1. СЭМ (а–с) и ТЭМ (д) изображения нанокомпозитов. ПМ модифицирована трех-(а, б, с) и семикратно (д). На микрофотографиях видны матрица и неорганическая составляющая (а, с); только неорганическая составляющая (б, д).

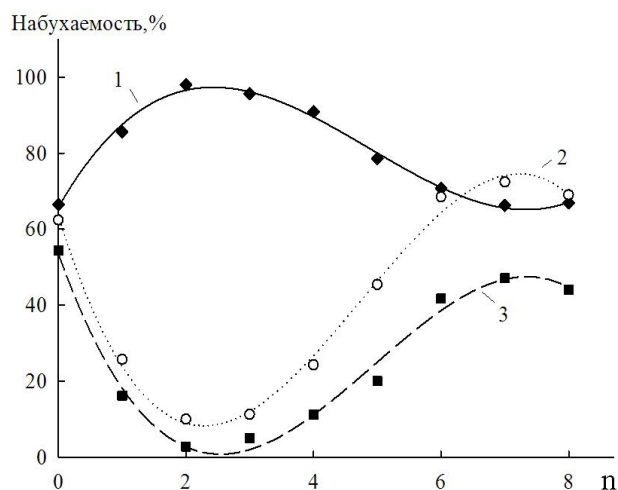


Рис. 2. Зависимость набухаемости Н- (1), Na- (2) и Са- (3) форм ионитов в воде от циклов введения ГФЦ.

замещенных форм, носят антибатный характер и демонстрируют минимум при $n=2$ (Na-форма, содержание ГФЦ в таком образце составляет 35 % мас.) и 3 (Са-форма). Увеличение набухаемости Н-формы в интервале $n=0–2$ может быть обусловлено растягиванием эластичного полимера. Поскольку в ходе первых двух циклов

синтеза формируются не только единичные наночастицы, но и агрегаты, обеспечивая наибольший прирост массы ГФЦ (до 35 % мас.), возрастание набухаемости, очевидно, определяется растягиванием межгелевых промежутков, а также за счет их гидрофиллизации: частицы ГФЦ, осаждаемые в этих участках полимерной матрицы, могут экранировать гидрофобные углеводородные цепи. Увеличению набухаемости может способствовать и электростатическое отталкивание между функциональными группами на поверхности наночастиц ГФЦ в кластерах и каналах и $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами ПМ. Уменьшение набухаемости для более высокозаполненных образцов (содержание ГФЦ только до 38 % мас.) может быть связано с преимущественным осаждением наночастиц в кластерах и каналах: последние закупориваются наночастицами такого же размера, при этом часть кластеров и каналов остаются незаполненными водой. Осаждение наночастиц меньшего размера приводит к экранированию указанных участков полимерной матрицы, что приводит к уменьшению набухаемости Н-форм высокозаполненных образцов ($n=3–8$). Иными словами, осаждение наночастиц в кластерах и каналах может приводить к трансформации структуры полимера. Кроме того, возрастание содержания ГФЦ в кластерах и каналах подразумевает “замену” сильнокислотных групп $-\text{SO}_3\text{H}$ ПМ на слабокислотные фосфорнокислые группы вследствие уменьшения содержания полимера в единице объема нанокомпозита. Ассоциация пар фиксированный ион—противоион приводит к потере последними осмотической активности, и, следовательно, к уменьшению разности осмотических давлений вне и внутри гранулы [16]. При этом уменьшается электростатическое отталкивание между фиксированными ионами полимера и ГФЦ. Указанные факторы тормозят набухание.

В случае ПМ уменьшение набухаемости при переходе от Н- к Na- и Са-формам связано с

меньшей гидратацией ионов Na^+ и Ca^{2+} по сравнению с H^+ . Помимо этого, в сильносшитом ионите с высокой емкостью, что предполагает близкое расположение фиксированных ионов, гидратные оболочки противоионов могут оказаться недостроенными. При замене однозарядного иона двухзарядным число осмотически активных ионов уменьшается в 2 раза. Кроме того, набухаемость может уменьшаться вследствие ассоциации ионных пар $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \rightarrow -\text{SO}_3\text{Na}$ и $2(-\text{SO}_3^-\text{Ca}^{2+}) \rightarrow (-\text{SO}_3)_2\text{Ca}$. Для Na-формы одно- и двукратно модифицированных образцов уменьшение набухаемости по сравнению с ПМ обусловлено, вероятно, большей степенью ассоциации ионных пар Na^+ —фосфорнокислая группа по сравнению с парами Na^+ —сульфогруппа, таким образом, введение ГФЦ в фазу полимера приводит к снижению концентрации осмотически активных ионов в нанокомпозитах. Возрастание набухаемости для более высокозаполненных образцов ($n=3-8$) может быть связано с растягиванием кластеров и каналов, что способствует увеличению расстояния между сульфокислотными группами и, как следствие, большей гидратации противоионов. Достройка гидратной оболочки катионов приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия между фиксированным ионом и противоионом, и, как результат, к увеличению степени диссоциации пар $-\text{SO}_3\text{Na}$. Растягивание полимера, а также меньшая склонность к ассоциации ионных пар Na^+ —фосфорнокислая группа по сравнению с парой H^+ —фосфорнокислая группа приводит к тому, что высокозаполненные образцы ($n=7, 8$) в Na-форме демонстрируют большую набухаемость по сравнению с H-формой.

Смещение минимума на зависимости набухаемости от цикла синтеза в сторону больших значений n при замене Na^+ на Ca^{2+} связано, вероятно, с меньшей степенью диссоциации пар Ca^{2+} —фосфорнокислая группа и Ca^{2+} —сульфогруппа по сравнению с парами, образуемыми Na^+ с сульфогруппами.

Введение неорганического компонента в органическую матрицу приводит к изменениям функциональных свойств ионообменного материала. Рис. 3 иллюстрирует зависимости обменной емкости ПМ, ГФЦ и нанокомпозитов в H-, Na- и Ca-формах по ионам Ni^{2+} от цикла синтеза. Кривые имеют выпуклый (H-, Na-формы) и

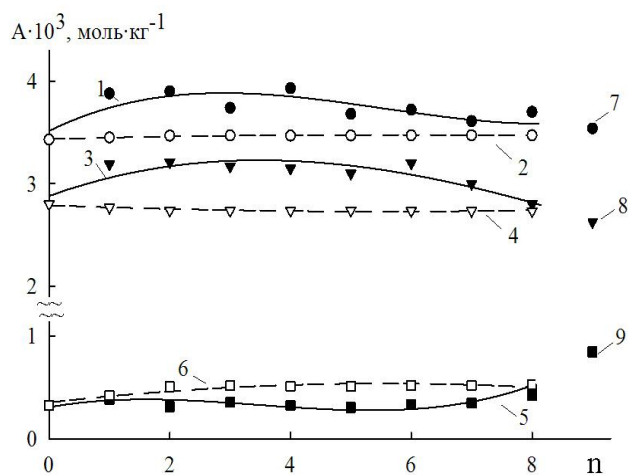


Рис. 3. Зависимости экспериментальных (1, 3, 5, 7–9) и теоретически рассчитанных (2, 4, 6) значений обменной емкости H- (1, 2, 7), Na- (3, 4, 8) и Ca- (5, 6, 9) форм ионитов по Ni^{2+} от циклов синтеза. Иониты: ПМ и нанокомпозиты (1–6), ГФЦ (7–9).

вогнутый (Ca-форма) вид. В случае H- и Na-форм наибольшее увеличение обменной емкости по сравнению с ПМ найдено для трехкратно модифицированного образца. Зависимости обменной емкости от цикла синтеза, найденные для других ионов, носят аналогичный характер и поэтому не приведены.

Сродство ионитов к тем или иным ионам в слабokonцентрированных растворах обусловлено наличием “сильных центров” обмена [16]: в полимере роль таких центров выполняют наноразмерные каналы [17]. Восходящие ветви кривых $A-n$ связаны, безусловно, с появлением дополнительных “сильных центров” вследствие введения ГФЦ, а нисходящие — со снижением концентрации таких центров либо в полимерной матрице, либо в фазе неорганической составляющей. В случае полимера такое ухудшение может достигаться при закупорке каналов или их поперечном растяжении. Для ГФЦ это возможно при зарастании “сильных центров” в ходе его поэтапного введения в матрицу, если предположить, что такие центры, аккумулирующие двухзарядные ионы, формируются за счет функциональных групп, расположенных на поверхности соседних частиц. Тем не менее электронные микрофотографии свидетельствуют о том, что при многократном введении ГФЦ в матрицу на поверхности агрегатов осаждаются более рыхлые образования (см. рис. 1), в то время как

Катионообменная емкость ионитов *

Обра- зец	$X_{\text{ГФЦ}}^{**}$, % мас.	$A_{\text{полн}}$, моль·кг ⁻¹	$A \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹							
			Co	Cr	Mg	Zn	Sr	Cd	Cu	Pb
ПМ	—	4.44	$\frac{2.45}{0.18}$	$\frac{2.93}{2.65}$	$\frac{6.10}{4.90}$	$\frac{0.26}{0.19}$	$\frac{0.09}{0.08}$	$\frac{3.83}{0.15}$	$\frac{2.35}{1.5}$	$\frac{0.9}{0.04}$
$n=1$	18.7	3.42	$\frac{2.51 (2.16)}{0.16 (0.19)}$	$\frac{3.36 (3.15)}{2.59 (2.62)}$	$\frac{6.20 (6.12)}{4.70 (4.74)}$	$\frac{0.18 (0.61)}{0.18 (0.59)}$	$\frac{0.08 (0.09)}{0.11 (0.09)}$	$\frac{3.97 (3.78)}{0.17 (0.97)}$	$\frac{2.48 (2.28)}{1.15 (1.78)}$	$\frac{1.49 (1.05)}{0.06 (0.19)}$
$n=3$	35.8	3.18	$\frac{2.55 (1.88)}{0.20 (0.21)}$	$\frac{3.76 (3.37)}{2.11 (2.59)}$	$\frac{6.40 (6.14)}{4.80 (4.60)}$	$\frac{0.31 (0.95)}{0.21 (0.97)}$	$\frac{0.07 (0.08)}{0.12 (0.09)}$	$\frac{4.32 (3.73)}{0.22 (1.76)}$	$\frac{2.40 (2.22)}{1.06 (2.05)}$	$\frac{1.77 (1.19)}{0.05 (0.34)}$
$n=7$	37.6	7.25	$\frac{2.50 (1.87)}{0.21 (0.21)}$	$\frac{4.10 (3.37)}{2.45 (2.59)}$	$\frac{5.40 (6.14)}{4.90 (4.60)}$	$\frac{0.25 (0.95)}{0.28 (0.98)}$	$\frac{0.09 (0.08)}{0.09 (0.09)}$	$\frac{4.22 (3.74)}{0.23 (1.77)}$	$\frac{2.18 (2.22)}{0.99 (2.06)}$	$\frac{1.43 (1.19)}{0.09 (0.35)}$
ГФЦ	—	1.82	$\frac{0.92}{0.26}$	$\frac{4.12}{2.50}$	$\frac{6.20}{4.10}$	$\frac{2.11}{2.31}$	$\frac{0.08}{0.13}$	$\frac{4.23}{4.5}$	$\frac{2.0}{3.0}$	$\frac{1.68}{0.86}$

* В числителе Н-форма, в знаменателе — Na-форма; ** содержание ГФЦ в воздушно-сухом ионите.

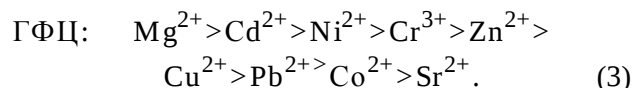
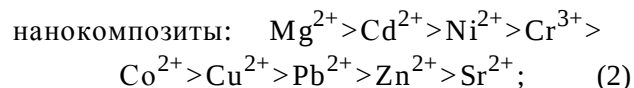
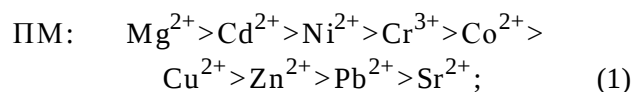
заращение промежутков между частицами способствует формированию компактной структуры. Таким образом, уменьшение обменной емкости для высокозаполненных образцов ($n > 3$) связано, очевидно, с трансформацией структуры полимера. Косвенным подтверждением этого предположения является симбатность зависимостей обменной емкости и набухаемости от величины n .

Роль “сильных центров” при обмене двухзарядных ионов могут играть и пары сульфокислотная группа полимера — поверхностная фосфорнокислая группа наночастицы ГФЦ, локализованной в канале или кластере. Таким образом, в нанокompозитах функцию “сильных центров” могут выполнять не только каналы, но и кластеры. Этим, вероятно, обусловлен синергизм ионообменной емкости: во многих случаях экспериментальные величины превышают рассчитанные (таблица, рис. 3). Однако этот эффект может быть связан с развитием поверхности ГФЦ, в результате чего функциональные группы, не вовлеченные в ионный обмен в массивном материале, в нанокompозите становятся доступными для поглощающихся ионов. Проверка этих предположений требует дополнительных исследований.

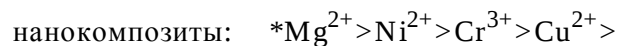
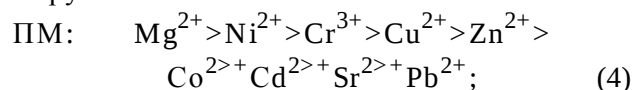
Для Na-формы нанокompозитов найдены меньшие значения обменной емкости, чем в случае Н-форм, что обусловлено, вероятно, более низкой степенью диссоциации ионных пар Na—фо-

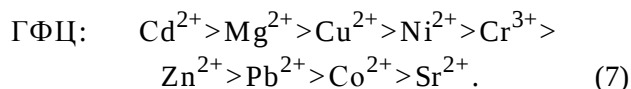
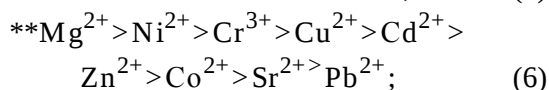
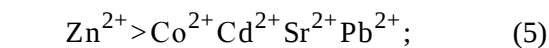
сфорнокислая группа по сравнению с парами Na—сульфогруппа. Косвенным подтверждением этого предположения является меньшая емкость Na-формы ГФЦ по Ni^{2+} по сравнению с ПМ, в то время как Н-форма ГФЦ демонстрирует большую емкость. Уменьшение содержания “сильных центров” в нанокompозитах, модифицированных более чем трехкратно, несмотря на увеличение набухаемости (возрастание степени диссоциации ионных пар) связано, очевидно, с закупоркой — экранированием каналов (или каналов и кластеров).

В случае Н-форм ряды избирательности выглядят следующим образом:



Для Na-форм ряды несколько трансформируются:





Преимущественный обмен тех или иных ионов на полимерных ионитах определяется зарядом сорбируемых ионов, радиусом обменивающихся ионов в гидратированном состоянии и их способностью образовывать ассоциаты с фиксированными ионами, а также структурой полимерной матрицы [16]. В случае ГФЦ помимо указанных факторов сродство ионов к иониту определяется возможностью образования нерастворимых соединений в фазе ионита [18], а также дополнительным комплексообразованием с функциональными группами [19]. В большей мере ряды сорбируемости трансформируются для Na-формы нанокмполитов: в этом случае определяющую роль играет, вероятно, трансформация структуры полимера и различное соотношение диссоциированных ионных пар Na—сульфогруппа и Na—фосфорнокислая группа.

Для Ca-формы кривая $A-n$ демонстрирует минимум (рис. 3), связанный с более низкой степенью диссоциации ионных пар Ca—фосфорнокислая группа по сравнению с парами Ca—сульфогруппа с одной стороны и растягиванием полимера — с другой. Последний фактор способствует достройке гидратной оболочки противоионов и, соответственно, увеличению степени диссоциации указанных ионных пар и вовлечение их в обмен $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Склонность пар Ca—фосфорнокислая группа к ассоциации, вероятно, обуславливает антагонистический эффект: для нанокмполитов найдено уменьшение ионообменной емкости по сравнению с теоретически рассчитанными значениями. Антибатность зависимостей $A-n$ для Ca- и Na-форм определяется, очевидно, меньшим радиусом гидратированного иона Ca^{2+} по сравнению с Na^+ , таким образом, для достраивания гидратной оболочки Ca^{2+} необходимо меньшее растяжение полимера.

ВЫВОДЫ. Нанокмполиты на основе ионообменной смолы и ГФЦ включают как нативные наночастицы неорганической составляю-

щей, располагающиеся в кластерах и каналах, так и агрегаты наночастиц, локализованные в межгелевых промежутках. Очевидно, различная набухаемость немодифицированной и модифицированной ионообменной смолы, а также отличия в сорбционном поведении обусловлены трансформацией структуры лабильной полимерной матрицы под действием неорганического наполнителя, что, в свою очередь, оказывает влияние на степень диссоциации ионных пар фиксированный ион—противоион. В случае обмена H^+ и Na^+ на двух- и трехзарядные ионы найден синергетический эффект: ионообменная емкость нанокмполитов выше, чем индивидуальных ионитов, для Ca-формы найден антагонистический эффект. Очевидно, что при извлечении ионов d-металлов из воды, содержащей, как правило, ионы жесткости, необходимо непрерывное удаление поглощенных ионов из фазы ионитов, что достигается в электромембранных процессах.

РЕЗЮМЕ. Модифікуванням гелевої сильнокислотної катіонообмінної смоли аморфним гідрофосфатом цирконію отримано нанокмполіти гібридні органо-неорганічні іоніти. Встановлено, що нанокмполіти містять як одиничні, так і агреговані наночастишки неорганічної складової. Досліджено обмін ряду катіонів, зокрема, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} на гібридних матеріалах, виявлено синергетичну дію полімерної та неорганічної складових на вилучення іонів із слабкоконтрованих розчинів. Іонообмінні властивості гібридних іонітів розглянуто з позиції можливої трансформації структури лабільної полімерної матриці під впливом неорганічного наповнювача, а також утворення іонних пар фіксований іон—протиіон.

SUMMARY. Nanocomposite hybrid organic-inorganic ion-exchangers have been obtained by modification of gel-like strong acidic cation-exchange resin with amorphous zirconium hydrophosphate. It was found that the nanocomposites contain both single and aggregated nanoparticles of inorganic constituent. Exchange of a number of cations, particularly Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , was investigated, synergism of ion-exchange properties of polymer and inorganic constituents during the removal of ions from weakly-concentrated solutions has been found. Ion-exchange properties of hybrid ion-exchangers were considered assuming possible transformation of structure of the labile polymer matrix influenced by inorganic filler. A possibility of ion pair formation due to association of fixed ion with counter ion were also taken into consideration.

ЛИТЕРАТУРА

1. Demirbas A., Pehlivan, E., Gode F. et al. // J. Coll. & Interface Sci. -2005. -**282**, № 1. -P. 20—25.
2. Bergmann M.E.H., Iourtchouk T., Rittel A. // Electrochim. Acta. -2009. -**54**, № 9. -P. 2417—2424.
3. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 179—189.
4. Alvarado L., Ramirez A., Rodriguez-Torres I. // Ibid. -2009. -**249**, № 1. -P. 423—428.
5. Hybrid materials; synthesis, characterization, and applications / Ed. by Guido Kickelbick. -New York: Wiley-VCH, 2007.
6. Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al. // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -P. 8125—8132.
7. Luo M.-L., Zhao J.-Q., Tang W., Pu C.-S. // Appl. Surf. Sci. -2005. -**249**, № 1–4. -P. 76—84.
8. Yang Y., Zhang H., Wang P. et al. // J. Membr. Sci. -2007. -**288**, № 1–2. -P. 231—238.
9. Cumbal L., Sengupta A.K. // Environ. Sci. Technol. -2005. -**39**, № 17. -P. 6508—6515.
10. DeMarco M.J., Sengupta A.K., Greenleaf J.E. // Water Res. -2003. -**37**, № 1. -P. 164—176.
11. Беляков В.Н., Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Митченко Т.Е. // Доп. НАН України. -2011. -№ 3. -С. 134—140.
12. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
13. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. // Российские нанотехнологии. -2009. -**4**, № 3–4. -С. 33—53.
14. Brandell D., Karo J., Thomas J.O. // J. Power Sourc. -2010. -**195**, № 18. -P. 5962—5965.
15. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В. Нанокмпозиты металл—ионобменник. -М.: Наука, 2009.
16. Helfferich F. Ion Exchange. -New York, USA: Dover., 1995.
17. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. -2008. -**139**, № 1–2. -P. 3—28.
18. Ласкорин Б.Н., Голдобина В.А., Копанев В.М. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. -1973. -**16**, № 11. -С. 22—24.
19. Бортун А.И., Квашенко А.П. // Журн. прикл. химии. -1990. -**64**, № 7. -С. 1963—1966.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П.Семененко НАН Украины, Киев

Поступила 15.08.2011

УДК 546.831 + 54-161

Ю.П.Зайцев, Б.А.Мовчан, Г.Г.Дидикин, Е.И.Оранская

**НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ ZrO_2 — Y_2O_3 ,
ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ВАКУУМЕ**

Исследован химический и фазовый состав, размер частиц и текстура (удельная поверхность, пористая структура и средний радиус пор) конденсатов ZrO_2 — Y_2O_3 после осаждения из паровой фазы в вакууме и последующей термической обработки. В зависимости от условий получения и температуры подложки ($T_s=30$ — 50 °C) конденсаты диоксида циркония толщиной 70—210 мкм могут быть получены в виде рентгеноаморфных, частично закристаллизованных и кристаллических (кубическая фаза) образцов. Показана динамика агрегации аморфных областей и наноразмерных кристаллитов диоксида циркония при нагреве.

ВВЕДЕНИЕ. Электронно-лучевое испарение и последующая конденсация паровой фазы в вакууме (английское обозначение EB-PVD) находит широкое применение в получении неорганических материалов с микро- и наноразмерной структурой [1].

Среди конденсируемых из паровой фазы

соединений особое место занимает диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, который уже применяется в качестве теплоизолирующего покрытия в энергомашиностроении, твердо-оксидных электролитов топливных элементов, превращающих тепловую энергию в электрическую, сенсоров кислорода. В последнее вре-

мя он находит применение в качестве порошков-адсорбентов, ионообменников с регулируемой химией поверхности, носителей каталитических систем в различных химических реакциях [2—4], то есть предполагает использование этих материалов при относительно невысоких температурах.

Однако широкое применение нанопорошков диоксида циркония, полученных методом EB-PVD, невозможно без глубоких знаний физико-химических закономерностей влияния различных факторов, таких как температура, состав газовой среды, на их устойчивость.

Цель настоящей работы — исследование наноструктуры толстых конденсатов диоксида циркония с добавками оксида иттрия и влияние температуры нагрева до 1000 °С в инертной атмосфере (аргон) на их структурные характеристики и текстуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Материалом для получения конденсатов был выбран диоксид циркония, стабилизированный 6—7 % мас. Y_2O_3 . Этот состав широко используется в авиационной промышленности в качестве теплозащитного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей.

Конденсаты, в соответствии с данными работы [5], получали прямым электронно-лучевым испарением слитка (прессовки диаметром 49 мм) диоксида циркония, стабилизированного 6.5 % оксида иттрия и осаждением парового потока на стационарную медную водоохлаждаемую подложку размером 490×490 мм, расположенную над испарителями на расстоянии 450 мм. При проведении экспериментов температура подложки варьировалась в пределах 30—50 °С. Скорость конденсации составляла 1.5—3.0 мкм/мин, толщина полученного конденсата была в пределах 70—210 мкм.

Элементный состав и структуру конденсатов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy, используя рентгено-флуоресцентный анализатор X'Unique II фирмы Philips.

Исследование тонкой структуры конденсатов выполняли методами просвечивающей электронной микроскопии (на микроскопе HITACHI N-800 при ускоряющем напряжении 200 кВ).

Дифрактограммы образцов регистрирова-

ли на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении CuK_{α} линии анода с никелевым фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Бреггу–Брентано в угловом интервале 10—80° с шагом 0.05. Запись проводили в цифровом виде в формате 2θ (град)— I (интенсивность, c^{-1}).

Структурные характеристики конденсатов определяли из изотерм адсорбции азота, полученных на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 2200e Qvantachrome instruments при температуре жидкого азота. Образец массой 0.4 г предварительно вакуумировали в течение 12 ч при температуре 150 °С. Структурные характеристики (удельную поверхность, объем и средний радиус пор) рассчитывали по стандартным методикам, прилагаемым к прибору.

Термический анализ конденсатов проводили на дериватографе TGA-7 фирмы Perkin Elmer. Скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин в температурном интервале 20—650 °С в воздушной среде. Для исследований использовали навески образцов массой 100 мг.

ИК-спектры образцов получали на спектрофотометре Specord M80 в области 400—4000 cm^{-1} . Съемку производили, поместив 2 мг растертого в агатовой ступке образца в таблетку KBr.

Конденсаты ZrO_2 первоначальной массой 10 г нагревали в кварцевом реакторе, помещенном в трубчатую печь. Через реактор постоянно продували инертный газ (аргон) со скоростью потока 50 мл/мин. Температуру в печи задавали контроллером температуры TZN4S-14S. Время выхода печи на заданный температурный режим составляло 10 мин и принималось в расчет. Образцы нагревали до температур 200, 400, 600, 800 и 1000 °С и изотермически выдерживали при заданной температуре (прогревали) в течение 1 ч, после чего вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке инертного газа. После отбора части пробы, прошедшей нагрев, для проведения исследований оставшуюся массу образца подвергали дальнейшей термической обработке при другой температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Химический состав полученных конденсатов приведен в табл. 1. Как видно из таблицы, основными компонентами нанодисперсных конденсатов являются диоксид циркония (около 93 %), а также оксид иттрия, являющийся стабилизатором ку-

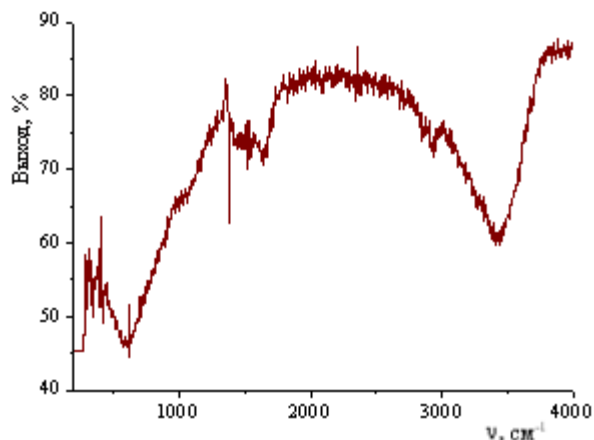
Т а б л и ц а 1

Химический состав конденсатов, % мас.

Образец	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	La...
1	94.3	5.8	—	—	0.090	0.042	0.082
2	93.7	6.0	—	—	0.150	0.093	0.062
3	91.8	6.0	1.81	0.066	—	0.280	0.061

бической модификации диоксида циркония. Остальные элементы, присутствующие в образце, находятся в малых количествах.

На рис. 1 приведены данные ИК-спектроскопии поверхности конденсата диоксида циркония (образец 1) после его удаления из вакуумной камеры и контакта с воздухом. В спектре присутствуют полосы с максимумами 550 см⁻¹, относящиеся к структурным колебаниям ZrO₂;

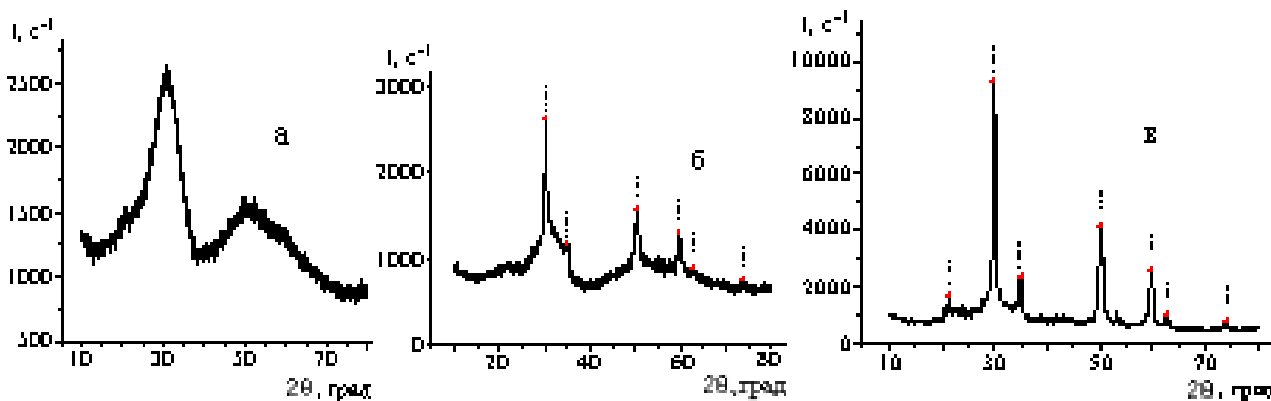
Рис. 1. ИК-спектр образца ZrO₂—5.8 % Y₂O₃ (1).

1600 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям H₂O, и полосы с максимумом 3400 см⁻¹, указывающие на присутствие пленки физически адсорбированной воды и гидроксильных групп [6, 7].

Дифрактограммы полученных конденсатов представлены на рис. 2. Спектр образца 1 (рис. 2, а) состоит из двух обширных диффузных максимумов в области углов дифракции 30 и 55°, что свидетельствует об его рентгеноаморфном состоянии. На дифрактограмме образца 2 (рис. 2, б) на фоне двух гало в области углов дифракции 30 и 55°, уже упомянутых выше, наблюдаются дифракционные пики в положениях, характерных для кубической модификации диоксида циркония (JCPDS № 81-1550) со средним размером кристаллитов ZrO₂, рассчитанным по уравнению Шеррера (с использованием автоматизированной методики [8]), 12—14 нм. Это указывает на частичную кристаллизацию ZrO₂ при получении данного конденсата. Вид дифрактограммы образца 3 (рис. 2, в)) свидетельствует о его практически полной кристаллизации (отсутствие следов диффузных максимумов) с образованием кубической фазы ZrO₂ со средним размером кристаллитов 18 нм.

По данным просвечивающей электронной микроскопии конденсат 1 состоит из высокодисперсных кристаллитов порядка 3—5 нм. Из-за малых размеров областей когерентного рассеяния электронограмма, полученная от них в режиме дифракции, имеет сильно размытые кольца (рис. 3), что подтверждает наноразмерную структуру конденсата.

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции

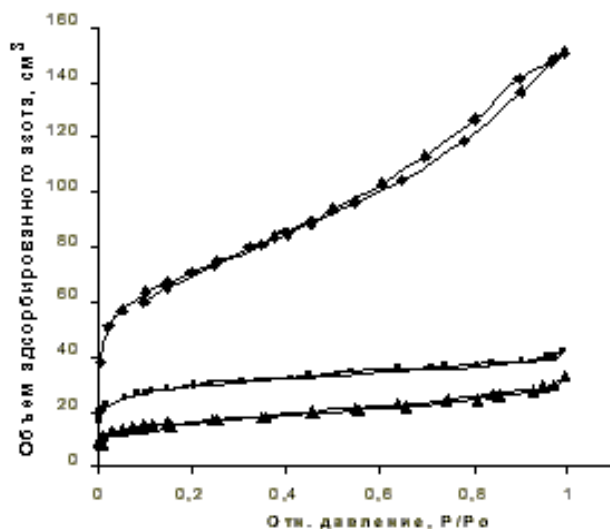
Рис. 2. Дифрактограммы образцов ZrO₂—Y₂O₃: а — образец 1; б — 2; в — 3.

Т а б л и ц а 2

Характеристика структуры конденсатов $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микр}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микр}}/V_{\text{общ}}$	$S_{\text{внеш}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внутр}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$R_{\text{ср}}$, нм
1	257	0.233	0.048	0.20	147	110	1.8
2	108	0.065	0.036	0.55	24	83	1.2
3	60.14	0.0507	0.0157	0.31	23.56	36.58	1.7

П р и м е ч а н и я. $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность пор; $V_{\text{общ}}$ — общий объем пор; $V_{\text{микр}}$ — объем микропор; $V_{\text{микр}}/V_{\text{общ}}$ — отношение объема микропор к общему объему пор; $S_{\text{внеш}}$ — внешняя поверхность образца; $S_{\text{внутр}}$ — внутренняя поверхность образца; $R_{\text{ср}}$ — средний радиус пор.

Рис. 3. Электронограмма от конденсата $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ (1) в режиме дифракции.Рис. 4. Изотермы адсорбции азота в конденсатах $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$: 1 — образец 1; 2 — 2; 3 — 3.

азота, снятые при температуре -196°C на образцах конденсатов диоксида циркония. Изотерма образца 1 представляет собой S-образную кривую с четко выраженным гистерезисом, что сви-

детельствует о преобладании в нем конических мезопор на фоне микропористости. Изотермы образцов 2 и 3 расположены значительно ниже, чем предыдущая изотерма, и представляют собой менее выраженные S-образные кривые. Это указывает на меньший объем пористого пространства.

Рассчитанные по изотермам адсорбции азота параметры пористой структуры конденсатов приведены в табл. 2. Видно, что образцы обладают высокой удельной поверхностью, относительно большим объемом сорбционного пространства и наличием микропор. Аморфный образец обладает максимальной, среди изученных конденсатов, удельной поверхностью, свидетельствующей о более хаотичном расположении в нем первичных блоков ZrO_2 . У образцов, содержащих кристаллическую фазу, удельная поверхность значительно меньше, чем у аморфного образца, причем, чем выше степень кристалличности, тем меньше удельная поверхность. Общий объем пор почти в четыре раза меньше, чем у образца с аморфной структурой, в то время как объем микропор меньше всего на 25 %. Величины отношения объема микропор к общему объему пористого пространства у конденсатов свидетельствует о более рыхлой структуре образца 1 (составляет 0.2) по сравнению с образцами 2 и 3 (соответственно 0.55 и 0.31). Высокое значение этой величины у конденсата 2 по сравнению с образцом 3 может указывать на незавершенность процесса кристаллизации и будет объяснена ниже.

На рис. 5 приведены зависимости распределения пор конденсатов по радиусам, рассчитанные по методу DFT. Как видно из рисунка, характер строения пористого пространства у об-

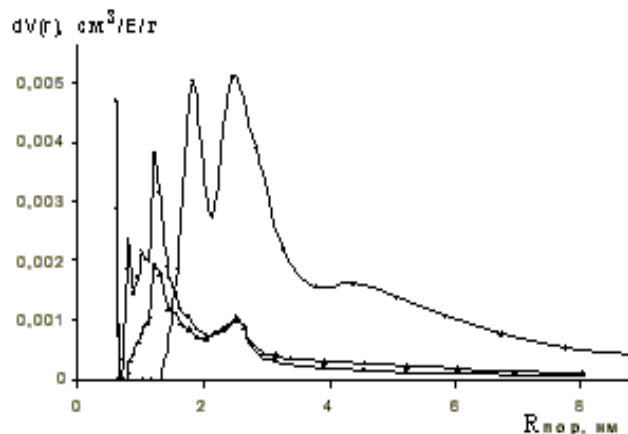


Рис. 5. Распределение объема пор по радиусам, рассчитанное по методу DFT: 1 – образец 1; 2 – 2; 3 – 3.

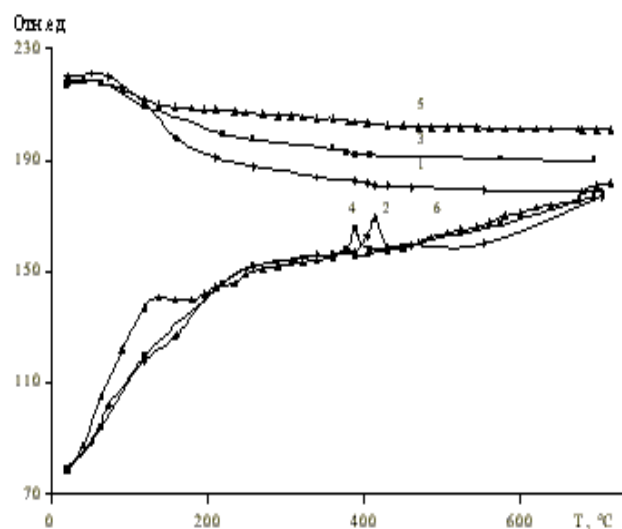


Рис. 6. Данные термогравиметрического исследования образцов: 1, 3 и 5 — кривые ТГ; 2, 4 и 6 — кривые ДТА образцов 1, 2 и 3 соответственно.

разцов сильно отличается. Образец 1 обладает выраженной бипористой структурой с максимумами радиусов пор 1.8 и 2.4 нм. У образца 2 на кривой распределения появляется пик с максимумом 1.2 нм, при этом пик с максимумом 2.4 нм почти в пять раз меньше, чем у образца 1. Образец 3 имеет такой же характер распределения пор по радиусам, как и образец 2, но пик с максимумом 1.2 нм примерно в два раза меньше.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния термообработки на изменение структуры и текстуры образцов.

Из данных термогравиметрического ана-

лиза конденсатов (рис. 6, кривые ТГ 1, 3, 5) следует, что при нагреве до 150 °С на воздухе образец 1 теряет 9.6, образец 2 — 6.5, образец 3 — 4.1 % от первоначальной массы. Дальнейшее повышение температуры нагрева до 650 °С сопровождается у образца 1 потерей массы 15 % от первоначальной массы, у образцов 2 и 3 — 12.2 и 7.7 % соответственно.

Уменьшение массы конденсатов диоксида циркония при нагреве может быть связано с удалением физически адсорбированной влаги (до температуры 120–150 °С). При более высоких температурах (до 600 °С) удаляются гидроксильные группы [6, 9]. Дальнейшее повышение температуры нагрева до 750 °С не изменяет массы образца. Повторные нагревы образцов до температуры 650 °С не приводят к изменению их массы, что свидетельствует о необратимости процессов, прошедших в образцах при первичном нагреве.

О фазовых превращениях при нагреве образцов свидетельствуют результаты термогравиметрических исследований (рис. 6, кривые 2, 4 и 6). Наличие экзотермического пика на кривой ДТА для образца 1 (кривая 2) в интервале температур 405–430 °С с максимумом при температуре 418 °С указывает на фазовый переход. В соответствии с литературными данными [10] этот пик свидетельствует о кристаллизации образцов вследствие перехода аморфной фазы ZrO_2 в кубическую. Для образцов 2 и 3 экзотермический пик наблюдается в области температур 370–400 °С с максимумом при 388 °С. Уменьшение температуры фазового перехода на 30 °С для образцов 2 и 3, по сравнению с образцом 1, можно объяснить изначальным присутствием в них центров кристаллизации в виде уже существующих кристаллитов кубической фазы ZrO_2 .

Для выяснения характера процессов, протекающих в конденсатах при их нагревании, в качестве объекта исследования был выбран аморфный образец 1. На рис. 7 приведены дифрактограммы образцов конденсата 1, подвергнутых прогреву при разных температурах. Как видно из рис. 7, а, образец после прогрева при 200 °С остается рентгеноаморфным. После прогрева при 400 °С (рис. 7, б) наблюдается кристаллизация образца — появляется кубическая фаза диоксида циркония (JCPDS № 81-1550) со средним размером кристаллитов ZrO_2 10–12 нм.

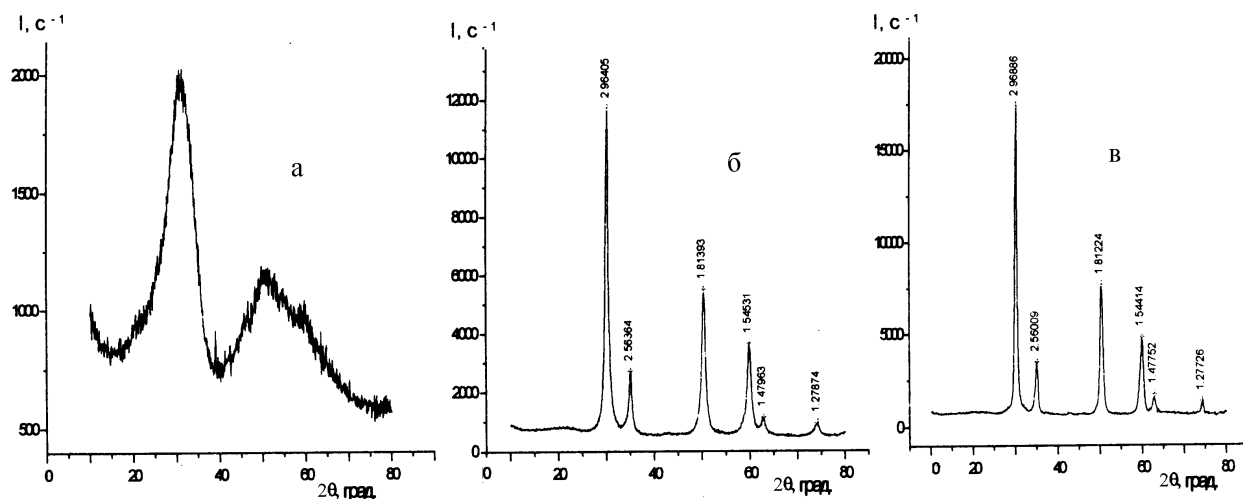


Рис. 7. Дифрактограммы образца 1 после прогрева в течение 1 ч в среде аргона при температуре: *a* — 200; *б* — 400; *в* — 800 °С.

Дальнейшее повышение температуры прогрева образца до 800 °С приводит к совершенствованию кристаллической структуры кубического ZrO_2 , что проявляется в увеличении интенсивности и уменьшении полуширины дифракционных пиков. Средний размер кристаллитов увеличивается до 15–17 нм.

Влияние температуры прогрева образца 1 на его текстуру показано на рис. 8 и 9. Из рис. 8 видно, что с увеличением температуры прогрева его удельная поверхность уменьшается практически линейно — с 257 м²/г у исходного образца до 13,2 м²/г у образца, прогретого при температуре 1000 °С. При этом уже прогрев при 400 °С приводит к исчезновению микропористости образца и полному совпадению величины внешней поверхности образца с его удельной поверхностью, что в соответствии с данными ДТА и рентгенографии свидетельствует об агрегации аморфных наночастиц и образовании более крупных кристаллитов кубической фазы ZrO_2 . При этом происходит увеличение среднего радиуса пор в образцах (рис. 9), что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Следует отметить, что при прогреве образца

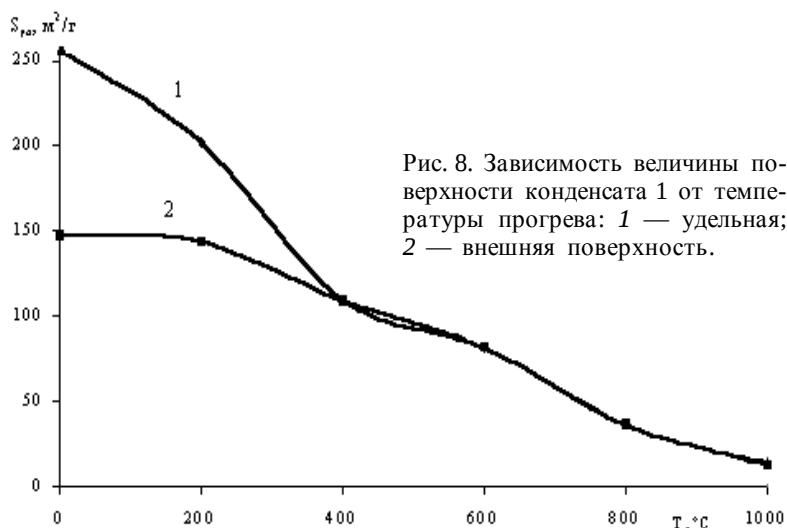


Рис. 8. Зависимость величины поверхности конденсата 1 от температуры прогрева: 1 — удельная; 2 — внешняя поверхность.

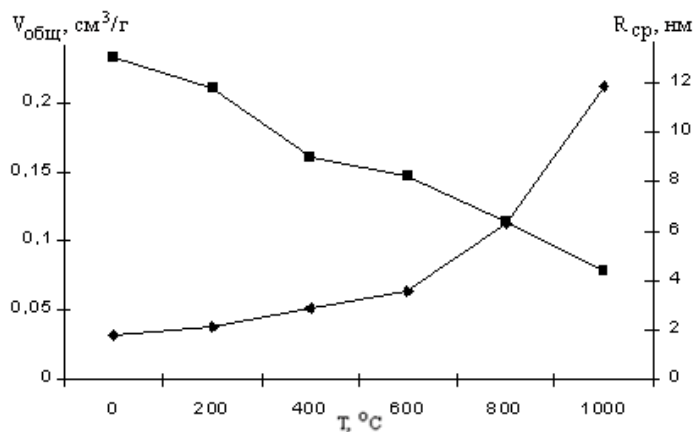


Рис. 9. Зависимость общего объема пор (1) и среднего радиуса пор (2) конденсата 1 от температуры прогрева.

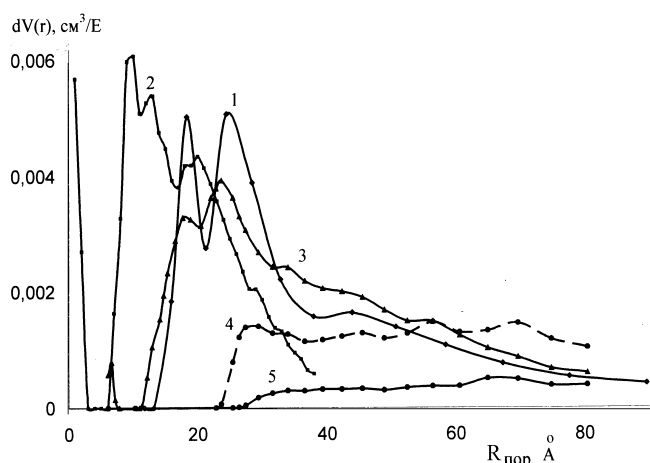


Рис. 10. Распределение объема пор по радиусам конденсата 1. Исходный образец (1) и образцы после прогрева в течение 1 ч в среде аргона при температурах: 200 (2); 400 (3); 800 (4); 1000 °C (5).

общий объем пор в нем изменяется в меньшей степени, чем его удельная поверхность. У образца 1 при нагревании до 1000 °C объем пор уменьшился до 66.5 % от первоначального, а удельная поверхность — на 94 %.

На рис. 10 показано распределение пор конденсата 1 по радиусам в зависимости от температуры прогрева. При прогреве при 200 °C происходит агрегирование первичных аморфных наночастиц с их “сжатием”, о чем свидетельствует появление пор с радиусами 0.8 и 1.2 нм. Это явление происходит до момента начала кристаллизации. После прогрева при температуре 400 °C, когда уже произошла кристаллизация, что видно по дифрактограмме (рис. 10, б), характер распределения пор по радиусам близок к исходному образцу — наблюдаются максимумы на кривой распределения пор при 1.8 и 2.4 нм. При дальнейшем повышении температуры прогрева исчезают максимумы для пор радиусом 1.8 нм и уменьшается количество пор радиусом 2.4 нм. При нагреве образца до температуры 1000 °C все максимумы на кривых распределения пор исчезают, остается незначительная пористость от пор с радиусом 2.4 нм и более. Это свидетельствует об укрупнении кристаллитов при указанной температуре нагрева, что также подтверждают рентгенофазовые исследования образцов.

ВЫВОДЫ. В зависимости от условий получения и температуры подложки ($T_s = 30\text{—}50\text{ °C}$)

конденсаты диоксида циркония толщиной 70—210 мкм, осажденные в вакууме, могут быть получены в виде рентгеноаморфных, частично закристаллизованных и кристаллических (кубическая фаза) образцов и имеют наноразмерные элементы структуры — поры и кристаллиты. Максимальной удельной поверхностью ($257\text{ м}^2/\text{г}$) обладают конденсаты с рентгеноаморфной структурой. Образцы с кристаллической фазой имеют удельную поверхность в 2—4 раза меньше. Общий объем пор образцов с кристаллической структурой также в 4 раза меньше по сравнению с образцами с аморфной структурой ($0.233\text{ см}^3/\text{г}$). Средний радиус пор полученных образцов составляет 1.2—2.0 нм.

Исходная рентгеноаморфная структура конденсата состоит из частиц размером 3—5 нм. Термическая обработка аморфного образца в интервале температур 200—1000 °C приводит к формированию более равновесной структуры с огрублением ее элементов, с последующей кристаллизацией и частичной или полной трансформацией наноразмерной структуры в микроразмерную. При этом средний размер кристаллитов ZrO_2 составляет 10—12 нм. После нагрева до температуры 800 °C средний размер кристаллитов кубического ZrO_2 равен 15—17 нм.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины С.Е.Литвину и С.М.Романенко, а также сотруднику Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины Н.Н.Цыбе за помощь, оказанную при проведении исследований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив температури нагрівання в інертному середовищі (аргон) на структурні характеристики й текстуру рентгеноаморфного нанодисперсного конденсату системи $\text{ZrO}_2\text{—}6.5\text{ \% Y}_2\text{O}_3$, отриманого за технологією електронно-променевого випару й осадження у вакуумі (ЕВ-РВД). Досліджено фазову сполуку, розмір часток і текстуру (питому поверхню і середній радіус пор) конденсатів $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$. Вивчено вплив термічної обробки на зміну агрегатного стану конденсатів, питому поверхню і середній радіус пор. Показано динаміку агрегації аморфних нанорозмірних кристалітів з утворенням кубічної фази діоксиду цирконію при нагріванні.

SUMMARY. Chemistry and phase structure, particle dimensions and texture (specific surface and ave-

rage pore radius) of $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ condensate after deposition from vaporized phase in vacuum and further processing was studied. Depending on conditions of obtaining and substrate temperature ($T_s = 30\text{—}50^\circ\text{C}$) condensate of zirconium dioxide 70—210 micron thick can be obtained as amorphous, partially crystallized and cubic crystal samples. Dynamics of aggregation of amorphous regions and nanosized crystallites of zirconium dioxide during heating was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме. -Актуальные проблемы современного материаловедения. -Киев: Академперіодика, 2008. -Т. 1. -С. 227—247.
2. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2008. -Т. 2, № 2. -С. 609—632.
3. Миронюк Т.В., Орлик С.Н., Стружко В.Л., Казимиров В.П. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2004. -Т. 2, № 1. -С. 277—290.

4. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. // Catalysis Today. -2006. -112. -Р. 82—85.
5. Мовчан Б.А. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2004. -Т. 2, № 4. -С. 1103—1126.
6. Zhu D.J., van Ommen J.G., Lefferts L. // Catalysis Today. -2006. -117. -Р. 163—167.
7. Raz S., Sasaki K., Maier J.I. // Solid State Ionics. -2001. -143. -Р. 181—204.
8. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -60, № 1. -С. 28.
9. Бевз В.В., Биков І.П., Брик О.Б. та ін. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -Киев: Академперіодика, 2007. -Т. 5. -С. 505—515.
10. Bukaemskiy A.A., Barrier D. // J. European Ceram. Soc. -2006. -26. -Р. 1507—1515
11. Chen D.-J. Mayo M.J. // Nanostructured Materials. -1993. -2. -Р. 469—4787.

Институт сорбции и проблем эндозкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 21.11.2011

УДК 54-165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С целью физико-химического обоснования термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей проведен термодинамический анализ процесса образования шпинельных оксидов в системе Ni—Mn—Fe—O в интервале 298—1700 К. Показано, что этот процесс включает в себя реакцию ионных превращений и процесс смешения; приближение $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ является достаточным для расчетов при температуре синтеза шпинелей T_C энергии Гиббса реакций ионных превращений ΔG_T^0 (и.п.) и выводов о направлении их протекания. Установлено, что энергия смешения ΔG_T^0 (см.) = ΔG_T^0 (обр.) – ΔG_T^0 (и.п.) и с достаточной точностью может быть определена при T_C по ΔG_T^0 (обр.) и ΔG_T^0 (и.п.), рассчитанным по указанному приближению; при температуре T_Z , лежащей ниже T_C , ΔG_T^0 (см.) = 0; в области T_C , ΔG_T^0 (см.) < 0 и совпадает по знаку с ΔG_T^0 (и.п.), поэтому направление процесса можно установить по направлению реакции ионных превращений.

ВВЕДЕНИЕ. Ранее [1, 2] нами создан термодинамический метод прогнозирования образования соединений и структурно малочувствительных свойств твердых растворов со структурой шпинели MgAl_2O_4 . Суть метода заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными свойствами, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения, расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора — химических соединений. Поэтому критерием образования соединений

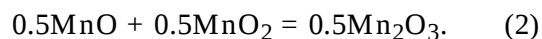
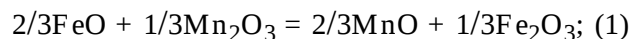
являются соединения, расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора — химических соединений. Поэтому критерием образования соединений

динений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса протекающих при этом реакций ионных превращений ΔG_T^0 (и.п.).

При прогнозировании зависимостей состав — свойство с помощью этого метода исходят из направления протекания реакции ионных (оксидных) превращений, которое устанавливают по знаку ΔG_T^0 (и.п.) без учета энергии смешения ΔG_T^0 (см.) [1, 2]. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если при температуре синтеза направление протекания реакции ионных превращений совпадает с направлением протекания реакции образования шпинельного раствора (оксида) ΔG_T^0 (обр.).

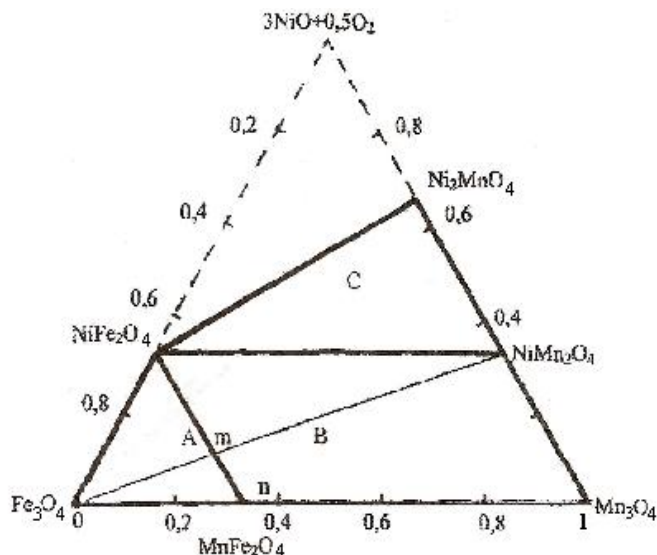
Цель работы — определение количественных соотношений между энергиями Гиббса реакций, протекающих при формировании шпинельных оксидов, и установление влияния энергии смешения на направление реакции образования шпинелей. Объектом исследования являлись оксиды со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. На рисунке представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O. В работе [3] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рисунке сплошными жирными линиями (треугольники А, С и четырехугольник В), с аддитивными свойствами. При переходе из одного участка в другой изменяются катионный состав раствора и обусловленный им характер концентрационной зависимости свойств [1—3]. Это происходит потому, что в твердых растворах бинарных разрезов NiFe_2O_4 — MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 — NiMn_2O_4 (рисунок), разделяющих указанные участки, происходят оксидные и ионные превращения, описываемые соответственно уравнениями:



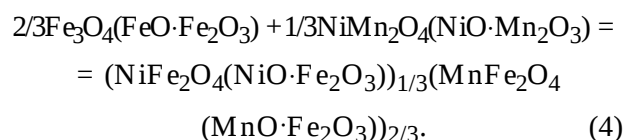
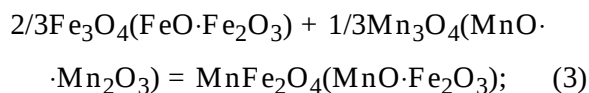
Оба процесса протекают слева направо [3]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение $2/3\text{Fe}^{2+} + 2/3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2/3\text{Mn}^{2+} + 2/3\text{Fe}^{3+}$, а (2) — $0.5\text{Mn}^{2+} + 0.5\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке ука-

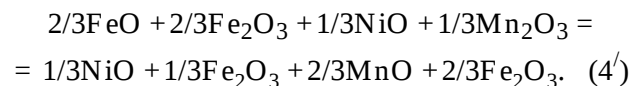
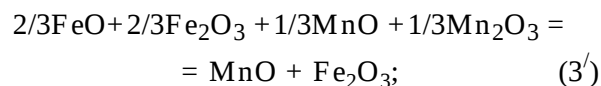


Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni—Mn—Fe—O.

занных систем. Покажем это на примере системы NiFe_2O_4 — MnFe_2O_4 . Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках n , m (рисунок) можно выразить соответственно уравнениями:



Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей, как в работах [1—3], то уравнения (3), (4) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды так:

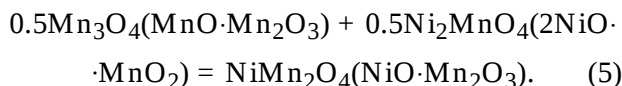


После сокращения одинаковых оксидов (3'), (4') дают уравнение (1).

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинели в количестве 1 моль в то-

чках n, m . Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено аналогичным образом из уравнения:



Реакция (5) отражает формирование соединения NiMn_2O_4 (рисунок) аналогично реакции (3), описывающей образование MnFe_2O_4 .

Таким образом, уравнения (1), (2) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы Ni—Mn—Fe—O . Поэтому энергетику таких превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (1), (2), а энергетику образования шпинельных растворов — реакции (3) (для реакции (5) ΔG_T^0 (обр.) не рассчитана по причине отсутствия термодинамических данных для Ni_2MnO_4). Последняя реакция учитывает все виды процессов, которые протекают при образовании шпинели MnFe_2O_4 . Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3) и реакции протекающих при этом оксидных (ионных) превращений (1):

$$\Delta G_T^0 (\text{см.}) = \Delta G_T^0 (\text{обр.}) - \Delta G_T^0 (\text{и.п.}). \quad (6)$$

Изменения энергии Гиббса реакций определяли по известному [4] уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (7)$$

Для сравнительной оценки результатов, а также в тех случаях, когда необходимые высокотемпературные данные отсутствовали, использовали приближенное уравнение:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (8)$$

При определении ΔG_T^0 (обр.) реакции (3) изменения энтальпии ΔH_T^0 и энтропии ΔS_T^0 вычисляли по уравнениям [4]:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum [n_i(H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{кон}} - \sum [n_i(H_T^0 - H_{298}^0)]_{\text{нач}}^*, \quad (9)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{кон}} - \sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^0)]_{\text{нач}}^*, \quad (10)$$

а ΔG_T^0 (и.п.) реакции (2) — по уравнениям:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (11)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (12)$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей продуктов и исходных веществ реакции:

$$\Delta C_p = \sum (n_i \cdot C_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (n_i \cdot C_{p,i})_{\text{исх}}. \quad (13)$$

Зависимости теплоемкостей от температуры использовали в виде эмпирических выражений [5]:

$$C_p = a + bT - c/T^2. \quad (14)$$

Для реакции (2)

$$\Delta C_p = -1.49 + 2 \cdot 10^{-3}T + 0.765 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В случае реакции (1) имеют место фазовые переходы в оксиде Fe_2O_3 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 950 К и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 1050 К)**; которым отвечают энтальпии превращения $\Delta H_{\alpha\beta} = 669$ Дж/моль и $\Delta H_{\beta\gamma} = 0$ [5]. С учетом этого найдем для реакции (1) при $T > 1050$ К:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{950} \Delta C_p(1) dT + \frac{1}{3} \Delta H_{\alpha\beta} + \int_{950}^{1050} \Delta C_p(2) dT + \int_{1050}^T \Delta C_p(3) dT; \quad (15)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{950} \frac{\Delta C_p(1)}{T} dT + \frac{1}{3} \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} + \int_{950}^{1050} \frac{\Delta C_p(2)}{T} dT + \int_{1050}^T \frac{\Delta C_p(3)}{T} dT, \quad (16)$$

где $\Delta C_p(1) = -0.779 + 3.367 \cdot 10^{-3}T - 0.246 \cdot 10^5 T^{-2}$,

* Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии заимствовали из работ [5—7].

** В литературе [8] встречается иное обозначение фазовых переходов Fe_2O_3 ($\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$); мы используем широко известное обозначение в алфавитном порядке $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ [5, 9, 10].

Т а б л и ц а 1

Зависимость энергии Гиббса (кДж) реакции образования MnFe_2O_4 , ионных превращений и процесса смещения от температуры

T, К	ΔG_T^0 (обр.) реакции (3)		ΔG_T^0 (и.п.) реакции (1)		ΔG_T^0 (см.) процесс (6)		Δ , %	
	Прибли- жение (8) I	Точный расчет (7) II	Прибли- жение (8) III	Точный расчет (7) IV	I – III	II – IV	$\frac{\text{I} - \text{II}}{\text{II}} \cdot 100$	$\frac{\text{III} - \text{IV}}{\text{IV}} \cdot 100$
298	–21.36	–21.36	–32.02	–32.02	10.66	10.66	0	0
400	–21.87	–21.86	–31.50	–31.50	9.63	9.64	–0.05	0
500	–22.37	–22.58	–30.93	–30.98	8.56	8.40	–0.93	–0.16
500	–22.87	–23.78	–30.40	–30.54	7.53	6.76	–3.83	–0.46
700	–23.37	–25.17	–29.86	–30.23	6.49	5.06	–7.15	–1.22
800	–23.87	–26.30	–29.35	–29.97	5.48	3.67	–9.24	–2.07
1000	–24.87	–27.78	–28.26	–29.92	3.39	2.14	–10.48	–5.55
1100	–25.37	–28.60*	–27.75	–29.80	2.38	1.20	–11.29	–6.88
1200	–25.87	–29.30*	–27.19	–29.70	1.32	0.40	–11.70	–8.45
1250 (T_Z)	–26.20	–29.67*	–26.90	–29.67	0.70	0	–11.70	–9.34
1325 (T_Z)	–26.50	–30.30*	–26.50	–29.62	0	–0.68	–12.54	–10.53
1350	–26.62	–30.50*	–26.39	–29.59	–0.23	–0.91	–12.72	–10.81
1520 (T_C)**	–27.47	–31.75*	–25.48	–29.51*	–1.99	–2.24	–13.48	–13.66
1700	–28.37	–33.15*	–24.50	–29.42*	–3.87	–3.73	–14.42	–16.72
Δ , % ***	28.60	48.64	–20.42	–7.84	—	—	—	—

* Значение найдено линейной экстраполяцией; ** температура синтеза MnFe_2O_4 ; *** Δ , % = $\frac{\Delta G_{T_c}^0 - \Delta G_{298}^0}{\Delta G_{298}^0} \cdot 100\%$.

$$\Delta C_p(2) = 3.391 - 2.833 \cdot 10^{-3} T + 0.937 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$\Delta C_p(3) = 1.961 - 2.246 \cdot 10^{-3} T + 0.937 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В табл. 1 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (1) и процесса смещения оксидов (6) в интервале 298—1700 К, а в табл. 2 — энергии Гиббса реакции ионных превращений (2) в интервале 298—1400 К. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температур синтеза MnFe_2O_4 и NiMn_2O_4 (1520 и 1085 К соответственно), значения энергии Гиббса при температурах синтеза были найдены экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (7). При этом для реакции (1) экстраполировали линейную зависимость в интервале 1050—1350, для (3) — 800—1000, а для (2) — 298—800 К.

Нелинейные изменения температурных зависимостей ΔG_T^0 (обр.) в области 500—700 К и ΔG_T^0 (и.п.) в области 850—1000 К (табл. 1) обусловлены соответственно магнитным разупорядочением MnFe_2O_4 [7] и фазовым переходом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5].

Данные табл. 1, 2 показывают, что значения ΔG_T^0 (и.п.), найденные для температур синтеза шпинелей точным расчетом по уравнению (7), отличаются от величин, вычисленных по приближенному уравнению (8), для реакции (1) на 13.66, а (2) — на 1.08 %. Значительно большее отклонение приближенных значений от точных в расчетах ΔG_T^0 (и.п.) реакции (1) объясняется неучетом при расчете по уравнению (8) теплоты полиморфного превращения Fe_2O_3 . Однако и в этом случае разница составляет малую величину, поэтому приближение $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 = T \cdot \Delta S_{298}^0$ является достаточным для расчетов энергии Гиб-

Т а б л и ц а 2

Зависимость энергии Гиббса (кДж) реакции ионных превращений $0.5\text{MnO} + 0.5\text{MnO}_2 = 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$ (2) от температуры

T, К	ΔG_T^0 (и.п.) реакции (2)		$\Delta, \% = \frac{I - II}{II} \cdot 100$
	Приближение (8) I	Точный расчет (7) II	
298	-26.23	-26.23	0
400	-26.11	-26.10	0.04
500	-26.00	-25.96	0.15
600	-25.89	-25.84	0.19
800	-25.65	-25.48	0.67
1000	-25.42	-25.18*	0.95
1085 (T_C) **	-25.32	-25.05*	1.08
1200	-25.19	-24.90*	1.16
1400	-24.96	-24.63*	1.34
$\Delta, \%$ ***	-3.47	-4.50	—

* Значение найдено линейной экстраполяцией; ** температура синтеза NiMn_2O_4 ; *** $\Delta, \% = (\Delta G_T^0 - \Delta G_{298}^0) \cdot 100 / \Delta G_{298}^0$.

бса реакций ионных превращений при температурах синтеза шпинелей и выводов о направлении их протекания. В случае необходимости можно провести точный расчет по уравнению (7), поскольку в таких реакциях участвуют только простые оксиды, для которых, как правило, имеются высокотемпературные термодинамические справочные данные. Это — одно из преимуществ термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

Важно, что температурная зависимость ΔG_T^0 (и.п.) для обеих реакций не слишком значительна: ΔG_T^0 (и.п.) реакции (1) возрастает от комнатной до температуры синтеза лишь на 2.5 кДж/ моль (7.8 %), а для реакции (2) — на 1.2 кДж/ моль (4.5 %). Это подтверждает доминирующую роль энтальпийной составляющей энергии Гиббса ионных превращений. Отсюда следует, что о направлении протекания ионных превращений в шпинельных оксидах в первом при-

ближении можно судить по величине изменения энтальпии в этих процессах.

Температурную зависимость ΔG_T^0 (обр.) реакции образования шпинели MnFe_2O_4 (3), рассчитанную по уравнению (7) и по приближенному уравнению (8), иллюстрируют данные табл. 1. При повышении температуры от 298 до 1520 К изменение ΔG_T^0 (обр.) (уравнение (7)) составляет 48.6 %. При температуре синтеза величина ΔG_T^0 (обр.), соответствующая уравнению (8), отличается от значения ΔG_T^0 (обр.), рассчитанного по точному уравнению (7), на 13.5 %. Примечательно, что при этом значения энергии смешения ΔG_T^0 (см.), найденные по разностям величин ΔG_T^0 (обр.) – ΔG_T^0 (и.п.), рассчитанных для температуры синтеза по приближенному и точному уравнениям, практически совпадают (табл. 1). Это обстоятельство позволяет находить достаточно достоверные значения ΔG_T^0 (см.) по ΔG_T^0 (обр.) и ΔG_T^0 (и.п.), определенным по приближенному уравнению (8).

Кроме того, из табл. 1 видно, что точка (температура) T_Z^* является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза шпинели и в ней ΔG_T^0 (и.п.) = ΔG_T^0 (обр.), а ΔG_T^0 (см.) = 0. В области этой точки ΔG_T^0 (см.) меняет знак. Выше температуры T_Z ΔG_T^0 (см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза ΔG_T^0 (обр.) и ΔG_T^0 (и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

О направлении реакции (5) образования соединения NiMn_2O_4 при температуре синтеза можно судить (с учетом установленных закономерностей при термодинамическом анализе реакций (1) и (3)) по ΔG_T^0 (и.п.) реакции (2). Поскольку ΔG_T^0 (и.п.) реакции (2) имеет слабую температурную зависимость и значительную отрицательную величину за пределами температуры синтеза (табл. 2), а точка T_Z , при которой ΔG_T^0 (обр.) = ΔG_T^0 (и.п.), располагается ниже ее (табл. 1), то реально считать, что при температуре синтеза ΔG_T^0 (обр.) и ΔG_T^0 (и.п.) имеют отрицательные величины, указывающие на одно и

* Температура (точка) T_Z присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью; впервые обнаружена М.А.Зиновиком [11].

то же направление процесса.

Таким образом, при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленного таким путем направления процесса.

РЕЗЮМЕ. З метою фізико-хімічного обґрунтування термодинамічного методу прогнозування властивостей шпінелей проведено термодинамічний аналіз процесу утворення оксидів у системі Ni—Mn—Fe—O в інтервалі 298—1700 К. Показано, що цей процес включає в себе реакцію іонних перетворень і процес змішення; наближення $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$ є достатнім для розрахунків при температурі синтезу шпінелей T_C енергії Гіббса реакцій іонних перетворень ΔG_T^0 (і.п.) і висновків про напрямок їх протікання. Встановлено, що енергія змішення ΔG_T^0 (зм.) = ΔG_T^0 (утв.) – ΔG_T^0 (і.п.) і з достатньою точністю може бути визначена при T_C по ΔG_T^0 (утв.) і ΔG_T^0 (і.п.), розрахованим по вказаному наближенню; при температурі T_Z , що лежить нижче T_C , ΔG_T^0 (зм.) = 0; в області T_C ΔG_T^0 (зм.) < 0 і співпадає по знаку з ΔG_T^0 (і.п.), тому напрямок процесу можна встановити по напрямку реакцій іонних перетворень.

SUMMARY. With the aim of physico-chemical grounding of thermodynamic process of spinel properties prognosis we have done thermodynamic analysis of spinel oxides forming process in Ni—Mn—Fe—O system withing 298—1700 K limits. It was show the process comprises ions conversion reaction and blending process; approach $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$ is sufficient enough for calculations under spinel synthesis temperature T_C of Gibbs energy for ion transformation reactions ΔG_T^0 (i.t.)

and conclusions on the way of their running. It was found that blending energy ΔG_T^0 (bl.) = ΔG_T^0 (fm.) – ΔG_T^0 (i.t.) and may be determined rather exactly under T_C under ΔG_T^0 (f.) and ΔG_T^0 (i.t.) calculated under given approach under T_Z temperature that is below T_C ΔG_T^0 (bl.) = 0; withing limits T_C ΔG_T^0 (bl.) and agrees to the sign ΔG_T^0 (i.t.), so the way of the process may be set by the direction of the ion transformation reactions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
2. Зіновік М.А., Стеценко О.С., Зіновік О.В. та ін. // Звіт про держбюджетну НДР, № Д.Р. 0106U000982. -Кіровоградський національний технічний університет, 2007.
3. Зиновик Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Кировоград, 2009.
4. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1969.
5. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, карбидов и нитридов. -М.: Металлургия, 1965.
6. Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. -М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972 (Вып. VI) и 1974 (Вып. VII).
7. Резницкий Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1974. -10, № 3. -С. 447—479.
8. Кнуныц И.Л. Химическая энциклопедия. В 5 т. / Ред. И.Л.Кнуныц и др. -М.: Совет. энциклопедия, 1990. -Т. 2. -С. 131.
9. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. -Л.: Химия, 1977.
10. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
11. Зиновик М.А. // XVIII Укр. конф. з неорган. хімії: тези доп. -Харків, 2011. -С. 243.

Кіровоградський національний технічний університет

Поступила 21.11.2011

В.В.Соловьев, Л.А.Черненко

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА NbF_7^{2-} С КАТИОНАМИ Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} НА ФОНЕ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ *

На основании анализа результатов проведения *ab initio* квантово-химических расчетов изучен механизм катион-анионного взаимодействия в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Обнаружена специфичность катион-анионных взаимодействий аниона NbF_7^{2-} с катионами расплава, которая доказывает, что внешнесферная катионизация аниона NbF_7^{2-} дополнительно стимулирует проявление донорных свойств центрального атома аниона (атома Nb), а главную “нагрузку” в этом процессе принимают на себя *d*-орбитали атома Nb, превращая его наряду с катионами в вероятный центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления. Установлено образование устойчивых металлокомплексов вида $\{\text{M}^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$.

ВВЕДЕНИЕ. В работах по электрохимическому изучению поведения ниобия на фоне галогенидных расплавов [1, 2] было высказано предположение о металлокомплексном характере электровосстановления аниона NbF_7^{2-} , а экспериментальные результаты были обоснованы квантово-химической оценкой возможности образования металлокомплексов аниона NbF_7^{2-} [3–4]. Вместе с тем при проведении электрохимических исследований [1, 2] в качестве фонового электролита применяли эвтектическую смесь K,Na/Cl, катионы которой не обладают ярко выраженными кислотными свойствами, по сравнению, например, с катионами более сильного поляризующего действия (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и др.), которые способны не только обуславливать, но и существенно усиливать электрохимическую активность анионов сложного строения (NO_3^- , CO_3^{2-} , TiF_6^{2-} , BF_4^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и т.д.) [5–15].

Поэтому представляется целесообразным детально изучить возможность образования металлокомплексов по результатам сравнительного квантово-химического исследования взаимодействий $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{K}^+$, Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), реализующихся в расплавах соответствующих солей, с обязательной конкретизацией особенностей поляризации аниона NbF_7^{2-} под влиянием различного катионного окружения. Такой подход позволяет не только на электронном уровне установить и обосновать механизм вза-

имодействия аниона NbF_7^{2-} с катионами различного удельного заряда, но и дает возможность прогнозировать формирование различных по типу и форме электрохимически активных частиц [5].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Квантово-химические расчеты проводили неэмпирическим методом молекулярных орбиталей в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (базис SBK и MINI+ndfunc) [16, 17]. Визуализацию результатов расчетов, представленных в работе, осуществляли с помощью программы ChemCraft [18].

На первоначальной стадии расчета была проведена полная оптимизация энергетических, зарядовых и геометрических характеристик аниона NbF_7^{2-} (рис. 1, табл. 1). Поиск абсолютного минимума полной энергии, соответствующего максимуму энергии взаимодействий $\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$, проводили путем оптимизации их геометрических и энергетических параметров.

Анализ результатов предварительно проведенных расчетов показал, что полная энергия аниона NbF_7^{2-} ($E = -586.82 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль) больше суммы полных энергий фрагментов Nb^{5+} ($E = -134.97 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль) и 7F^- ($E = -437.82 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль) на $14.03 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль, то есть диссоциация “изолированного” аниона NbF_7^{2-} невозможна по энергетическим соображениям. Поэтому нами предпринята попытка детального

* Работа выполнена в рамках ГБ темы (0110U002258) МОНМС Украины.

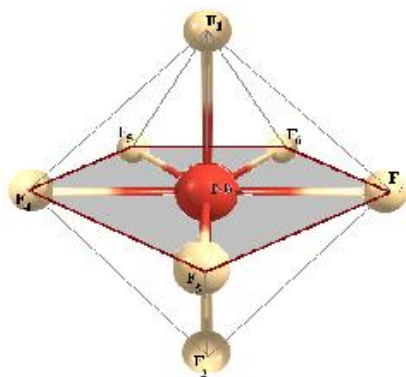


Рис. 1. Оптимизированное геометрическое строение аниона NbF_7^{2-} (тип геометрической структуры — пентагональная бипирамида, симметрия D_{5h}).

изучения механизма взаимодействий $M^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ ($M = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$), реализующихся в объемной фазе ниобийсодержащего расплава. Следует отметить, что выбор катионов K^+, Na^+ дает не только прямое соответствие объекта расчета и эксперимента, но и позволя-

Т а б л и ц а 1

Величины энтальпий образования металлокомплексов $\{M^{m+}[\text{NbF}_7]^{(m-2)+}\}$ ($\Delta H_{\text{обр}}$) взаимодействий $M^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ (R — равновесные межатоомные расстояния для моно- (m), би- (b) и три- (t) координации катионов относительно аниона)

Металлокомплекс	M^{m+}	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	R , Å		
			Nb–F ₍₁₎	Nb–F ₍₆₎	F ₍₆₎ – M^{m+}
NbF_7^{2-}	—	65.030	1.97	2.00	—
$\{M^{m+}[\text{NbF}_7]^{(m-2)+}\}$	K^+	m	71.223	1.96	2.06
		b	73.770	1.96	2.06
		t	75.490	1.96	2.05
	Na^+	m	71.800	1.96	2.09
		b	74.558	1.96	2.09
		t	76.739	1.95	2.07
	Li^+	m	73.013	1.95	2.12
		b	76.237	1.95	2.10
		t	78.899	1.95	2.08
	Ca^{2+}	m	73.020	1.90	2.08
		b	76.232	1.89	2.13
		t	78.382	1.90	2.16
Mg^{2+}	m	74.967	1.89	2.17	1.73
	b	77.072	1.89	2.19	1.76
	t	79.426	1.89	2.21	1.89

ет моделировать влияние катионов фонового электролита. Остальные катионы были взяты нами для проведения сравнительной оценки возмущающего воздействия катионного состава расплава на механизм катион-анионного взаимодействия.

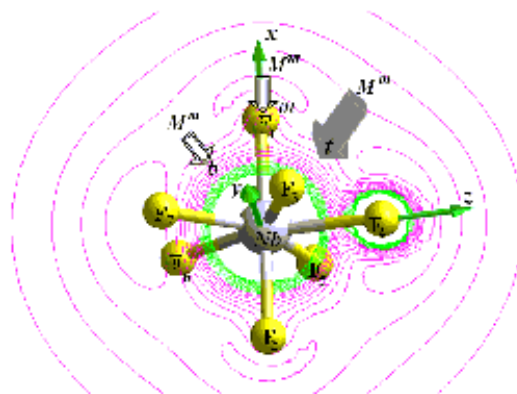


Рис. 2. Распределение МЭСП в анионе NbF_7^{2-} .

При анализе причин, вызывающих поляризацию аниона, важное значение имеет определение направлений взаимодействия аниона с катионами металлов. Анализ распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) и построенных энергетических профилей дна долин потенциальных поверхностей энергий (ППЭ) взаимодействий $M^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ показал (рис. 2, 3), что преимущественным направлением взаимодействия катионов с анионом можно считать биссектрису торсионного угла (тридентатное (t) положение катионов M^{m+} с координатами (1.5, 1.5, 1.5), рис. 2). Кроме того, существуют минимумы энергии, соответствующие взаимодействию катионов с анионом по биссектрисе любого из валентных плоских углов $\angle \text{FNbF}$ (бидентатное (b) положение катионов M^{m+} с координатами (1.5, 0, 1.5), рис. 2), а также — на продолжении любой из связей Nb–F (монодентатное (m) положение катионов M^{m+} с координатами (2.5, 0, 0), рис. 2). При этом энергия взаимодействий $M^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ естественно растет в ряду $M^{m+} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$.

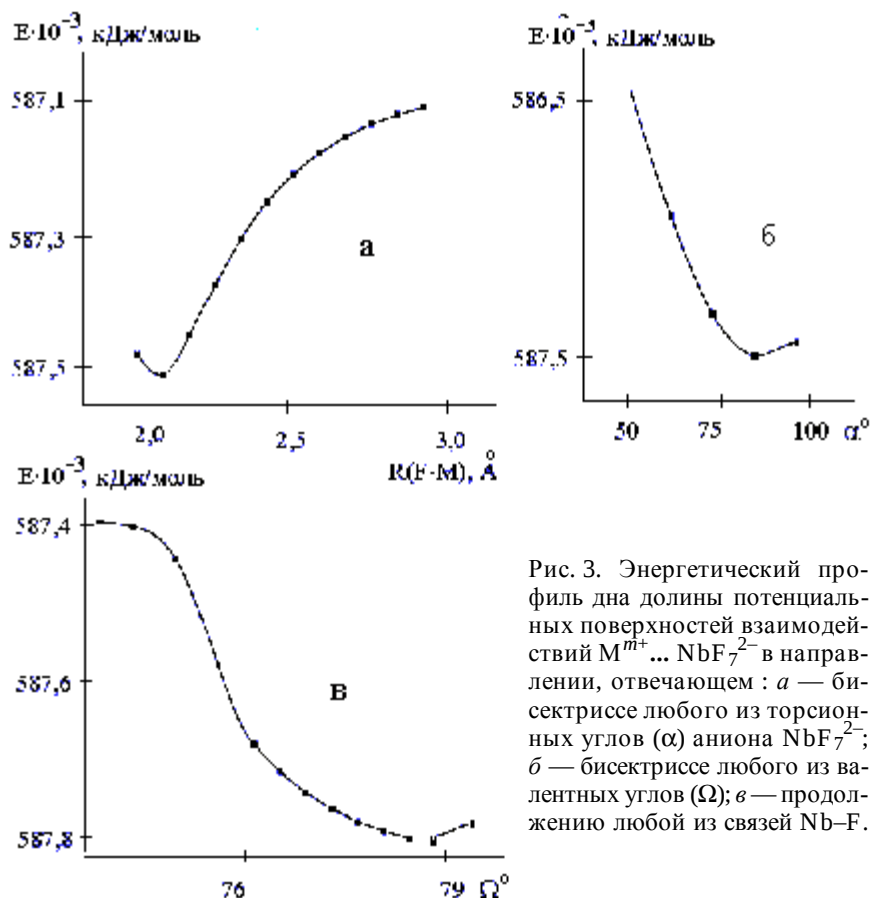


Рис. 3. Энергетический профиль дна долины потенциальных поверхностей взаимодействий $M^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ в направлении, отвечающем: а — бисектрисе любого из торсионных углов (α) аниона NbF_7^{2-} ; б — бисектрисе любого из валентных углов (Ω); в — продолжению любой из связей Nb–F.

На рис. 3 изображены энергетические профили дна долины ППЭ взаимодействий $M^{m+} \dots NbF_7^{2-}$, а в табл. 1 приведены энергетические характеристики этих взаимодействий. Вероятность спонтанного перехода из потенциальной ямы вблизи одного минимума в потенциальную яму вблизи другого минимума для низших колебательных состояний очень мала (минимумы на ППЭ разделены высокими барьерами (от 200 кДж/моль, табл. 1), что свидетельствует не только о достаточной жесткости связей в образовавшихся вследствие катион-анионных взаимодействий вероятных металлокомплексах, но и определяет возможность раздельного существования их структурных изомеров.

Рассчитанные значения порядков связей B_{ij} для металлокомплексов $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ (табл. 2) показывают, что в результате катион-анионного взаимодействия энергии связей свободного и координированного фторониобата изменяются таким образом: энергия связи атома

ниобия с максимально отдаленным от катиона атомом фтора (например, связь Nb–F₍₁₎, см. рис. 1) незначительно увеличивается, а энергия связи атома ниобия с примыкающим к катиону атомом фтора (например, связь Nb–F₍₆₎, см. рис. 1) — мягко ослабевает (табл. 2). Обнаруженный эффект закономерно усиливается в ряду: $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.

Сравнительный анализ рядовых характеристик на атомах по Левдину (табл. 3) показывает, что указанное выше изменение энергий связей Nb–F при приближении катиона M^{m+} к аниону NbF_7^{2-} сопровождается не только перераспределением заряда с анионных атомов фтора на катион, но и с центрального атома аниона (атома ниобия), а степень такого перераспределения усиливается с увеличением удельного заряда катиона, причем эта тенденция для катионов фонового электролита (K^+ и Na^+),

естественно, выражена не столь заметно. Особенно следует подчеркнуть, что катионы более силь-

Т а б л и ц а 2

Величины порядков связей B_{ij} для металлокомплексов $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ (выборочные данные)

Металло-комплекс	min	Nb–F ₍₁₎	Nb–F ₍₆₎	M–F ₍₆₎
NbF_7^{2-}	0	0.654	0.654	—
$\{K^+[NbF_7]^{2-}\}^-$	<i>m</i>	0.665	0.372	0.057
	<i>b</i>	0.670	0.450	0.064
	<i>t</i>	0.725	0.497	0.072
	<i>m</i>	0.717	0.208	0.208
$\{Li^+[NbF_7]^{2-}\}^-$	<i>b</i>	0.700	0.231	0.203
	<i>t</i>	0.736	0.353	0.221
	<i>m</i>	0.801	0.218	0.232
	<i>b</i>	0.815	0.222	0.235
$\{Mg^{2+}[NbF_7]^{2-}\}$	<i>t</i>	0.821	0.258	0.247

Т а б л и ц а 3

Зарядовые характеристики (Q , ат.ед.) на атомах металлокомплексов $\{M^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ при t -координации катиона к аниону для равновесных состояний металлокомплексов

Комплекс	Nb	F ₍₄₎₋₍₆₎	F _{(1)-(3),(7)}	M ^{m+}
NbF ₇ ²⁻	1.072	-0.433	-0.450	—
{K ⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁻	1.072	-0.490	-0.380	0.894
{Na ⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁻	1.100	-0.480	-0.360	0.797
{Li ⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁻	1.153	-0.460	-0.343	0.637
{Ca ²⁺ [NbF ₇] ²⁻ }	1.192	-0.561	-0.298	1.718
{Mg ²⁺ [NbF ₇] ²⁻ }	1.183	-0.528	-0.279	1.508

ного поляризующего действия, по сравнению с катионами K⁺ и Na⁺, при взаимодействии с анионом ярко стимулируют проявление донорных свойств центрального атома Nb аниона NbF₇²⁻ (большее, чем у атомов фтора), тем самым превращая его в вероятный центр “электронной атаки” наряду с катионами в последующих реакциях электровосстановления электрохимически активных частиц.

На рис. 4 изображены карты перераспределения электронной плотности для катион-анионных взаимодействий M^{m+}...NbF₇²⁻. Карты изображены в плоскости, проходящей через атом Nb и катион M^{m+}; каждая молекулярная орбиталь (МО) представлена в виде линии. Как видно из рис. 4, интенсивность линий увеличивается в ряду Li⁺>Ca²⁺>Mg²⁺, указывая на особенности поляризующего влияния различного

катионного состава расплава на перераспределение заряда в анионе NbF₇²⁻.

Сравнительное рассмотрение заселенностей орбиталей исследуемых взаимодействий позволяет установить (табл. 4), что преимущественный перенос заряда в результате катион-анионного взаимодействия осуществляется главным образом на s -орбиталях катиона, входящих в состав нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО). Из табл. 4 можно заключить, что, например, для тридентатного взаимодействия (см. рис. 2) по мере приближения катиона происходит миграция электронной плотности с $4d$ -, $4d$ -, $4d_{xy}$ -орбиталей центрального атома и $2p$ -орбиталей атомов фтора на орбитали катиона. Естественно, что отток электронной плотности с аниона больше в случае взаимодействия аниона с катионом Mg²⁺, чем с катионом Ca²⁺ или Li⁺ (табл. 4). Следует отметить, что ввиду малости поляризующего действия на анион катионов фонового электролита, по сравнению с катионами Li⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺, анализ перераспределения электронной плотности в анионе под влиянием катионов K⁺ и Na⁺ нами не приводится.

Детализация особенностей влияния катионов на изменение геометрического и электронного строения аниона NbF₇²⁻, полученная на основе квантово-химических расчетов энергетических, зарядовых и геометрических параметров исследуемых взаимодействий, дает возможность установить специфичность деформацион-

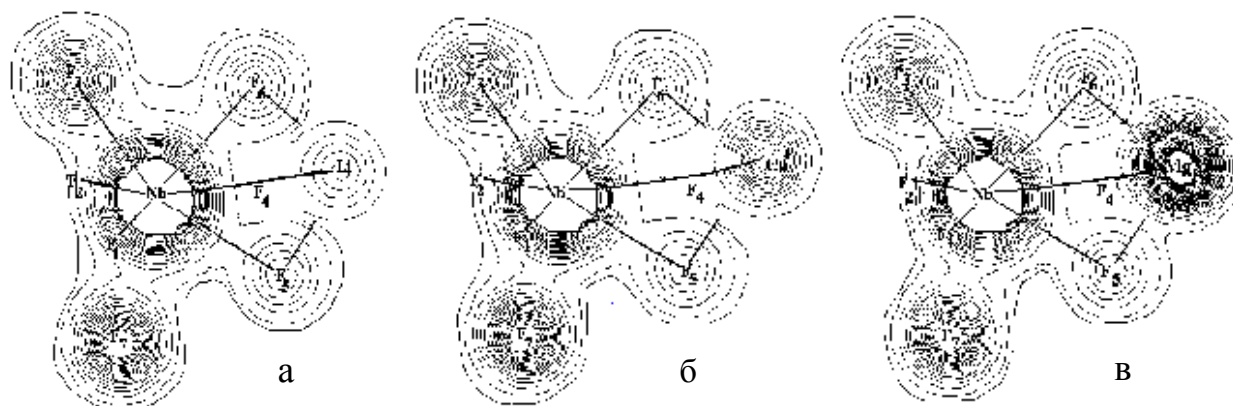


Рис. 4. Карты распределения электронной плотности для катион-анионных взаимодействий M^{m+}...NbF₇²⁻ в плоскости, проходящей через атом Nb и катион M^{m+}: а — M^{m+}=Li⁺; б — M^{m+}=Ca²⁺; в — M^{m+}=Mg²⁺.

Т а б л и ц а 4

Величины заселенностей АО металлокомплексов расплавов (выборочные данные)

Вид комплекса		NbF ₇ ²⁻	{M ^{m+} [NbF ₇] ²⁻ } ^{(m-2)+}		
Атом	Орбиталь		Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Nb	4d _{x²-y²}	0.303	0.285	0.269	0.226
	4d _{z²}	0.324	0.271	0.269	0.260
	4d _{xy}	0.321	0.246	0.245	0.227
	4d _{xz}	0.179	0.301	0.245	0.213
	4d _{yz}	0.178	0.256	0.296	0.325
F ₍₁₎	2p _y	1.357	1.333	1.324	1.337
	2p _z	1.277	1.268	1.320	1.357
F ₍₂₎	2p _x	1.358	1.350	1.346	1.328
	2p _y	1.337	1.356	1.357	1.287
F ₍₃₎	2p _x	1.391	1.382	1.372	1.304
	2p _y	1.247	1.249	1.272	1.345
F ₍₄₎	2p _x	1.265	1.276	1.307	1.265
	2p _y	1.371	1.379	1.365	1.352
F ₍₅₎	2p _y	1.286	1.301	1.366	1.323
	2p _z	1.336	1.381	1.373	1.265
F ₍₆₎	2p _y	1.302	1.370	1.378	1.318
	2p _z	1.336	1.342	1.361	1.270
F ₍₇₎	2p _x	1.251	1.365	1.372	1.306
	2p _y	1.386	1.317	1.338	1.342

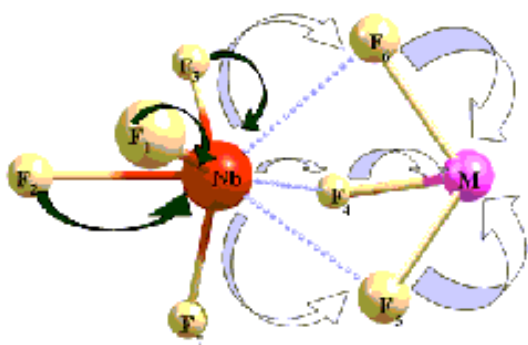


Рис. 5. Концептуальная схема перераспределения электронной плотности в анионе NbF₇²⁻ под воздействием катиона M^{m+}.

ной поляризации аниона NbF₇²⁻ под воздействием катионов. Сущность этой поляризации во многом аналогична механизму трансвлия-

ния в комплексах переходных металлов [19], объясняемому на основании учета взаимозависимости между донорно-акцепторными свойствами, возникающими между комплексообразователем (в нашем случае — анионом) и лигандами (катионом металла M^{m+}). То есть возникновение электроноакцепторного эффекта на катионе M^{m+} в процессе его взаимодействия с анионом NbF₇²⁻ позволяет реализоваться наведенному донорно-акцепторному эффекту, затрагивающему транс-атом Nb и атомы фтора, электронная плотность с которых перераспределяется по всей частице (рис. 5).

Наличие у катиона способных к акцептированию s-орбиталей позволяет создать на отдаленных от катиона атомах фтора “эффективный” положительный заряд (рис. 5, табл. 3). Одновременно с этим под влиянием катиона M^{m+} усиливаются донорные свойства центрального атома (Nb) аниона за счет наличия у атома Nb d-орбиталей, которые принимают на себя главную “нагрузку”, превращая его, наряду с катионом, в вероятный центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления металлокомплексных частиц.

ВЫВОДЫ. На основании проведенных квантово-химических расчетов можно заключить, что влияние катионов металла на внутримолекулярную поляризацию фторониобата проявляется в инициировании перераспределения электронной плотности по донорно-акцепторному механизму, создавая 2 основных центра “электронной атаки” в последующих реакциях восстановления — центральный атом (Nb), а также катион (рис. 5). Этим объясняется высказанное в работе [1] предположение о том, что процесс электровосстановления анионов в расплавах солей можно отнести к металлокомплексному катализу.

РЕЗЮМЕ. На основі аналізу результатів проведення ab initio квантово-хімічних розрахунків вивчено механізм катіон-аніонної взаємодії в об'ємній фазі ніобієвмісних розплавів. Виявлено специфічність катіон-аніонних взаємодій аніона NbF₇²⁻ з катіонами розплаву, яка доводить, що зовнішньосферна катіонізація аніона NbF₇²⁻ додатково стимулює прояв донорних властивостей центрального атома аніона (атома Nb), а головне “навантаження” в цьому процесі приймають на себе d-орбіталі атома Nb, перетворюючи його поряд з катіонами у вірогідний центр “електронної атаки” в подальших реакціях електро-

відновлення. Встановлено утворення стійких металокомплексів вигляду $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$.

SUMMARY. On the basis of the analysis results of the ab initio quantum chemical calculations of the mechanism cation-anionic co-operation is studied in the by volume phase of the niobium-containing melts. Found out specificity of the cation-anionic co-operations of the anion NbF_7^{2-} with cations of the melts, which proves that out-sphere cationization of the anion NbF_7^{2-} stimulates additionally by realization of the donor-type properties by central atom of anion (atom of Nb), and the main “loading” in this process is assumed by the *d*-orbitals of the atom Nb, converting him along with cations, in a probability center “electronic attack” in the further reactions of electroreduction. Formation of steady is set metallo-complexes kind $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов С.А., Морачевский А.Г., Стангрит П.Т. // Электрохимия. -1982. -**18**, № 11. -С. 1522—1526.
2. Кузнецов С.А., Глаголевская А.И., Гриневич В.В., Стангрит П.Т. // Электрохимия. -1992. -**28**, № 9. -С. 1344—1351.
3. Soloviev V.V., Chernenko L.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // Z. Naturforsch. -2010. -№ 65a. -P. 245—250.
4. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A., Kremenetskaya O.V. et al. // Ibid. -2010. -№ 65a. -P. 1020—1026.

5. Шаповал В.И. // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.
6. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 5. -С. 494—497.
7. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В. // Там же. -1984. -**50**, № 10. -С. 1066—1071.
8. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В., Шевчук В.Г. // Там же. -1984. -**50**, № 11. -С. 1184—1188.
9. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Абрамов А.Ю. // Там же. -1990. -**56**, № 11. -С. 1123—1129.
10. Соловьев В.В., Циклаури О.Г., Шаповал В.И., Давиденко Л.П. // Там же. -1992. -**58**, № 1. -С. 7—12.
11. Соловьев В.В., Черненко Л.О. // Там же. -2005. -**71**, № 4. -С. 91—95.
12. Соловьев В.В., Черненко Л.О. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип.401. -С. 146—148.
13. Соловьев В.В., Бут Е.Ф. // Вісн. націон. техн. ун-ту “ХПІ”. -2008. -Вип. 304. -С. 135—139.
14. Volkov S.V., Novoselova I.A., Solovjov V.V., Chernenko L.A. // Book of abstr. list and exhibitions. Europeans Conf. on combinatorial catalysis research and high-throughput technologies. -2009. -P. 3.
15. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Кушков Х.Б. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 9. -С. 917—921.
16. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -№ 14. -P. 1347.
18. <http://www.chemcraftprog.com/2011/Zhurko.htm>
19. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. -Л.: Химия, 1971.

Полтавський національний технічний університет
ім. Юрія Кондратюка

Поступила 25.11.2011

УДК 621.794.42:546.56

В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, В.В.Даценко, М.А.Добряня

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ ЦИНКОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены механизм и кинетика цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Рассчитаны основные кинетические параметры цементации. Установлены оптимальные параметры процесса, позволяющие интенсифицировать цементацию и провести более полное извлечение меди из раствора.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время одной из острых экологических проблем является нарастающее количество отработанных гальванических растворов и невостребованных гальвани-

ческих шламов, содержащих соединения металлов. При травлении изделий из медных сплавов в травильном растворе накапливаются соли металлов, входящих в состав оксидной пленки, об-

© В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, В.В.Даценко, М.А.Добряня, 2012

разующейся при нагреве в процессах горячей обработки и отжига. При травлении латуни это в основном соли меди и цинка. На практике отработанные травильные растворы сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей среды.

Из литературных источников известно, что при регенерации сульфатных медно-цинковых растворов большое значение приобретают методы контактного вытеснения (цементации), которые наиболее эффективны при обработке концентрированных растворов [1—7]. Регенерация цементацией — наиболее простой по технологии процесс, протекающий с высокой скоростью, простой в исполнении, не требующий сложного технологического оборудования. Однако при кажущейся простоте процессы цементации являются чрезвычайно сложными, в связи с чем в литературе нет их адекватного научного описания. Опубликованные кинетические модели однофакторны и позволяют описывать реальные многомерные процессы цементации лишь приблизительно. Изложенные в работах [8—15] теоретические положения касаются случаев “простого” цементационного процесса, а данные по многокомпонентным системам ограничены, механизм их недостаточно изучен.

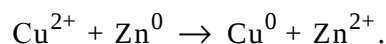
Цель работы — установление физико-химических закономерностей процесса восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Задачи — определение кинетических характеристик процесса цементации меди цинковой пылью из сульфатных медно-цин-

ковых растворов и выяснение механизма процесса в зависимости от условий протекания.

Контактное вытеснение меди цинковой пылью проводили в 20 мл модельных растворов при постоянной температуре и перемешивании со скоростью 250—280 об/мин. Концентрации ионов меди и цинка в модельных растворах равнялись, моль/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.82$. Определяли концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка — 213.9 нм, для меди — 324.8 нм; щель — 0.1 нм; $J = 10$ мА.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Скорость контактного вытеснения меди цинком. Для меди был выбран цинк, ионы которого присутствовали в растворе. Цинк является электроотрицательным металлом со стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $E^0 = -0.763$ В [16], таким образом, он проявляет высокие восстановительные свойства.

Общая концентрация добавляемого в раствор металла-цементатора — цинка — рассчитывалась согласно уравнению:



Учитывая, что цементация является гетерогенным процессом, протекающим на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, а интенсификация осаждения меди зависит от развитости поверхности металла-цементатора, при определении оптимального соотношения количеств добавляемого цинка на стадии цементации были выбраны два вида цинковой пыли: с диаметром частиц (d) 0.063—0.2 мм и 0.25—0.5 мм. Результаты предварительного эксперимента представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, более полное вытеснение меди из раствора наблюдается при следующих условиях:

— использовании цинка с $d_{\text{Zn}} = 0.25\text{--}0.5$ мм при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.08$ (по сравнению со стехиометрическим количеством) в течение 1—2 ч;

— использовании цинка с $d_{\text{Zn}} = 0.063\text{--}0.2$ мм при $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.36$ в течение 15 мин.

Представленные данные показали, что применение дисперс-

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики процесса цементации меди в зависимости от размера частиц металла-цементатора — цинка

$d_{\text{Zn}} = 0.063\text{--}0.2$ мм * ($\tau = 15$ мин)			$d_{\text{Zn}} = 0.25\text{--}0.5$ мм ** ($\tau = 1\text{--}2$ ч)		
Соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0$	$C_{\text{Cu}^{2+}}^{***}$	$C_{\text{Zn}^{2+}}^{***}$	Соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0$	$C_{\text{Cu}^{2+}}^{***}$	$C_{\text{Zn}^{2+}}^{***}$
1:1.34	$3.4 \cdot 10^{-5}$	1.47	1:1.07	0.016	2.03
1:1.36	$7.5 \cdot 10^{-6}$	1.47	1:1.08	$9.3 \cdot 10^{-5}$	2.32
1:1.36	$6.1 \cdot 10^{-7}$	1.47	1:1.09	$1.4 \cdot 10^{-4}$	2.03

* Цементация модельного раствора с концентрацией ионов, моль/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$, $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.82$; ** $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.67$, $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 1.58$; *** концентрации ионов металлов в фильтрате после цементации, моль/л.

ного металла-цементатора увеличивает его расход, однако значительно сокращает время цементации. Это имеет немаловажное значение при проведении технологического процесса цементации. Для определения кинетических параметров контактного вытеснения меди из сульфатных медно-цинковых растворов выбран порошкообразный цинк с диаметром частиц 0.063—0.2 мм и соотношением $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.36$.

Важным параметром контактного вытеснения металлов с позиций формальной кинетики является скорость процесса, которая определяется изменением концентрации основного вещества в растворе. На рис. 1 показано уменьшение концентрации ионов меди Cu^{2+} в растворе во времени при разных температурах. Кинетические кривые практически сходятся в точке $\tau = 300$ с, когда концентрация ионов меди Cu^{2+} в растворе становится минимальной, что свидетельствует о высокой скорости цементации и полноте извлечения меди.

Механизм контактного вытеснения меди цинком. Как видно из рис. 1, концентрация ионов меди на кривой 2 уменьшается с течением времени быстрее, чем на кривой 3, что свидетельствует о более высокой скорости цементации меди при температуре 298 К, чем при 303 К при одинаковом стехиометрическом количестве цинка. Это можно объяснить протеканием параллельных реакций: восстановления ионов водорода и растворенного кислорода, на которые дополнительно расходуется цинк, что приводит к замедлению основного процесса восстановления

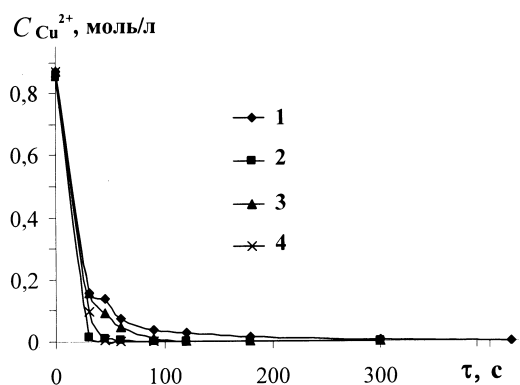


Рис. 1. Изменение концентрации ионов меди в растворе во времени при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303; 4 — 308 К.

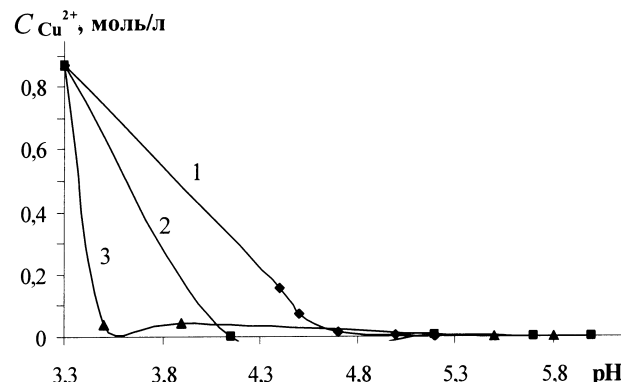


Рис. 2. Зависимости $C_{\text{Cu}^{2+}}$ — pH при цементации меди цинком с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303 К.

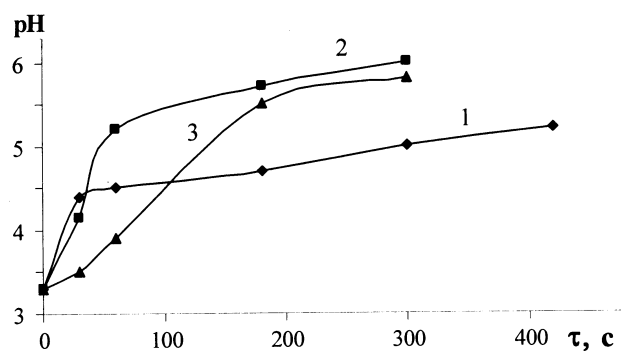


Рис. 3. Изменение pH сульфатных медно-цинковых растворов во времени с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303 К.

меди цинком. Доказательством существования побочных реакций служат зависимости $C_{\text{Cu}^{2+}}$ — pH (рис. 2) и pH — τ (рис. 3). Обобщение экспериментальных данных рис. 2 и 3 показывает, что по мере цементации pH растворов смещается в нейтральную область. Увеличение pH с 3.3 до 6 связано с выделением водорода на цинке и восстановлением цинком растворенного кислорода. При этом пузырьками газов частично блокируются катодные участки цементационных элементов.

Изменение концентрации ионов цинка в растворе в процессе цементации приведено на рис. 4. Она возрастает в начальный момент, а затем стабилизируется, что связано с уменьшением активности металла-цементатора. Подобное явление описано в работе [17].

В процессе контактного вытеснения меди

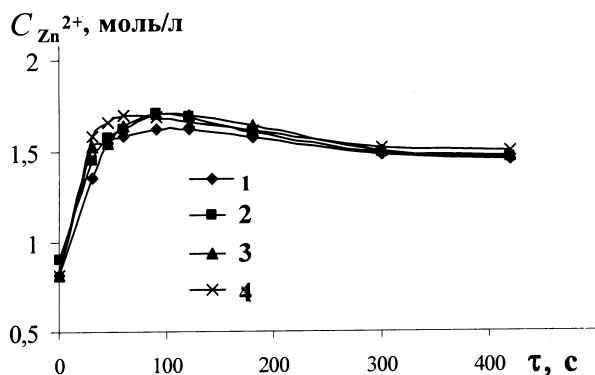
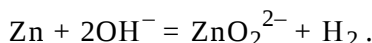
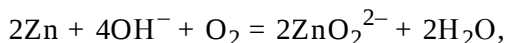
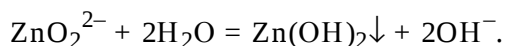


Рис. 4. Изменение концентрации ионов цинка во времени при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.82$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303; 4 — 308 К.

порошком цинка могут образовываться так называемые белые осадки, покрывающие тонкой пленкой поверхность осадителя и нарушающие контакт раствора с ним. В этом случае в растворе протекают следующие реакции с образованием цинкат-ионов:

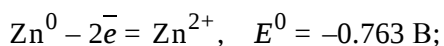


Цинкат-ион гидролизуетсся с образованием нерастворимого в воде белого осадка — гидроксида цинка:

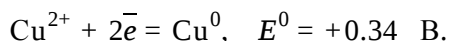


Благоприятными условиями для протекания гидролиза ионов цинка и образования его гидроксида является отсутствие в растворе достаточного количества свободной серной кислоты [18, 19]. В рассматриваемом случае можно предположить образование гидросоли цинка $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$.

Таким образом, механизм восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов можно представить следующей совокупностью реакций. Цинк окисляется на микроанодных участках поверхности цинкового порошка [16]:



ионы меди восстанавливаются на микрокатодных его участках:

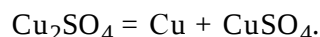


Разность величины стандартных потенциалов этих процессов $\Delta E^0 = 1.1026$ В относительно велика, поэтому термодинамически возможно полное осаждение меди цинком из сульфатных растворов.

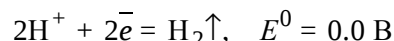
Однако в состоянии кинетического равновесия возможны параллельные реакции [20]:



Скорость и предел растворения меди определяются установившимся равновесным потенциалом. Ионы Cu^+ в сульфатных растворах неустойчивы и самопроизвольно переходят в ионы Cu^{2+} с образованием медного порошка согласно реакции диспропорционирования:



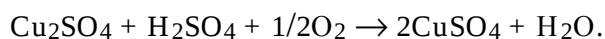
Одновременно с процессом восстановления ионов меди на катодных участках цинка наблюдаются побочные процессы — восстановление ионов водорода [16]:



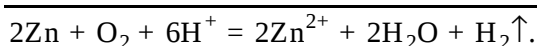
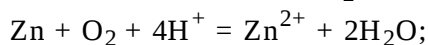
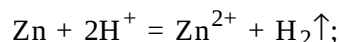
и восстановление растворенного кислорода [16]:



В работах [19, 20] отмечено, что окисление ионов Cu^+ в кислых растворах происходит преимущественно растворенным кислородом:



Процесс окисления цинка при цементации меди в сульфатных растворах можно представить следующими реакциями:



Механизм контактного вытеснения меди цинком показан на рис. 5. Сложный механизм цементации меди цинком является подтверждением тому, что для повышения эффективности процесса необходима развитая катодная поверхность, способствующая удалению пузырьков газов, мешающих соприкосновению цинка с медьсодержащим раствором, а цементирующий металл — цинк — должен находиться в незначительном избытке. Образование малораствори-

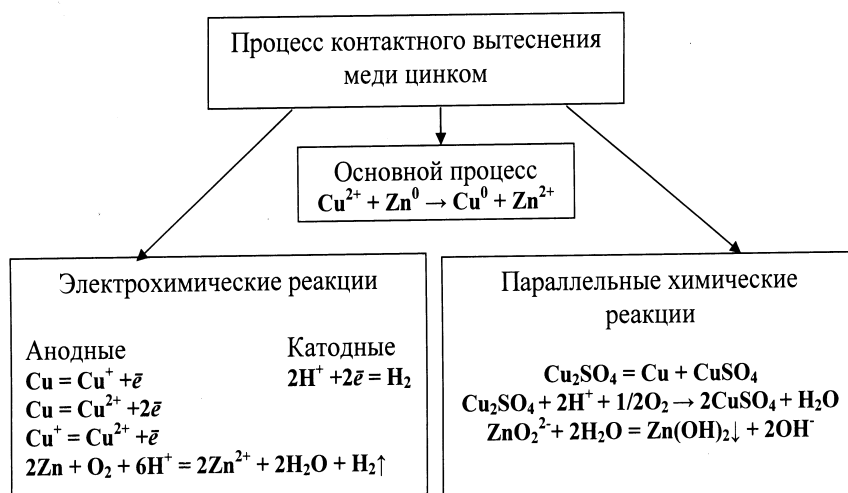


Рис. 5. Механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов.

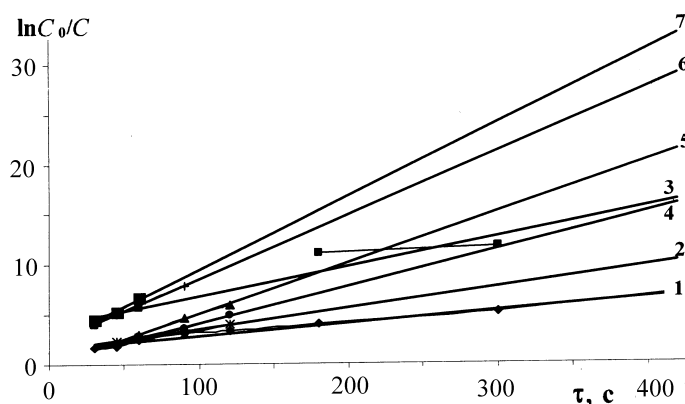


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов меди в растворе ($\ln C_0/C$) от времени (τ) при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 296; 3 — 298; 4 — 300; 5 — 303; 6 — 306; 7 — 308 К.

мых соединений на поверхности цинка, а также протекание параллельных катодных процессов ведут к дополнительным затратам активного металла. Уменьшение воздействия этих факторов достигается использованием цинка с хорошо развитой поверхностью ($d = 0.063\text{—}0.2$ мм) при незначительном его избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

Порядок процесса контактного вытеснения меди цинком. В работах [9—13, 18—20] подтверждается первый порядок процесса цементации. Порядок контактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов определен графичес-

ким методом. Получены линейные зависимости $\ln C_0/C\text{—}t$ во всем исследованном временном интервале (рис. 6), характерные для реакций первого порядка.

Лимитирующие стадии контактного вытеснения меди цинком. Изменение скорости реакции определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса [21]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где эмпирический коэффициент A практически не зависит от температуры.

Константы скорости цементации меди из медно-цинковых растворов цинком (табл. 2), вычисленные по тангенсу угла наклона графических зависимостей ($\ln C_0/C\text{—}\tau$) (рис. 6), использовали для графического определения эффективной энергии активации.

Процесс цементации металлов определяется двумя последовательными процессами — диффузией реагирующего вещества к поверхности раздела и собственно химической реакцией. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых основные — температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с раз-

Т а б л и ц а 2

Константы скорости цементации меди цинком из сульфатных растворов в зависимости от температуры

k	$-\ln k$	$T, \text{ K}$	$1/T, \text{ K}^{-1}$
0.0125	4.382	293	0.003410
0.0297	3.891	296	0.003385
0.0292	3.534	298	0.003356
0.0367	3.3273	300	0.003340
0.0505	2.986	303	0.003300
0.0633	2.778	306	0.003267
0.0703	2.655	308	0.003247

личной температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. В этом случае на зависимостях ($\ln k - 1/T$) можно выделить участки с разными наклонами. При цементации меди цинком наблюдаются (рис. 7) два прямолинейных участка зависимостей ($\ln k - 1/T$), что свидетельствует о смене природы лимитирующей стадии процесса при повышении температуры. До температуры 303 К лимитирующей стадией является кинетическая, при $T \geq 303$ К процесс переходит в область смешанного диффузионно-кинетического контроля.

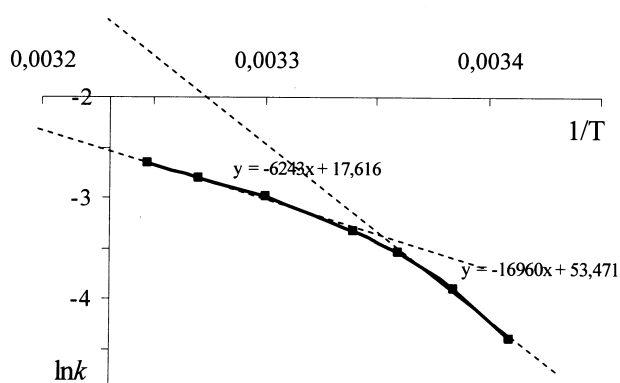


Рис. 7. Зависимость $\ln k - 1/T$ в кинетической и диффузионной области при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$ моль/л.

Согласно графической зависимости (рис. 7) величину энергии активации для диффузионно-кинетической и кинетической областей ($E_{a_{\text{диф}}}$ и $E_{a_{\text{кин}}}$) можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{a_{\text{диф}}} &= -(\text{tg} \alpha \cdot 8.31) = 6243 \cdot 8.31 = \\ &= 51879.33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 51.879 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}; \\ E_{a_{\text{кин}}} &= -(\text{tg} \beta \cdot 8.31) = 16960 \cdot 8.31 = \\ &= 140937.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 140.937 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Соотношение скоростей диффузии и химической реакции определяет контролирование процесса в целом. Протекание реакции в той или другой области основано на различной температурной зависимости скоростей диффузии и собственно реакции. В обоих случаях зависимость изменения скорости от температуры определяется общим уравнением Аррениуса. Скорости диффузии ($v_{\text{диф}}$) и химической реакции ($v_{x,p}$), если это реакция первого порядка, определяются следую-

щими уравнениями [22]:

$$v_{\text{диф}} + k_{\text{диф}}(C^V - C^П), \quad v_{x,p} = k_{\text{кин}} \cdot C^П,$$

где $k_{\text{диф}}$ — константа скорости диффузии; $k_{\text{кин}}$ — константа скорости реакции; C^V — концентрация вещества в объеме раствора; $C^П$ — концентрация вещества на поверхности твердой фазы.

Константы скорости диффузии и химической реакции рассчитаны по уравнению Аррениуса с предварительным определением величин коэффициента A графически по рис. 7.

Для диффузионно-кинетической области:

$$k_{\text{диф}} = 0.083 e^{-51.879/RT}, \quad k_{\text{ср.диф}} = 0.0813 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Для кинетической области:

$$k_{\text{кин}} = 0.67 e^{-140.937/RT}, \quad k_{\text{ср.кин}} = 0.6335 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Константа скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов связана с истинной константой химической реакции на поверхности и константой скорости диффузии соотношением [22]:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{диф}}} + \frac{1}{k_{\text{кинет}}}.$$

Для рассматриваемого процесса контактного вытеснения меди из сульфатных растворов $k = 0.072$ моль/л·с.

Скорость процесса контактного вытеснения металлов зависит от концентрации ионов в объеме раствора и на поверхности раздела фаз и определяется уравнением [22]:

$$C^П = \frac{k_{\text{диф}}}{k_{\text{кин}}} \cdot C^V = 0.128 C^V,$$

исходя из которого можно рассчитать концентрацию вещества на поверхности раздела фаз. C^V превосходит концентрацию ионов меди на поверхности, что свидетельствует о существенной роли диффузии в процессе цементации. Общая скорость процесса определяется доставкой ионов менее активного металла к поверхности цинка.

Общая скорость контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов может быть представлена уравнением:

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^V + 0.072 C_{\text{Cu}^{2+}}^V.$$

Равновесие процесса контактного вытеснения меди цинком. Теоретически процесс цемен-

тации меди цинком протекает до некоторой предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой потенциал меди снижается до величины цинкового электрода, то есть до состояния равновесия системы. Концентрация ионов меди и цинка в растворе в состоянии равновесия может быть рассчитана по формуле Нернста [23]:

$$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Me}^{2+}},$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал; $C_{\text{Me}^{2+}}$ — равновесная концентрация ионов меди или цинка; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; z — число электронов, участвующих в реакции.

Если в состоянии равновесия системы $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, то $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$.

Решение данного уравнения для 25 °С дает следующее выражение:

$$-0.763 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

или

$$\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = 10^{-37.3898} = 4.08 \cdot 10^{-38}.$$

В состоянии равновесия концентрация ионов меди в растворе равна $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.08 \cdot 10^{-38} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}}$. Таким образом, контактное вытеснение меди цинком из сульфатных растворов идет до конца.

На основе расчета константы равновесия процесса контактного вытеснения меди по уравнению $K = C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ определена величина изменения изобарно-изотермического потенциала процесса:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2.3RT}$$

или $\Delta G = -2.3RT \lg K$, Дж/моль.

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Наибольшее смещение равновесия в направлении контактного выделения меди зарегистрировано при увеличении температуры с 293 до 298 К. Поэтому на практике рекомендовано поддерживать температуру 298 К, что позволит более полно извлечь медь из сульфатного раствора.

ВЫВОДЫ. Определен механизм контактно-

Т а б л и ц а 3

Константа равновесия и изменение изобарно-изотермического потенциала контактного вытеснения меди цинком в зависимости от температуры

T , К	K	$-\Delta G$, кДж/моль
293	270.916	13.624
298	861.047	19.624
303	866.065	19.971
308	876.820	20.337

го вытеснения меди цинком из сульфатных растворов, включающий основную и параллельные реакции: восстановление ионов водорода и растворенного кислорода, образование цинкат-ионов, тормозящих основной процесс. Найдено, что повышение эффективности цементации меди из сульфатных растворов достигается при использовании в качестве цементатора цинковой пыли с диаметром частиц 0.063—0.2 мм и соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.36$. Доказан первый порядок процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов.

Установлено изменение природы лимитирующей стадии цементации меди цинком с повышением температуры. Показан переход из кинетической в диффузионно-кинетическую область контроля процесса. Рассчитана константа скорости процесса контактного вытеснения и выведено уравнение общей скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Показано, что при вытеснении меди цинком из сульфатных растворов целесообразно поддержание температуры, равной 298 К.

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм і кінетику цементації міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розраховано основні кінетичні параметри цементації. Встановлено оптимальні параметри процесу, що дозволяють інтенсифікувати цементацію і провести повніше витягання міді з розчину.

SUMMARY. The mechanism and kinetics of cementation of copper by zinc from sulfate copper-zinc solutions were studied. The main kinetic parameters of cementation were calculated. The optimal parameters of process which allow intensifying the cementation and carrying out the more complete copper removal from solution were determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.Д. Методы физико-химической очистки воды. Очистка природных и сточных вод: Обзорная информация. -М.: ВИТИЦ, 1985. -Вып. 18. -С. 112.
2. Наумов В.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. -2009. -№ 3. -С. 36—40.
3. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М. // Там же. -2009. -№ 1. -С. 40—48.
4. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. -М.: Metallurgy, 1974. -С. 271.
5. Ильин В.И. // Известия вузов. Цвет. металлургия. -2002. -№ 6. -С. 4—7.
6. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / Под ред. Дж.К.Кушни. Пер с англ. -М.: Metallurgy, 1987.
7. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. -Киев: Техника, 1989. -С. 199.
8. Запольский А.Н. Очистка сточных вод гальванических покрытий. -Киев: Техника, 1975. -С. 290.
9. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. -М.: Metallurgy, 1981. -С. 116.
10. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. -М.: Metallurgy, 1975. -С. 504.
11. Рашиевская И.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Пенза, 2006.
12. Мамяченков С.В. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Екатеринбург, 2008.
13. Задиранов А.Н. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Москва, 2004.
14. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Пятая международ. науч. конф. студентов, магистратов и аспирантов "Современные проблемы экологии и геотехнологии". -Житомир, Житомир. гос. техн. ун-т, 2008. -С. 18—19.
15. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Вестн. Международ. академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). -2008. -13, № 2. -С. 20—25.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухомина. -Л.: Химия, 1981.
17. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Пер. с англ. С.А.Маслова. -М.: Metallurgy, 1985.
18. Епископоян М.Л., Каковский И.А. // Цвет. металлы. -1965. -38, № 10. -С. 15—19.
19. Епископоян М.Л., Каковский И.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1966. -9, № 1. -С. 34—40.
20. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень. -М.: МГГУ, 2005. -№ 5. -С. 302—311.
21. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А.Ершова. -М.: Высш. шк., 2002.
22. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Химия, 1974.
23. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1964. -Т. III.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 28.09.2011

УДК 628.543:541.128:3.183

С.С.Ставицкая

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Обобщены результаты исследований, посвященных выяснению возможности применения каталитического действия исходных и модифицированных разными способами активных углей для удаления из водных растворов, природных и сточных вод различных органических (фенолов, красителей, пестицидов и др.) и неорганических (H_2S) загрязнений методом их окислительно-деструктивной очистки. Найдено, что каталитическая деструкция значительно интенсифицируется в присутствии как обычных активных углей, так и, особенно, углей со специально введенными каталитическими добавками, а на степень деструкции сильное влияние оказывает количество и природа модифицирующей добавки, а также способы связи ее с углеродной поверхностью.

ВВЕДЕНИЕ. Давно и широко применяемые в практике очистки природных и сточных вод

(СВ) угольно-сорбционные методы [1—3] могут быть значительно интенсифицированы, если в

© С.С.Ставицкая, 2012

качестве сорбентов использовать угли, модифицированные каталитически активными добавками (КД). Для эффективного удаления из СВ ряда органических веществ часто необходимо их разрушение, для чего обычно применяют обработку СВ окислителями (озоном, хлором, перманганатом калия [4, 5]). При этом в определенных условиях может происходить низкотемпературная окислительная деструкция загрязнений до безвредных веществ (углекислоты и воды), что в несколько раз увеличивает объемы очищенных растворов, повышает время защитного действия.

Улучшение показателей очистки СВ достигается, с одной стороны, за счет большей сорбции продуктов деструкции и, с другой, — благодаря более эффективному окислению на поверхности вследствие увеличения на ней концентрации реагирующих веществ.

Хотя, например, в работе [5] прямо не указывается на возможность каталитического действия углей, описанные явления, по всей вероятности, обусловлены каталитическими свойствами углей, которые, как хорошо известно [3, 6—15], эффективно ускоряют многие процессы окисления органических и неорганических веществ молекулярным кислородом и пероксидом водорода как в жидкой, так и в газовой фазах. Однако каталитическое действие углей при рассмотрении процессов углесорбционной очистки СВ от органических загрязнений в большинстве случаев не учитывается, хотя, как можно полагать, установление каталитических явлений и направленное их использование могло бы помочь интенсификации процессов очистки СВ.

Это обусловило интерес к дальнейшему изучению процессов низкотемпературной окислительной деструкции и, прежде всего, к рассмотрению каталитического действия исходных и модифицированных разными способами активных углей (АУ) для очистки СВ, нахождению причин, влияющих при этом на активность модифицированных угольных катализаторов.

Данная работа посвящена установлению влияния на каталитическую активность (КА) в реакциях окислительной деструкции таких факторов, как количество модифицирующих добавок и способов связи их с поверхностью, а также возможности использования этих эффектов в практике.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Ранее было установлено [7, 10, 11, 14, 15], что каталитическим действием углеродных материалов (УМ) можно управлять путем изменения природы их поверхности, введением в структуру и на поверхность определенных (заданных) функциональных групп, а также соединений, ионов и комплексов металлов. Исходя из этого, для ускорения окислительно-деструктивных процессов при удалении примесей из водных растворов в данной работе использовали угли с разным химическим составом поверхности (обычные, окисленные, азотсодержащие), с различными поверхностными функциональными группами (ПФГ), а также имеющие связанные в поверхностные комплексы (ПК) каталитически активные ионы металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} и др.) или иммобилизованные комплексы металлов и другие каталитические добавки.

Исследования проводили на примерах окисления различных веществ — фенола, красителей, пестицидов, смесей органических кислот пероксидом водорода, аскорбиновой кислоты, углеводородов (кумола), растворенного в воде или находящегося в газо-воздушной смеси сероводорода кислородом. В качестве тестовой реакции, характеризующей КА отдельных контактов, использовали также хорошо изученную реакцию разложения H_2O_2 [3].

Опыты проводили с использованием модельных растворов известного состава и реальных, в частности, заводских СВ с набором различных, отдельно не идентифицированных органических загрязнений.

В качестве окислителей применяли, главным образом, пероксид водорода и молекулярный кислород; в отдельных случаях (для сравнения) использовали окисление гипохлоритом натрия и озоном.

В настоящей работе исследовали влияние ПФГ угля и связанных с ними или введенных в угли пропиткой солей металлов на КА в окислительно-восстановительных процессах. Исходными материалами для приготовления углеродных катализаторов служили угли различного происхождения — синтетические из фенолформальдегидной смолы (ФОУ) [3], азотсодержащие типа СКН [11, 15], технические — марки БАУ, АР-3, АГ-3, полукоксы (КПК), активированные антрациты (АА), а также углеродные ткани (УТ).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики сорбентов-катализаторов

Характеристика	Номер образца *															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	0.62	0.55	0.54	0.56	0.52	0.66	0.53	0.22	0.54	0.49	0.45	0.65	0.61	0.61	0.40	0.36
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.55	0.49	0.49	0.53	0.49	0.50	0.45	0.20	0.51	0.46	0.38	0.61	0.58	0.56	0.37	0.31
$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.07	0.06	0.05	0.05	0.03	0.16	0.18	0.02	0.03	0.03	0.07	0.40	0.03	0.05	0.03	0.05
Адсорбция HCL, мМ/г	0.30	—	—	0.70	—	0.20	0.20	0.10	0.30	—	0.30	0.80	—	0.50	—	2.5
Адсорбция NaOH, мМ/г	2.0	—	—	2.7	—	2.3	2.2	2.0	2.60	—	2.50	0.10	—	2.40	—	0.2
Количество групп, мМ/г:																
сильнокис-	0.70	—	—	1.1	—	0.8	0.7	0.5	1.1	—	1.3	—	1.1	—	1.3	—
лотных карбоксильных																
слабокис-	0.60	—	—	0.80	—	0.80	0.80	0.6	0.80	—	0.50	—	—	0.50	—	0.4
лотных карбоксильных																
фенольных	0.60	—	—	0.80	—	0.70	0.70	0.9	0.70	—	0.70	—	—	0.80	—	0.8

* 1 – уголь из фенолформальдегидной смолы (ФОУ) в Н-форме; 2 – ФОУ-Fe; 3 – ФОУ-Cu; 4 – СКНО-Н; 5 – СКНО-Fe; 6 – AP-3-O; 7 – АГ-3-O; 8 – полукс окисленный КПКО; 9 – БАУ-O; 10 – БАУ, пропитан CuSO_4 ; 11 – окисленный антрацит АА-O; 12 – окисленная углеродная ткань УТ; 13 – УТ, пропитана CuSO_4 ; 14 – УТ-O; 15 – УТ-O-Cu; 16 – ДОУ.

Использовались и технические древесные окисленные угли типа ДОУ, а также окисленная сажа.

Окисление проводили по методикам, описанным в работе [3]. В тексте окисленные образцы отмечаются буквой “О” (СКНО, УТ-О и т.п.). Модифицирование УМ проводили пропиткой их растворами солей (обычно сульфатов), а также окислением УМ с последующей ионообменной сорбцией ионов металлов [3].

Для характеристики полученных катализаторов общепринятыми методами [16] определяли параметры их пористой структуры — общий объем пор по бензолу (W_s), объем микро- ($V_{\text{ми}}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$); количество и природу кислородсодержащих протоногенных групп, количество сорбированных каталитически активных ионов и природу связи их с поверхностью [3]. Для этого использовали известные адсорбционно-структурные методы и способы характеристики ПФГ [1, 3, 16]. В последнем случае химические способы (титрование основаниями различной силы) дополняли определением ИК-спектров окисленных и металлзамещенных углей, как и в [3],

на приборе Perkin-Elmer-180. Отнесение полос проводили аналогично [3].

Интенсивность каталитического разложения H_2O_2 определяли волюмометрически — по объему выделяющихся газов. Об окислении кумола судили по количеству израсходованного кислорода [17]. Аналогично характеризовали ход реакции окисления кислородом растворенного H_2S [6]. За протеканием реакции окисления красителей следили по обесцвечиванию соответствующих растворов. При изучении разложения суммы органических веществ количество последних определяли известными аналитическими методами — по химическому потреблению кислорода (ХПК).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Определение физико-химических характеристик исходных и модифицированных УМ показало, что эти материалы имели несколько различную пористую структуру (табл. 1). Однако химическая природа их поверхности была идентичной — образцы, как правило, содержали на своей поверхности значительные количества протоногенных

групп различной кислотности, как это характерно для окисленных углей [3]. Данные химического анализа подтверждались и характером ИК-спектров, в которых наблюдались полосы 1720, 1400—1410 и 1100 см^{-1} , соответствующие кислородсодержащим группам, как и для других окисленных углеродных материалов (ОУМ).

ИК-спектры образцов, модифицированных ионообменно, имели характерные смещения полос в области 1720 и 1400 см^{-1} , обусловленные образованием ПК [3]. Для образцов, полученных пропиткой, таких изменений на ИК-спектрах не наблюдалось, что подтверждает иной характер связывания ими ионов металлов [18, 19]. Действительно, отдельными исследованиями было установлено, что при пропитке лишь небольшая часть ионов связывается в ПК с ПФГ угля, а остальные поглощаются либо за счет физической сорбции, либо входят во внутрипоровое пространство в неизменном виде или как продукты гидролиза [18, 19].

В процессах, связанных с удалением растворенных органических веществ и красителей, на немодифицированных образцах наблюдалось частичное уменьшение содержания субстратов как в присутствии, так и в отсутствие окислителей, но это, по всей вероятности, обусловлено их сорбцией (как и в работах [3, 8]). Каталитические свойства проявлялись только при введении на поверхность ОУМ отдельных ионов металлов. При этом КА для разных ионов, естественно, была неодинаковой, зависела, как и следовало ожидать [3, 15], от природы УМ и условий опыта.

Сопоставление количеств сорбированных ионов и величин, характеризующих КА образцов, в различных процессах показало [8], что для ионных форм углей, как правило, наблюдалось закономерное возрастание КА при повышении количества каталитически активных ионов. При этом при степенях заполнения поверхности ионами до 10—15 % такие зависимости выражались прямыми линиями. На рис. 1—4 это продемонстрировано на примерах каталитического разложения пероксида водорода, окисления кумола кислородом, окисления красителей пероксидом водорода. Линейная зависимость наблюдалась и в других процессах и для различных исходных УМ (табл. 2, работы [3, 6, 17]).

Следует также отметить, что для исследованных реакций (как и в более ранних работах

[7, 17]) степень превращения реагирующих веществ (равно как и другие величины, характеризующие КА) в присутствии поглощенных ионов была значительно более высокой, чем для таких же количеств ионов в отсутствие углей.

Характерно, что для одних и тех же количеств, например, ионов железа, но связанных с различными сорбентами, КА была неодинако-

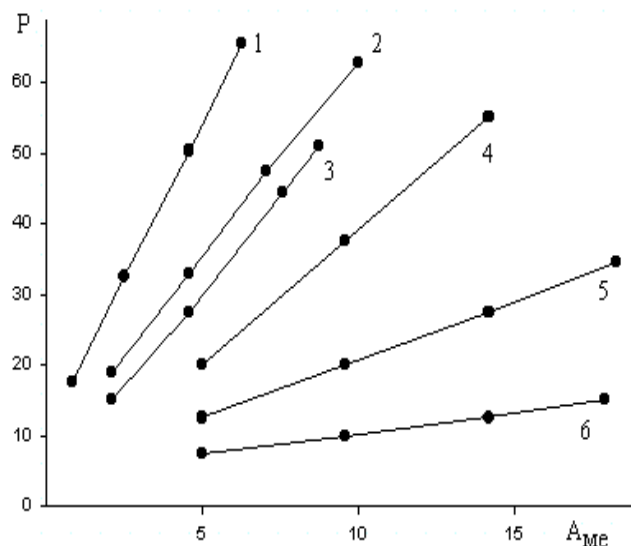


Рис. 1. Разложение пероксида водорода (P , %) в присутствии ОУ 1 с сорбированными ионами Fe^{3+} (1), Cr^{3+} (2), Mn^{2+} (3), Cu^{2+} (4), Co^{2+} (5) и Ni^{2+} (6). $A_{\text{Ме}}$ — количество сорбированного иона металла, мкг/г.

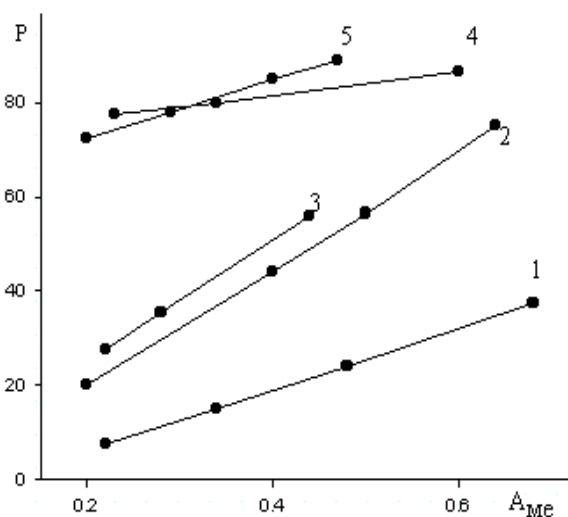


Рис. 2. Разложение пероксида водорода (P , %) в присутствии Fe -форм ОУ 8 (1), 9 (2), 1 (3), 2 (4) и окисленной ткани 14 (5). $A_{\text{Ме}}$ — количество сорбированного иона металла, мМ/г.

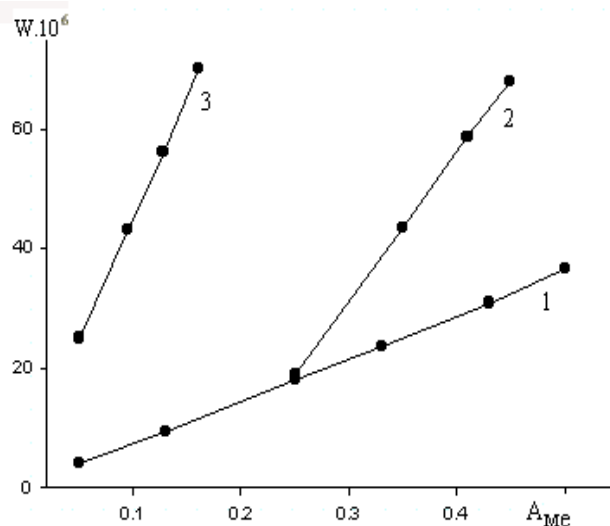


Рис. 3. Жидкофазное окисление кумола ($W \cdot 10^6$, моль/с — производительность катализатора) кислородом в присутствии Fe-форм ОУ 16 (1), окисленной ткани 14 (2) и Cu-формы окисленной сажи (3). $A_{\text{ме}}$ — количество сорбированных ионов Fe, мм/г.

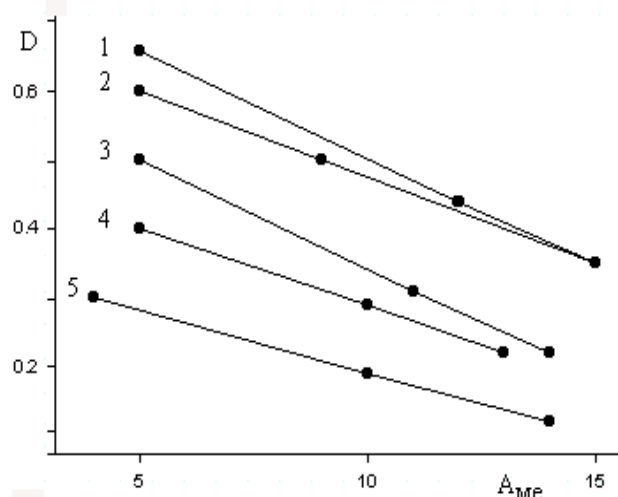


Рис. 4. Изменение оптической плотности (D) метиленового оранжевого (1), конго красного (2, 4) и метиленового голубого (3, 5) за счет реакции окисления H_2O_2 в присутствии Fe-форм ОУ-4 (1–3) и ОУ-6 (4, 5). $A_{\text{ме}}$ — количество сорбированных ионов Fe, мкг/г.

Т а б л и ц а 2

Каталитические свойства ОУМ, модифицированных ионами или соединениями металлов

Катализатор	Разложение H_2O_2	Окисление пероксидом водорода				Окисление кислородом			
		иодид-ионов	метиленовой сини	конго красного	смеси органических веществ	H_2S		кумола	аскорбиновой кислоты
						в водном растворе	в газовой фазе		
ОУ–Fe (1–11)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(II)	+(I)	Н.и.
ОУ–Cr (1,2,5)	+(I)	Н.и.	+(I)	Н.и.	+(I)	+(I)	Н.и.	+(I)	”
ОУ–Co (1–5,8)	+(I)	”	+(I)	”	+(I)	+(I)	+	+	”
ОУ–Ni (1,3,7)	+(I)	”	Н.и.	”	Н.и.	+(I)	+(I)	+	”
ОУ–Mn (1,2,9)	+(I)	”	+	+	+	+	+	+	”
ОУ–Cu (1–11)	+(I)	”	Н.и.	Н.и.	Н.и.	+	+	+(I)	+(I)
УТ–О–Fe (12,13)	+(I)	+(I)	+	+	+	+	+	+	Н.и.
УТ–О–Cu (12–13)	+(I)	Н.и.	Н.и.	Н.и.	Н.и.	+	+	+(I)	+(I)
ОУ, пропитан $CuSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	Н.и.	+(II)
ОУ, пропитан $MnSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	”	Н.и.
УТ–О, пропитан $CuSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	”	+(II)

П р и м е ч а н и я. ОУ–Ме — ионная форма ОУ; номер в скобках соответствует нумерации образцов ОУМ в табл. 1; обозначения: “+” — ОУМ катализирует данную реакцию, но количественных данных недостаточно; +(I) — зависимость КА от количества катализатора выражается прямыми линиями (аналогична изображенной на рис. 1–3); +(II) — закономерной зависимости между этими величинами не найдено; н.и. — не исследовали.

вой (рис. 3), и определялась природой углеродной матрицы [8].

Аналогичные исследования, проводившиеся с угольными катализаторами, полученными пропиткой исходных ОУМ солями металлов, показали, что, хотя активность модифицированных образцов, как правило, была выше исходной, закономерного изменения КА с увеличением количества введенных солей металлов не наблюдалось (табл. 2). По всей вероятности, это связано с разными формами существования модификаторов на поверхности и в порах углей и от зависимости их относительных количеств от условий приготовления катализаторов [18, 19].

Таким образом, полученные данные показывают, что закономерное изменение КА в зависимости от количества поглощенных ОУМ ионов практически во всех исследованных реакциях наблюдается только для ионообменно связанных ионов металлов. Это присуще ОУМ разного характера и происхождения — синтетическим, техническим, природным, волокнистым. Общий характер названных зависимостей свидетельствует об определенном сходстве механизмов ускорения исследованных окислительно-восстановительных реакций ионами, сорбированными ОУМ [7, 8].

Установленные зависимости КА от содержания модифицирующих ионов металлов и способов их связывания, кроме теоретического, имеют и практический интерес. Действительно, были проведены процессы удаления из модельных растворов фенола, метиленового голубого, конго красного, смеси пестицидов, смеси органических кислот после контакта с окислителями и отдельными АУ — исходными и модифицированными (табл. 3, рис. 5, [21]). Для сравнения пользовались также и гомогенными активаторами пероксида водорода — смесью ионов двух- и трехвалентного железа.

Как и можно было ожидать, при обработке окислителями концентрация органических веществ несколько снижалась. При контакте с АУ

Т а б л и ц а 3

Удаление органических веществ из модельных растворов

Вещество	Окислитель	УМ	Катализатор	Степень очистки, %
Фенол	—	АР-3	—	25
	H ₂ O ₂	—	—	15
	„	—	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	43
	„	АР-3	АР-3 (КД) Fe ²⁺ + Fe ³⁺	88
Конго красный	—	АР-3	—	28
	H ₂ O ₂	—	—	10
	„	—	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	31
	„	АР-3	АР-3 (КД) Fe ²⁺ + Fe ³⁺	73
Смесь пестицидов	—	—	—	22
	H ₂ O ₂	—	—	10
	„	—	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	31
	„	АР-3	АР-3 (КД) Fe ²⁺ + Fe ³⁺	68
Смесь органических кислот	—	АГ-3	—	38
	H ₂ O ₂	—	—	8
	„	—	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	18

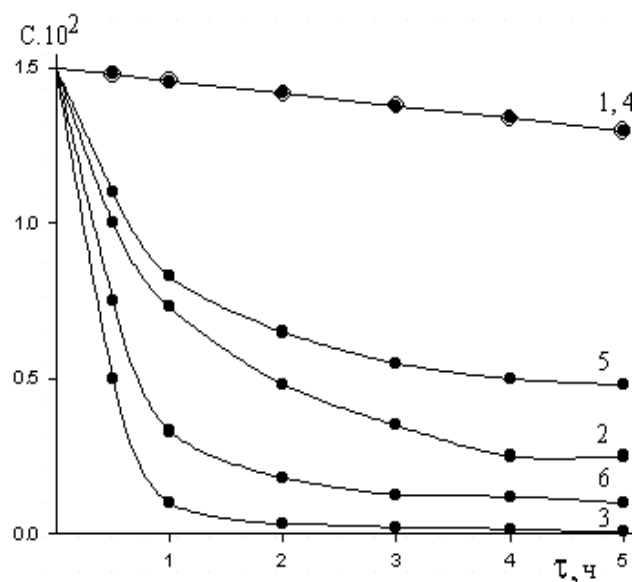


Рис. 5. Зависимость содержания ($C \cdot 10^2$, %) метиленового голубого (1–3) и фенола (4–6) от времени контакта (τ , ч) с пероксидом водорода (1,4), углем СКН (2, 5), системой СКН H₂O₂ (3, 6).

вследствие адсорбции происходило заметное удаление названных веществ. Если же при идентичных концентрациях, температурных условиях и

одинаковом времени контакта осуществлять одновременное воздействие окислителя и сорбента, степень очистки намного увеличивается (табл. 3, рис. 5). Вероятнее всего, это достигается за счет каталитического действия модифицированных углей. Об этом свидетельствует также и то, что подобное, хотя и гораздо менее значительное, повышение степени очистки наблюдается и в присутствии гомогенных активаторов, в частности, пероксида водорода — смеси ионов Fe^{2+} – Fe^{3+} [21]. Сорбированные же углями ионы, как следует из [15], должны быть более каталитически активны. Наблюдается и определенная зависимость степени очистки от сорта угля, наличия и природы модифицирующих добавок, что характерно для каталитического действия углей.

Действительно, ранее было показано [11, 18], что на каталитическое окисление кислородом, например, углеводов, существенное влияние оказывает природа угля и модификаторов — ионов металлов. Такие же факторы оказывают значительное влияние на окисление дибензилового эфира [20] и на другие подобные процессы.

Что же касается удаления органических веществ из водных растворов, то в них в системе вещество+окислитель+АУ, в частности, для катионозамещенных форм, окислительная деструкция может протекать таким образом, когда сорбируемое вещество и окислитель, например, H_2O_2 , а также образовавшиеся при этом радикалы HO_2^* могут входить на свободные места координационной сферы сорбированного иона металла в поверхностном комплексе. Тогда-то и обеспечивается более тесное соприкосновение реагирующих веществ, что и приводит к ускорению процесса [21].

Окислительная деструкция в изученных процессах может происходить как с образованием более низкомолекулярных продуктов, так и до уголекислоты и воды. Появление продуктов деструкции зафиксировано методами ИК- и УФ-спектроскопии, а избыточного количества CO_2 в сосудах, в которых проводили опыты, — газохроматографически.

Исследования показали [21], что, если соответствующие опыты (например, с реальными СВ нескольких заводов) проводить в динамических условиях, как это обычно делается в технологических процессах, в несколько раз увеличивается

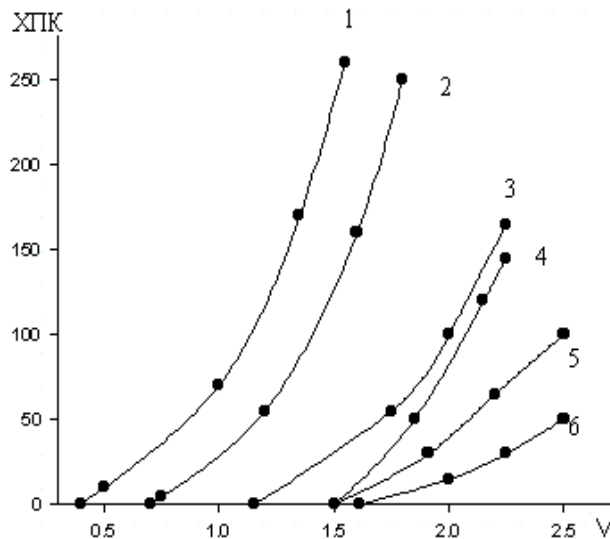


Рис. 6. Выходные кривые сорбции (по ХПК, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$) смеси органических веществ из растворов, моделирующих сточные воды, на немодефицированных углях 11 (1) и 6 (2) и на Fe-формах углей 11 (3), 9 (4), 6 (5), 5 (6) в присутствии пероксида водорода. V — объем пропущенного раствора, дм³.

объем раствора, очищенного до “проскока” примесей в фильтрат, удлиняется время защитного действия (рис. 6). Это дает возможность назвать процесс “каталитически пролонгированной сорбцией”.

Активированные угли, в том числе модифицированные катионами металлов, ускоряют окисление не только органических, но и неорганических веществ, в том числе соединений серы в восстановленной форме. Последние, в частности сероводород, являются распространенным загрязнением природных и сточных вод, что вызывает необходимость их очистки перед использованием.

Была проверена возможность использования угольных катализаторов для очистки от H_2S до уровня ПДК растворов, моделирующих загрязненные этим компонентом природные и сточные воды [4]. Содержание сульфидной серы было в пределах 300 мг/г; опыты проводили в щелочной и нейтральной средах. О каталитической активности углеродных сорбентов судили по величине поглощения кислорода (W, мл/мин), пошедшего на окисление сероводорода, и удельной каталитической активности (УКА), рассчитанной на 1 г катализатора. Для данного процесса наиболее активными оказались никелевые формы ОУ (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Каталитические свойства углеродных материалов, модифицированных металлическим никелем

Катализатор	Количество металла в навеске, мг	W, мл O ₂ /мин	УКА, моль O ₂ /г·мин	Степень очистки, отн.ед*
ДОУ модифицирован	0.67	0.25	$1.0 \cdot 10^{-4}$	250
	2.93	1.38	$5.7 \cdot 10^{-4}$	1430
	5.57	2.14	$8.8 \cdot 10^{-4}$	1430
СКН модифицирован	3.6	0.18	$7.2 \cdot 10^{-5}$	820
СКН активирован	0.0	0.36	$1.4 \cdot 10^{-4}$	170
УТ исходная	0.0	0.20	$8.0 \cdot 10^{-5}$	20
УТ активирована, модифицирована	5.0	1.00	$4 \cdot 10^{-4}$	1010
УТ активирована	0.0	11.10	$4.4 \cdot 10^{-3}$	50
Без катализатора	—	0.01	$4.0 \cdot 10^{-5}$	1

* Степень удаления сероводорода рассчитывали по отношению к очистке в одинаковых условиях этого же объема воды без катализатора.

ВЫВОДЫ. Показана перспективность использования угольных катализаторов (как исходных, так и модифицированных) для интенсификации окислительно-деструктивных способов очистки СВ от органических (смесь органических кислот, пестицидов, красителей и неорганических загрязнений — H₂S. Степень очистки от органических веществ достигала 88 % и ~1450 отн.ед. для H₂S. Установлено закономерное изменение КА в зависимости от количества поглощенных ОУМ ионов металлов практически во всех исследованных реакциях, которое наблюдается только для ионообменно связанных ионов. Это присуще УМ разного характера и происхождения — синтетическим, техническим, природным, волокнистым.

Сделано предположение о том, что общий характер названных зависимостей свидетельствует об определенном сходстве механизмов ускорения исследованных окислительно-восстановительных реакций ионами, сорбированными УМ, о протекании в таких системах взаимодействия между субстратом и окислителем внутри координационной сферы поверхностного комплекса Meⁿ⁺—ОУ.

Полученные результаты, по всей видимости, могут служить основанием для оптимизации

способов приготовления угольных катализаторов в практически важных процессах: интенсификации окислительно-деструктивных способов очистки природных и технических вод как от органических, так и неорганических загрязнений.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено результати досліджень, які присвячені з'ясуванню можливості застосування каталітичної дії вихідного і модифікованого різними способами активного вугілля для видалення з водних розчинів, природних і стічних вод різних органічних (фенолів, барвників, пестицидів та ін.) і неорганічних (H₂S) забруднень методом їхнього окисно-деструктивного очищення. Знайдено, що каталітична деструкція значно інтенсифікується в присутності як звичайного активного вугілля, так і, особливо, вугілля зі спеціально введеними каталітичними добавками, а на ступінь деструкції значно впливає кількість і природа добавки, а також способи зв'язку її з вуглецевою поверхнею.

SUMMARY. There are summarized the results of the research made on the various stages of the study and devoted to clarifying the possibility of application of catalytic action of initial active cations and ones modified by different ways, for removal of organic (phenol, dyes, pesticides and others) and inorganic (H₂S) impurities from water solutions, natural and waste water by the oxidized-destruction method. Catalytic destruction was found to be significantly intensified at the presence as usual active carbons as, especially, ones with catalytic additions specially introduced. The quantity and the nature of modifier addition influences strongly on the degree of destruction and the way of its connection with carbon surface.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -М: Химия, 198.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981
4. Котина В.Ф., Котина И.В. Озонирование воды. -М.: Стройиздат, 1974.
5. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод.

- М.: Стройиздат, 1984.
6. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Гороховатская Н.В., Захлявко Г.А. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 7. -С. 723—726.
 7. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 2. -С. 143—149.
 8. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М., Тихонова Л.П. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 6. -С. 88—93.
 9. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 4. -С. 602—606.
 10. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1997. -**33**, № 4. -С. 256—260.
 11. Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Рос. хим. журн. -1995. -**39**, № 6. -С. 44—51.
 12. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**, № 3. -С. 396—400.
 13. Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 9. -С. 1691—1695.
 14. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Тихонова Л.П. // Теорет. и эксперимент. химия. -2001. -**37**, № 2. -С. 118—124.
 15. Ставицкая С.С., Тарковская И.А. // Там же. -1996. -**32**, № 6. -С. 336—344.
 16. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. -М.: Наука, 1984.
 17. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Колотуша Б.И. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 9. -С. 939—943.
 18. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Ларина А.А., Фарберова Е.А. // Хим. технология. -1990. -№ 4. -С. 47—51.
 19. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Пузий А.М. // Там же. -1991. -№ 2. -С. 14—19.
 20. Ларина А.А., Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Катализ и катализаторы. -1992. -Вып. 28. -С. 48—53.
 21. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М., Тарковская Г.В. // Химия и технол. воды. -1993. -**15**, № 7—8. -С. 578—584.

Институт сорбции и проблем эндозкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.2011

УДК 543.62:543.616:543.054:546.650:546.22

Н.А.Чивирева, И.В.Стойнова, И.Р.Магунов, В.П.Антонович,
В.Ф.Зинченко, А.О.Стойнов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФОФТОРИДАХ ЛАНТАНИДОВ И ПРОДУКТАХ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОКСИДОМ ЦИНКА

На основании результатов вещественного анализа сульфотриоксидов некоторых лантанидов LnSF и продуктов их реакций с оксидом цинка рассчитаны содержания химических форм компонентов изученных объектов. Установлено, что в 1.5—2 М CH₃COOH растворим оксид цинка, но не его сульфид, а в смеси 0.1 М иода и концентрированной HCl растворяются при нагревании ZnS и продукты реакций ZnO с LnSF, но не оксосульфиды лантанидов Ln₂O₂S. Результаты химического анализа подтверждают эффективность использования сульфотриоксидов лантанидов в качестве реагентов, способных переводить оксид цинка в его сульфид.

ВВЕДЕНИЕ. Известно негативное влияние кислородсодержащих примесей на функциональные свойства оптических материалов на основе сульфидов металлов (в частности, сульфида цинка). Для устранения этого влияния предложено использовать сульфотриоксиды лантанидов (LnSF) в качестве кислородотнимающих (досульфидирующих) реагентов [1]. В случае материала на основе ZnS, где основная мешающая примесь — ZnO, предполагалась следующая обменная реакция:



Полнота протекания таких реакций и их эффективность для перевода примесей ZnO в основной продукт ZnS требуют проверки химическими методами.

Ранее при изучении взаимодействия сульфотриоксида тулия (III) с оксидом цинка физическими методами (рентгенофазовым анализом, спектроскопией диффузного отражения и твердофазной люминесценцией) было установлено наличие примеси тулия (II) в исходном TmSF и преобладание фаз ZnS и TmOF в продуктах реакции [1, 2].

Цель настоящей работы — установление безэталонными химическими методами форм компонентов в образцах исходного сульфотриоксида тулия (TmSF_{исх}), продуктах взаимодействия эквимольных смесей оксида цинка с сульфотриоксидом тулия (ZnS—TmOF) и сульфотриоксидом самария (ZnS—SmOF).

Из исходных сульфотриоксидов и продуктов их взаимодействия с ZnO наибольший аналитический интерес представляют именно тулий- и самарийсодержащие системы из-за возможности существования в них соединений Ln(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Сульфотриоксиды лантанидов синтезировали в отделе химии функциональных неорганических материалов ФХИ НАН Украины. Использовали оксид цинка, полученный термическим разложением гидрокарбоната цинка квалификации ос.ч. Растворы титрантов готовили и стандартизировали согласно работе [3].

Вещественный химический анализ неорганических материалов возможен после селективного растворения некоторых химических форм их компонентов или после полного вскрытия образца без изменения этих форм.

Поэтому нами предварительно (с привлечением спектрофотометрии, титриметрии и атомной абсорбции) были изучены возможности растворения образцов (навески по 50 мг) ZnO, ZnS, Ln₂O₂S, LnOF и продуктов реакций (наиболее вероятного состава ZnS и LnOF) в растворах HNO₃, HCl и CH₃COOH разных концентраций и в солянокислых растворах иода (по 20 мл).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Установлено, что все испытуемые вещества растворимы в HNO₃ (1:1). В 1.5—2 М CH₃COOH растворим только ZnO, но не ZnS, Ln₂O₂S, LnOF. Сульфид

цинка полностью растворяется в HCl (1:1) при нагревании за 5—10, в HCl (1:2) — за 30, в HCl (1:5) — за 50 мин. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ вскрывается HCl (1:1, 1:2) при нагревании за 40—50 мин. Также установлено, что при растворении в смеси 10 мл 0.1 М раствора I_2 и 10 мл концентрированной HCl при нагревании в течение 6 мин полностью вскрывается продукт ZnS—LnOF , на 60—80 % — ZnS , а $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ практически не растворяется даже при нагревании в течение 10 мин.

Полученные данные и предыдущий опыт работы с сульфидными материалами [4—8] позволили осуществлять дифференцированное определение форм серы (и других компонентов) в исследуемых объектах анализа по схеме:

1. Иодометрическое определение сульфид-ионов, входящих в LnSF , в "мягких" условиях (комнатная температура, присутствие разбавленной H_2SO_4). При этом с иодом не реагируют ZnS , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, LnS_2 [4, 7, 8].

2. Иодометрическое определение S^{2-} в "жестких" условиях (нагревание, среда 6 М HCl). С иодом реагируют сульфид-ионы, входящие в LnSF , ZnS (при содержании $\text{S}^{2-} \leq 16\%$ мас.), полисульфид-ионы [7, 9]; не реагируют $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

3. Гравиметрическое определение общей серы (после переведения всех ее форм в сульфаты смесью $\text{Br}_2\text{—HNO}_3$) осаждением BaSO_4 .

4. Комплексонометрическое определение Zn^{2+} и Ln^{3+} после жесткого кислотного вскрытия.

5. Ионометрическое определение фторид-ионов после вскрытия образцов комплексобразующими реагентами.

Помимо перечисленных форм серы, оценивали содержание в образцах сульфат-ионов. Определение проводили визуально-нефелометрически [9]. Навески проб (50 мг) дважды обрабатывали 5 мл H_2O (перемешивали 5 мин), фильтровали раствор над осадком и объединенный фильтрат упаривали с 0.5 мл HCl (1:1). Осадок растворяли в воде, переносили в колориметрические пробирки, добавляли раствор хлорида бария и сопоставляли мутность раствора пробы с мутностью шкалы, построенной в интервале содержаний сульфат-ионов 20—150 мг SO_4^{2-} .

Цинк определяли прямым титрованием ЭДТА [7], сумму цинка и тулия находили комплексонометрически после вскрытия смесью $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ (но не HNO_3). Содержание лантанида рассчитывали по разности.

Для определения фторид-ионов предполагали использовать предложенный нами ранее метод, основанный на вскрытии образцов солями железа (III) в кислой среде за счет образования комплексов $[\text{FeF}_n]^{3-n}$ с последующим связыванием Fe^{3+} в комплекс с ЭДТА и ионометрическим определением фтора [10, 11]. Этот подход дает хорошие результаты при анализе LnF_3 , LnOF , фтороапатитов, но для анализа LnSF и ZnS—LnOF ранее не использовался. Применимость методики была опробована на образце сульфотирида иттрия в отсутствие и в присутствии ZnS . Установлено, что при равных массовых содержаниях YSF и ZnS (по 25 мг) возможно количественное определение фторид-ионов предложенным методом.

Однако в случае $\text{TmSF}_{\text{исх}}$ содержание F^- , найденное после вскрытия FeCl_3 , оказалось существенно заниженным. Поэтому в дальнейшем образцы сульфотирида тулия вскрывали буферным раствором БРОИС с высокими содержаниями ЭДТА, СГ и CH_3COO^- -ионов [5].

Результаты химического анализа образцов $\text{TmSF}_{\text{исх}}$, ZnS—TmOF , ZnS—SmOF приведены в табл. 1. Полученные данные указывают на нестехиометрию исследуемых образцов (особенно по сере и фтору), что можно объяснить наличием в данных системах других (кроме предполагаемых) химических форм компонентов. Превышение содержания общей серы по сравнению с содержанием S^{2-} , найденным в "жестких" и "мягких" условиях, свидетельствует о том, что в образцах есть полисульфидные и оксосульфидные соединения [6], а присутствие полисульфид-ионов может быть сопряжено с наличием ионов Ln^{2+} [6]. Отметим также, что необычным представляется тот факт, что содержание сульфат-ионов в исходном TmSF много выше, чем в продуктах ZnS—LnOF , несмотря на то, что именно сульфид цинка на воздухе может ступенчато гидролизироваться и окисляться с образованием в конечном итоге ZnSO_4 [12].

Исходя из полученных данных о содержаниях различных форм серы, мы рассчитали массовые доли компонентов, наличие которых можно предположить в образце $\text{TmSF}_{\text{исх}}$: TmSF , оксосульфида $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$, "аномального" сульфотирида состава $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$, полисульфида TmS_2 , соединений тулия (II) (TmF_2 , TmSO_4) и сульфатов тулия (III): $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{TmO})_2\text{SO}_4$.

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа образцов ($m=0.025\text{—}0.050$ г; $n=3\text{—}7$; $P=0.95$; $S_r=0.1\text{—}0.7$ % для определения катионов и $1\text{—}4$ % — для определения анионов)

Образец	Содержание компонентов, % мас.										
	S					Zn^{2+}		$\text{Ln}_{\text{общ}}$		F^-	
	Теоретическое	Найденное				Теоретическое	Найденное	Теоретическое	Найденное	Теоретическое	Найденное
		$C_{S^{2-}\text{мягк}}$	$C_{S^{2-}\text{жестк}}$	$S_{\text{общ}}$	SO_4^{2-}						
TmSF	14.58	10.12 ± 0.40	12.44 ± 0.19	13.88 ± 0.38	~ 0.36	—	—	76.79	76.35 ± 0.12	8.64	6.68 ± 0.05
ZnS-TmOF	10.64	Следы	8.12 ± 0.20	8.55 ± 0.30	~ 0.06	21.70	21.68 ± 0.16	56.05	53.77 ± 0.35	6.30	5.27 ± 0.24
ZnS-SmOF	11.34	Следы	9.78 ± 0.12	10.33 ± 0.23	~ 0.04	23.12	23.89 ± 0.25	53.16	48.82 ± 0.10	6.72	6.01 ± 0.17

Схема расчетов такова:

1. По содержанию S^{2-} -ионов, найденному в "мягких" условиях ($C_{S^{2-}\text{мягк}}$), рассчитывали C_{TmSF} , а из последнего — содержание фторид-ионов в сульфотриде тулия ($C_{\text{F/TmSF}}$).

2. Содержание полисульфид-ионов ($C_{S_2^{2-}}$) находили по разности:

$$C_{S_2^{2-}} = C_{S^{2-}\text{жестк}} - C_{S^{2-}\text{мягк}} = 12.44 - 10.22 = 2.32 \text{ \%}.$$

По $C_{S_2^{2-}}$ рассчитывали возможные содержания полисульфида тулия — TmS_2 и/или "аномального" сульфотрида $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$, в состав которого может входить Tm (II).

3. Содержание серы в оксосульфиде тулия ($C_{\text{S/Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$) рассчитывали по разности:

$$C_{\text{S/Tm}_2\text{O}_2\text{S}} = C_{S_{\text{общ}}} - \sum C_{S^{2-}\text{жестк}} + C_{\text{S/}\text{SO}_4} = 1.32 \text{ \%},$$

а по $C_{\text{S/Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$ рассчитывали $C_{\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$.

4. По C_{SO_4} рассчитывали C_{TmSO_4} , $C_{\text{Tm}(\text{SO}_4)_3}$ и $C_{(\text{Tm})_2\text{SO}_4}$.

5. Содержание фтора в TmF_2 ($C_{\text{F/TmF}_2}$) на-

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные содержания компонентов в $\text{TmSF}_{\text{исх}}$

Компонент	Расчет	Сумма содержаний компонентов
		% мас.
TmSF	69.41	$\sum \text{TmSF} + \text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{TmSO}_4 = 110.35$
TmS ₂	8.43	(92.73*)
Tm ₃ S ₂ F ₄	23.41/5.79*	$\sum \text{TmSF} + \text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + (\text{TmO})_2\text{SO}_4 = 111.11$
Tm ₂ O ₂ S	16.54	(93.49*)
TmSO ₄	0.99	$\sum \text{TmSF} + \text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 = 110.14$
(TmO) ₂ SO ₄	1.75	(92.53*)
Tm ₂ (SO ₄) ₃	0.78	$\sum \text{TmSF} + \text{TmS}_2 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{TmSO}_4 + \text{TmF}_2 = 99.07$
TmF ₂	3.70	$\sum \text{TmSF} + \text{TmS}_2 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + (\text{TmO})_2\text{SO}_4 + \text{TmF}_2 = 99.83$
		$\sum \text{TmSF} + \text{TmS}_2 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{TmF}_2 = 98.86$

* Рассчитано по фтору — разности между $C_{\text{F}_{\text{общ}}}$ и $C_{\text{F/TmSF}}$.

ходили по разности:

$$C_{\text{F/TmF}_2} = C_{\text{F}_{\text{общ}}} - C_{\text{F/TmSF}} = 0.68 \text{ \%},$$

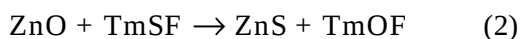
а по $C_{\text{F/TmF}_2}$ рассчитывали C_{TmF_2} .

Результаты расчетов содержания компонентов приведены в табл. 2.

Проведенные расчеты позволяют предположить, что из полисульфидных форм более вероятно существование формы TmS_2 . Это предположение согласуется с тем, что в условиях синте-

за $\text{TmSF}_{\text{исх}}$ образование $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ термодинамически маловероятно [2]. Присутствие в $\text{TmSF}_{\text{исх}}$ труднорастворимого TmF_2 может объяснить сложности с определением фтора при вскрытии образца солями железа (III). Из сульфатов тулия, согласно расчетам, наиболее вероятным представляется наличие $(\text{TmO})_2\text{SO}_4$.

Для полноты перевода ZnO в ZnS по реакции



необходимо эквимольное соотношение оксида цинка и сульфотриоксида тулия в шихте. Однако в исходном TmSF , как следует из данных табл. 2, кроме основного компонента (необходимого для досульфидирования ZnO) содержатся в значительных количествах другие (“балластные”) фазы. На основании полученных данных рассчитаны содержания всех компонентов в теоретически эквимольной смеси ZnO — TmSF (в % мас.): 50.67 % TmSF ; 6.16 % TmS_2 ; 12.07 % $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$; 2.70 % TmF_2 ; 1.28 % $(\text{TmO})_2\text{SO}_4$ и 27.00 % ZnO . Очевидно, что в шихте такого состава TmSF находится в недостатке по отношению к ZnO . Можно также ожидать протекания других реакций (кроме целевой), в результате которых характер и содержание продуктов реакции могут отличаться от предполагаемых. Поскольку S^{2-} -ионы, входящие в состав TmSF , в продукте взаимодействия ZnO — TmSF практически отсутствуют, можно считать, что сульфид-ионы, содержание которых определено в жестких условиях, входят в состав именно ZnS .

Исходя из данных химического анализа (табл. 1) и растворимости различных серосодержащих компонентов рассчитаны содержания отдельных форм компонентов в исследованном продукте реакции ZnO с TmSF :

1. По $\text{C}_{\text{S}^{2-}}$ (жесткие условия) рассчитывали C_{ZnS} , а из последнего — содержание цинка в его сульфиде ($\text{C}_{\text{Zn/ZnS}}$).

2. Содержание цинка в ZnO ($\text{C}_{\text{Zn/ZnO}}$) находили по разности:

$$\text{C}_{\text{Zn/ZnO}} = \text{C}_{\text{Zn}_{\text{общ}}} - \text{C}_{\text{Zn/ZnS}}$$

По $\text{C}_{\text{Zn/ZnO}}$ рассчитывали C_{ZnO} .

3. Содержание серы в оксосульфиде тулия рассчитывали по разности

$$\text{C}_{\text{S/Tm}_2\text{O}_2\text{S}} = \text{C}_{\text{S}_{\text{общ}}} - \text{C}_{\text{S}^{2-}_{\text{жест}}}$$

а по $\text{C}_{\text{S/Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$ рассчитывали $\text{C}_{\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$ и содер-

жание тулия в данном соединении ($\text{C}_{\text{Tm/Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$).

4. Содержание тулия в TmOF находили по разности

$$\text{C}_{\text{Tm/TmOF}} = \text{C}_{\text{Tm}_{\text{общ}}} - \text{C}_{\text{Tm/Tm}_2\text{O}_2\text{S}}$$

Затем рассчитывали C_{TmOF} , а из последнего — C_{F} .

Результаты расчетов содержания компонентов в ZnS — TmOF (продукте взаимодействия ZnO с TmSF) приведены ниже:

Компонент	ZnS	ZnO	TmOF	$\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$
Расчет, % мас.	24.67	6.39	59.44	5.39

Сумма содержаний компонентов составляет 95.89 % мас.

Отметим, что содержание фтора, рассчитанное из C_{TmOF} и равное 5.54 %, хорошо согласуется с величиной, найденной экспериментально — (5.27 ± 0.24) % мас. Это свидетельствует в пользу предположения о том, что практически весь фтор в исследуемой системе связан в оксотриоксид тулия.

Не располагая результатами анализов образцов исходного SmSF и эквимольной смеси компонентов ZnO — SmSF , по приведенной выше схеме для сульфотриоксида тулия мы рассчитали теоретически вероятные содержания компонентов в продукте реакции ZnS — SmOF : 29.72 % ZnS , 4.89 % ZnO , 53.82 % SmOF и 6.26 % $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$. Результаты расчетов содержания основных компонентов в исследованных продуктах хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа о преобладании в системах фаз LnOF и ZnS . Однако сумма рассчитанных содержаний компонентов в образцах ZnS — TmOF и ZnS — SmOF меньше 100 %, что свидетельствует о наличии дополнительных фаз.

Результаты анализа конечных продуктов (ZnS — LnOF) показывают, что в образцах практически отсутствуют сульфиды, входящие в состав LnSF . Это может служить доказательством протекания реакций сульфотриоксидов лантанидов с ZnO и подтверждением эффективности использования LnSF в качестве досульфидирующих добавок к материалам на основе ZnS . Существенно, что наличие ZnO в продуктах взаимодействия оксида цинка с LnSF подтверждено нами экспериментально. Оксид цинка вымывали из образцов 1.5 М CH_3COOH и в полученных растворах опре-

деляли содержание цинка спектрофотометрически с ксиленоловым оранжевым [12]. Найденные содержания ZnO составляют $(6.94 \pm 2.01) \%$ мас. ($S_r=0.23$, расчетное содержание — 6.39%) для ZnS—TmOF и $(2.44 \pm 0.24) \%$ мас. ($S_r=0.06$, расчетное содержание — 4.89%) для ZnS—SmOF. Полученные результаты подтверждают неполное переведение ZnO в ZnS из-за нестехиометрии исходных сульфотриоксидов лантанидов и указывают на неоднородность изученных систем по ZnO. Для образца ZnS—TmOF экспериментально найденное и рассчитанное значения содержания ZnO удовлетворительно согласуются. Экспериментальные данные показывают более высокое содержание остаточного ZnO в случае использования TmSF по сравнению с SmSF, что согласуется с результатами расчетов.

ВЫВОДЫ. Предложена схема вещественного анализа сульфотриоксидов лантанидов и продуктов их реакций с ZnO, которая позволяет устанавливать наличие и оценивать содержание различных форм серы и Ln(II) в соединениях, рассчитывать массовые доли оксо- и полисульфидных фаз. Данные химического анализа полностью согласуются с положением о том, что при взаимодействии материалов на основе ZnS с сульфотриоксидами лантанидов (“легирующими добавками”), взятыми в количествах, заведомо избыточных по отношению к необходимым для сульфидирования примеси ZnO, последняя должна полностью переходить в ZnS.

РЕЗЮМЕ. За результатами речовинного аналізу сульфотриоксидів деяких лантанідів LnSF та продуктів їх реакцій з оксидом цинку розраховано вміст хімічних форм у компонентах досліджених об'єктів. Встановлено, що $1.5\text{—}2 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ розчиняє оксид цинку, але не його сульфід, а в суміші 0.1 M йоду та концентрованої HCl розчиняються при нагріванні ZnS і продукти реакцій ZnO з LnSF, але не оксосульфід лантанідів $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Результати хімічного аналізу підтверджують ефективність використання сульфотриоксидів лантанідів як реагентів, що здатні переводити оксид цинку у його сульфід.

дів лантанідів як реагентів, що здатні переводити оксид цинку у його сульфід.

SUMMARY. Basing on the results of speciation analysis of some lanthanide sulfofluorides LnSF and products of their reactions with zinc oxide, content of chemical forms in the components of the studied objects was calculated. It was found that in $1.5\text{—}2 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ zinc oxide is soluble, but not zinc sulfide, and in a mixture of 0.1 M iodine and concentrated HCl ZnS and products of the reaction of ZnO с LnSF are soluble at heating, but not oksosulfides of lanthanides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Results of chemical analysis confirm the effectiveness of sulfofluorides of lanthanides as reagents capable for transforming zinc oxide into zinc sulfide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. та ін. // Фізикохімія. тв. тіла. -2011. -**12**, № 3. -С. 676—683.
2. Білявіна Н.М., Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П. та ін. // Там же. -2002. -**3**, № 4. -С. 625—632.
3. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Л.: Химия, 1968.
4. Chiviryova N.A., Lasovskaya O.N., Antonovich V.P. et al. // Functional materials. -2001. -**8**, № 3. -P. 555—559.
5. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 11. -С. 1165—1171.
6. Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 67—70.
7. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др. // Річна сесія наук. ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія”: Тези доп. -Київ, 2009. -С. 6.
8. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**, № 4. -P. 75—82.
9. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. -М.: Наука, 1975.
10. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 59—64.
11. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Стоянова И.В. и др. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2010. -**15**, Вип. 3. -С. 107—113.
12. Животисцев В.И., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975.

О.М.Трохименко, В.М.Зайцев, Д.С.Бойченко

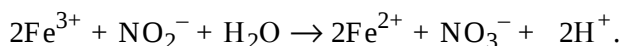
КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ ФЕРУМ (III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНИМ МЕТОДОМ У ЗРАЗКАХ МОЛОКА

Поєднано сушу, з використанням K_2CO_3 , високотемпературну мінералізацію проб з органічною матрицею на прикладі молока з наступним визначенням загального йоду у формі йодиду кінетичним ферум (III)-нітрито-тіоціанатним методом.

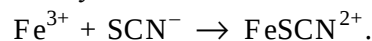
ВСТУП. Йод є важливим мікроелементом для нормального функціонування організму людини. Добова потреба дорослої людини в йоді становить 150—200 мкг. Одним із головних природних джерел йоду, крім морської риби та морепродуктів, є молоко. В харчових продуктах йод знаходиться в неорганічній (йодид, йодат у фортифікованих йодом продуктах) і органічній формах (у складі йодорганічних сполук). Пробопідготовку зразків для визначення неорганічного йоду здійснюють обробкою проб у відносно м'яких умовах водою, водними розчинами тетраметиламоній гідроксиду чи соляної кислоти. В ході такої пробопідготовки стан йоду не змінюється. Для визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею частіше здійснюють сушу лужну високотемпературну мінералізацію проб з перетворенням усіх форм йоду в йодид. У разі мінералізації у лужному водному розчині персульфатом чи в середовищі мінеральних концентрованих кислот-окисників відбувається перетворення усіх форм йоду в йодат. Вміст йоду в складі органічних сполук розраховують за різницею між вмістом загального і неорганічного йоду.

Для визначення йоду в продуктах харчування та питних водах запропоновано низку методик з використанням йон-селективних електродів, рентген-флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційної та електронної спектрометрії [1]. Йод визначають також каталітичними спектрофотометричними методами, що не потребують складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю [2—6], наприклад, ферум (III)-нітрито-тіоціанатним методом на основі каталітичної дії йодиду на руйнування забарвленого комплексу $FeSCN^{2+}$. За даними роботи [4]

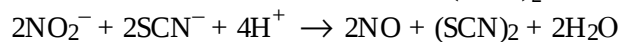
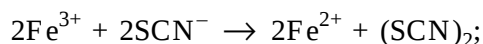
метод ґрунтується на перебігу реакції:



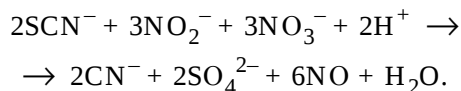
Надмір феруму (III) визначають утворенням та фотометруванням ферум (III)-тіоціанатного комплексу:



Йодид [4] також каталізує перебіг редокс-реакцій між Fe^{3+} і SCN^- та NO_2^- і SCN^- :



чи реакцій за участю тіоціанату, нітриту та нітрату [5]:



Проте агресивне середовище і висока концентрація реагентів у розчинах зразків після пробопідготовки не завжди є придатними для визначення аналіту.

Мета роботи — поєднання сухої, з використанням K_2CO_3 , високотемпературної мінералізації зразків з органічною матрицею на прикладі сухого і свіжого молока та наступного визначення у водних розчинах проб загального йоду у формі йодиду за кінетичною ферум (III)-нітрито-тіоціанатною реакцією.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Реагенти мали кваліфікацію х.ч. або ч.д.а. Розчини готували на дистильованій воді. Стандартний розчин йодиду калію (1 мг Г/мл) готували розчиненням 1.3073 г KI в колбі ємністю 1000 мл і зберігали його в склянці з темного скла у затемненому місці. Робочий розчин йодиду калію (100 мкг Г/мл) готували безпосередньо перед викори-

станням розбавленням водою стандартного розчину в 10 разів. Розчини інших реагентів (0.024 М KSCN, 0.24 М KNO₂, 30 %-й та 6 %-й розчини K₂CO₃ і 0.173 М (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O в 2.4 М HNO₃) готували за загальноприйнятими методиками.

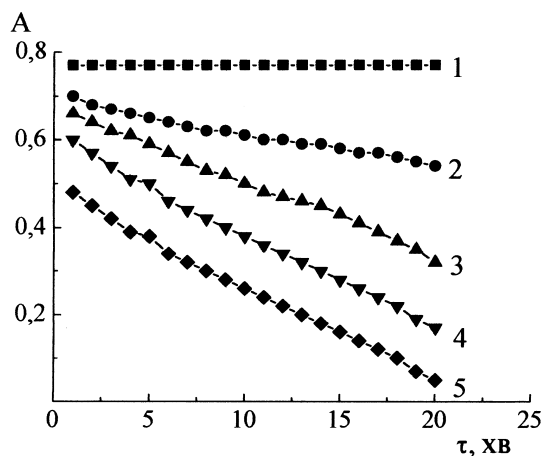
Оптичну густину розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-26 у кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використано також водяну баню з контактним термометром та муфельну піч з терморегулятором.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Перебіг ферум (III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від кислотності середовища, концентрації реагентів, порядку їх додавання, температури та заважаючих іонів. Концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб оптична густина розчинів при побудові градієнтного графіка змінювалася в межах 0.8—0.05.

Встановлено, що при збільшенні кислотності середовища, при сталому вмісті йодиду та концентрації інших реагентів аналітичний сигнал зменшується, тобто швидкість реакції збільшується. Максимальна кислотність середовища обмежується верхнім діапазоном вмісту йодиду, що визначається. При зменшенні кислотності середовища поряд з уповільненням каталітичної реакції може відбуватися гідроліз феруму (III) в складі галуни як реагента. При зростанні концентрації тіоціанату оптична густина розчинів збільшується, тобто збільшується вміст в системі ферум (III)-тіоціанатного комплексу, на фоні надміру якого утруднюється моніторинг каталітичної реакції. При концентрації тіоціанату, що є нижчою за оптимальну, оптична густина розчинів зменшується внаслідок неповного зв'язування феруму (III) в забарвлений комплекс. Збільшення концентрації NaNO₂ приводить до прискорення реакції між ферумом (III) та ніритом чи ніритом і тіоціанатом, а отже, до зменшення аналітичного сигналу при сталому вмісті йодиду. Зростання концентрації феруму (III) уповільнює реакцію, імовірно, внаслідок домінування окисно-відновної реакції між ферумом (III) і ніритом та зменшенням ступеня перетворення тіоціанату під впливом нітриту. Оптимальними для перебігу досліджуваної реакції за кімнатної температури при вмісті йодиду в межах 0—20 мкг/10 мл виявилися такі концентраційні умови: C_{HNO₃}=0.5; C_{KSCN}=2.4·10⁻³; C_{Fe(III)}=0.035; C_{NaNO₂}

=0.005 М. Як впливає з оптимальних концентраційних умов, ферум (III) має бути у надлишку порівняно з вмістом інших реагентів. Оптимальним виявився такий порядок зливання розчинів: до розчину, що аналізують, додають тіоціанат, далі кислий розчин феруму (III), що одночасно створює оптимальну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриту, який запускає перебіг каталітичної реакції.

Швидкість перебігу кінетичних каталітичних реакцій суттєво залежить від температури. При зростанні температури розчинів каталітична реакція суттєво прискорюється, що зумовлює підвищення чутливості визначення йодиду. Проте ускладненням каталітичних спектрофотометричних методик аналізу, у разі виконання їх ручним способом, є велика швидкість знебарвлення розчинів [6], що впливає на відтворюваність результатів аналізу. З огляду на це та для зручності роботи, а також враховуючи дані літератури з середнього вмісту загального йоду в свіжому молоці, для подальших досліджень нами обрано кімнатну температуру.



Кінетичні криві реакції окиснення тіоціанату ніритом у присутності йодиду, мкг І⁻ в 10 мл: 1 — 0; 2 — 5.0; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 (C_{KSCN}=2.4·10⁻³, C_{NaNO₂}=0.05, C_{Fe(III)}=0.035, C_{HNO₃}=0.5 М; t=24 °C; λ=490 нм).

На рисунку, як приклад, наведено типові кінетичні криві перебігу кінетичної реакції в присутності та за відсутності йодид-іонів за кімнатної температури (24 °C). Видно, що впродовж 20 хв спостерігається прямолінійна залежність між значенням оптичної густини розчинів і концентрацією йодиду.

У разі сухої високотемпературної пробопід-

готовки як озольуючі реагенти, найчастіше використовують гідроксиди чи карбонати лужних металів. З огляду на те, що йодид калію є менш летким при високих температурах порівняно з йодидом натрію, що утворюються при мінералізації проб, перевагу надають КОН чи K_2CO_3 . У роботі пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці та переведення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням поташу K_2CO_3 та сульфату цинку $ZnSO_4$ [7]. Для цього до 10–20 мл зразка свіжого молока в порцеляновому тиглі додавали 2 мл 30 %-го розчину K_2CO_3 і 1 мл 10 %-го розчину $ZnSO_4$. Суміш висушували, тигель накривали кришкою і в муфельній печі поступово впродовж 90 хв нагрівали до $450^\circ C$ і витримували зразок за цієї температури ще 1 год. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру озолення повторювали. Залишок обробляли водою при ретельному перемішуванні скляною паличкою впродовж 15 хв і переносили в пробірку. Тигель ополіскували водою, промивну воду вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії доводили водою до 10 мл. Суспензію інтенсивно перемішували впродовж 15 хв і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували. Розчин аналіту був 6 %-м відносно K_2CO_3 . Оскільки аналітична реакція перебігає в кислому розчині, то для підтримання сталої кислотності середовища розраховану кількість поташу вносили в розчини при побудові градувальних графіків.

Визначенню йоду у формі йодиду в модельних розчинах без пробопідготовки не заважають при кратних масових надмірах: 100000 — Ca, Mg, Zn; 10000 — Mn(II), Cu(II), Ni, Al, PO_4^{3-} , F^- ; 1000 — Cd, Br^- . Після описаної вище обробки відбувається повна мінералізація проб і руйнування інших компонентів, здатних вступати в редокс-реакції з компонентами каталітичної системи. Крім того, мікрокількості більшості металів у вигляді їх гідроксидів чи основних солей збираються на малорозчинних сполуках цинку як колектори та відокремлюються від розчину

Результати визначення йоду в зразках молока, виробленого в зимово-весняний період ($n=3$, $P=0.95$)

Проба	Г, мкг /л		S_r , %
	Введено	Знайдено	
"Лукавиця", м. Обухів	0	98.8	0.11
	10.0	107	0.13
Слов'яночка "Вімм-Білл Данн"	0	95.0	0.12
	10.0	104	0.15
"Кагма", м. Кагарлик	0	84.9	0.13
	10.0	95.2	0.14
Стандартний зразок сухого молока (Бельгія), що містить (5.00 ± 0.14) мкг I/г	0	(5.00 ± 0.15) мкг I/г	0.15

аналіту центрифугуванням чи фільтруванням.

Для поєднання методики пробопідготовки і наступного визначення, тобто для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градувального графіка і при визначенні аналіту, у разі побудови градувального графіка в кожний розчин вносили таку кількість K_2CO_3 , що міститься в аліквотній частині розчину проби. При визначенні йоду в кожний розчин додавали таку кількість води, що відповідає максимальному об'єму стандартного водного розчину йодиду, який вноситься при побудові градувального графіка.

Для побудови градувального графіка у пробірки місткістю ~15 мл вносили від 0 до 1.2 мл робочого розчину йодиду калію (100 мкг Г/мл) і воду до загального об'єму 1.2 мл. Далі в кожен пробірку додавали 3.8 мл 6 %-го розчину K_2CO_3 , 1 мл 0.024 М KSCN, 2 мл 0.173 М $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 24 М HNO_3 , 2 мл 0.0024 М $NaNO_2$. Загальний об'єм кожного розчину становив 10 мл. Розчини перемішували і пробірки занурювали у водяну баню при температурі $60^\circ C$. Через 30 хв для зменшення швидкості реакції пробірки опускали у водно-льодяну баню і через 10 хв реєстрували оптичну густину розчинів при $\lambda=460$ нм.

Загальний вміст йоду в зразках молока визначали наступним чином. У пробірки місткістю приблизно 15 мл вносили від 0 до 3.8 мл розчину проби молока після пробопідготовки і 6 %-го розчину K_2CO_3 до загального об'єму розчинів 3.8 мл. Далі в кожен пробірку додавали по

1.2 мл води, 1 мл 0.024 М розчину KSCN, 2 мл 0.173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2.4 М HNO_3 , 2 мл 0.0024 М NaNO_2 . Загальний об'єм кожного розчину становив 10 мл. Розчини перемішували і далі діяли, як при побудові градуального графіка.

Запропоновану методику використано для визначення вмісту загального йоду в зразках свіжого молока вітчизняного виробництва та в стандартному зразку сухого молока (таблиця). Метрологічні характеристики методики перевірено методом "введено—знайдено". При аналізі вказаних об'єктів відносно стандартне відхилення не перевищувало 0.15. Вміст загального йоду в зразках свіжого молока вітчизняного виробництва не перевищував рекомендований в країнах Євросоюзу (<100 мкг/мл).

ВИСНОВКИ. Оптимізовано високотемпературну методику пробопідготовки зразків молока та умови перебігу ферум (III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодидом, за кислотністю середовища, концентрацією та порядком додавання реагентів. Для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градуального графіка і при визначенні аналіту у разі побудови градуального графіка в кожний розчин рекомендовано вносити таку кількість K_2CO_3 , що міститься в аліквотній частині розчину проби, а при визначенні йоду — таку кількість води, що відповідає максимальному об'єму стандартного водного розчину йодиду,

який вноситься при побудові градуального графіка. Правильність методики перевірено методом "введено—знайдено" та аналізом стандартного зразка сухого молока.

РЕЗЮМЕ. Осуществлено сочетание сухой, с использованием K_2CO_3 , высокотемпературной минерализации проб с органической матрицей на примере молока с последующим определением общего иода в форме иодида кинетическим ферум (III)-нитритотиоцианатным методом.

SUMMARY. Implemented a combination of dry high-temperature sample preparation of samples with the organic matrix in the case of milk and the subsequent determination of total iodine in the form of iodide by kinetic ferum (III)-nitrito-thiocyanate method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дрозд А.В., Лобойченко В.М., Тишакова Т.С. // Журн. аналит. химии. -2011. -**66**, № 2. -С. 135—138.
2. Tanaka A., Obata K., Deguchi T. // Anal. Sci. -1986. -2, № 2. -Р. 197—198.
3. Трохименко О.М., Зайцев В.М. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 5. -С. 491—494.
4. Nogueira A.R., Mockiuti F., Souza G.B., Primavesi O. // Anal. Sci. -1998. -**14**. -Р. 559—564.
5. Moxon R.E. // Analyst. -1984. -**109**. -Р. 425—430.
6. Moxon R.E., Dixon E.J. // Ibid. -1980. -**105**. -Р. 344—352.
7. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 2. -С. 192—194.