

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
С. В. ВОЛКОВ

Заместители главного редактора
А. Г. БЕЛОУС
В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ
В. П. АНТОНОВИЧ
В. Н. БЕЛЯКОВ
А. И. ВОВК
В. В. ГОНЧАРУК
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. П. КУХАРЬ
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Э. В. ПАНОВ
В. И. ПЕХНЬО
А. Ф. ПОПОВ
Н. С. СЛОБОДЯНИК
Ю. И. ТАРАСЕВИЧ
И. О. ФРИЦКИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А. Г. БЕЛОУС, А. И. ВОВК, А. А. ОМЕЛЬЧУК
Редактор П. А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 08.04.2015. Формат 84×108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13.44.
Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 90 экз. Заказ 4204.

Типография ИД "Академперіодика" НАН України. 01004, Київ-4, ул. Терещенківська, 4.
Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 81
апрель
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Провідність твердих розчинів гетеро-
валентного заміщення на основі фторидів плюмбуму (II) та стануму (II) 73
- ДІАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., КАЗДОБІН К.О. Мікрохвильовий синтез біс(оксалато)-
боратів лужних металів 79
- МАЛАХОВСЬКА Т.О., ФІЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю., СОЛОМОН А.М. Квазі-
бінарні перерізи та порівняльний аналіз взаємодії в потрійних системах $Tl-Pb-Se(Te)$ 84
- ПЕРЕПЕЛИЦЯ О.П., САМЧУК А.І., ПИЩАЙ І.Я., ПЕТРЕНКО Т.В., ЩЕНКО В.М. Дослідження хіміч-
них властивостей кальційкарбонатного осаду 88
- ЖЕЛТВАЙ І.І., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Люмінесцентні властивості комплексу європію з
налідиксовою кислотою 92
- ЮРЧЕНКО О.І., БАКЛАНОВ О.М., БЕЛОВА О.О., КАЛІНЕНКО О.С., БАКЛАНОВА Л.В., ЛАРІН В.І.
Інтенсифікація сухої мінералізації продуктів парами окиснювачів з ІЧ-випромінюванням 98

Електрохімія

- КУЦІЙ А.В., МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗІН Л.Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на
титанових з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчаноокислих розчинах 108
- ЛИСЕНКО Л.Л., МІЩУК Н.О., БОРОВИЦЬКИЙ М.Ю., РИНДА О.Ф. Електроосмотичне збезвод-
нювання тонкодисперсних глинистих матеріалів 110
- ХОДИКІНА М.О., ПЕРШИНА К.Д., КАЗДОБІН К.О. Електрохімічні властивості іммобілізованих
ферментних препаратів *Raphanus sativus L. Var. niger* на водонерозчинних підложках 116

Хімія високомолекулярних сполук

- РЯБОВ С.В., КОБРИНА Л.В., ЛАПТІЙ С.В., ТАРАСЮК О.П., РОГАЛЬСЬКИЙ С.П. Особливості ком-
плексоутворення в системі β -циклодекстрин—іонні рідини 120
- ГОРДІЄНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЬОВА Г.М. Структура і фізико-механічні властиво-
сті систем, що кристалізуються, лінійний поліетилен—нанорозмірні карбіди 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Проводимость твердых растворов ге-
теровалентного замещения на основе фторидов свинца(II) и олова(II) 73
- ДИАМАНТ В.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., КАЗДОБИН К.А. Микроволновой синтез бис(оксалато)-
боратов щелочных металлов 79

МАЛАХОВСКАЯ Т.А., ФИЛЕП М.И., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю., СОЛОМОН А.М. Квази-бинарные разрезы и сравнительный анализ взаимодействия в тройных системах Ti—Pb—Se(Te)	84
ПЕРЕПЕЛИЦА А.П., САМЧУК А.И., ПИЩАЙ И.Я., ПЕТРЕНКО Т.В., ИЩЕНКО В.М. Исследование химических свойств кальцийкарбонатного осадка	88
ЖЕЛТВАЙ И.И., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Люминесцентные свойства комплекса европия с налидиксовой кислотой	92
ЮРЧЕНКО О.И., БАКЛАНОВ А.Н., БЕЛОВА Е.А., КАЛИНЕНКО О.С., БАКЛАНОВА Л.В., ЛАРИН В.И. Интенсификация сухой минерализации продуктов парами окислителей с ИК-облучением	98

Электрохимия

КУЦЫЙ А.В., МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Ф. Сравнительные исследования анодных процессов на титановых с родиевым покрытием, родиевых и платиновых электродах в сернокислых растворах	103
ЛЫСЕНКО Л.Л., МИЩУК Н.А., БОРОВИЦКИЙ Н.Ю., РЫНДА Е.Ф. Электроосмотическое обезвоживание тонкодисперсных глинистых материалов	110
ХОДЫКИНА М.О., ПЕРШИНА Е.Д., КАЗДОБИН К.А. Электрохимические свойства иммобилизованных ферментных препаратов <i>Raphanus sativus</i> L. Var. <i>niger</i> на водонерастворимых подложках	116

Химия высокомолекулярных соединений

РЯБОВ С.В., КОБРИНА Л.В., ЛАПТИЙ С.В., ТАРАСЮК О.П., РОГАЛЬСКИЙ С.П. Особенности комплексообразования в системе β-циклодекстрин—ионная жидкость	120
ГОРДИЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЕВА Г.Н. Структура и физико-механические свойства кристаллизующихся систем линейный полиэтилен—наноразмерные карбиды	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

POGORENKO Yu.V., PSHENICHNYI R.N., OMELCHUK A.A. The conductivity of heterovalent substitution solid solutions lead(II) and tin(II) fluorides	73
DIAMANT V.A., TRACHEVSKII V.V., KAZDOBIN K.A. Microwave-assisted synthesis of bis(oxalato) alkali metal borates	79
MALAKHOVSKAYA T.A., FILEP M.I., SABOV M.Yu., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu., SOLOMON A.M. Quasi-binary sections and comparative analysis of interaction of ternary systems Ti—Pb—Se(Te)	84
PEREPELITSA A.P., SAMCHUK A.I., PISCHAI I.Ya., PETRENKO T.V., ISCHENKO V.N. Study of chemical properties of calcium carbonate sediment	88
ZHELTVAI I.I., MESHKOVA S.B., DOGA P.G. Luminescent properties of europium complex with nalidixic acid	92
YURCHENKO O.I., BAKLANOV A.N., BELOVA Ye.A., KALINENKO O.S., BAKLANOVA L.V., LARIN V.I. The intensification of products dry mineralization by the oxidant vapors with IR-emission	98

Electrochemistry

KUTSYI A.V., MANILEVICH F.D., KOZIN L.F. Comparative investigation of anodic processes at rhodium-coated titanium electrodes, rhodium and platinum electrodes in sulfate solutions	103
LYSENKO L.L., MISHCHUK N.A., BOROVITSKII N.Yu., RYND A.O.F. Electroosmotic dewatering of fine clay materials	110
KHODYKINA M.O., PERSHINA Ye.D., KAZDOBIN K.A. Electrochemical properties of the immobilized enzyme preparations <i>Raphanus sativus</i> L. Var. <i>niger</i> on insoluble substrates	116

Chemistry of High-Molecular Compounds

RIABOV S.V., KOBRINA L.V., LAPTII S.V., TARASYUK O.P., ROGALSKII S.P. Features of the complexation in the system β-cyclodextrin—ionic liquid	120
GORDIENKO V.P., MUSTIATSA O.N., KOVALEVA G.N. The structure, physical and mechanical properties of crystallizing systems linear polyethylene—nanosized carbides	124

УДК 544.6.018.42-16

Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ (II) ТА СТАНУМУ (II)

Приведено результати досліджень транспортних властивостей систем KYF_4-PbF_2 та $PbF_2-YF_3-SnF_2$ у залежності від складу та структур, що в них утворюються. Синтезовані тверді розчини гетеровалентного заміщення $xKYF_4-(1-x)PbF_2$ ($0.47 \leq x \leq 0.69$) та $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ ($0 \leq x \leq 0.17$) містять структурно-нееквівалентні аніони фтору. Провідність отриманих зразків забезпечується переважно міжвузловими аніонами фтору. Електронна провідність синтезованих фаз на 2–3 порядки величини менша за іонну.

ВСТУП. Дифториди плумбуму та стануму і матеріали на їх основі відносяться до класу фторид-іонних твердих електролітів, іонна рухливість яких обумовлена наявністю позиційних розупорядкувань в аніонній підгратці [1, 2]. Фторид-іонний транспорт дуже чутливий до порушення стехіометрії в твердих розчинах на основі кубічної модифікації $\beta-PbF_2$ за рахунок компенсації надлишкового заряду гетеровалентних замісників. При цьому концентрація дефектів кристалічної ґратки визначається вмістом замісника і може контролюватися в доволі широких межах, що дає можливість певним чином передбачувати властивості твердих розчинів [3].

При заміні частини іонів Pb^{2+} (до 15 %) катіонами трьохвалентних металів утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, які в цілому зберігають структуру вихідної сполуки [4]. При цьому збільшується концентрація міжвузлових іонів $(F_i^-)_{Pb}$ у ґратці дифториду плумбуму:



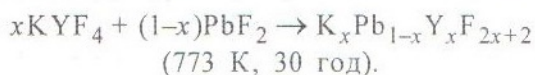
Іонний перенос у твердих розчинах обумовлений міграцією міжвузлових іонів фтору, що виникають у флюоритовій ґратці за рахунок заміщення Pb^{2+} іонами M^{3+} [5].

Взаємозв'язок між провідністю та складом композицій на основі фторидів стануму та плумбуму однозначно не встановлено. Відомо, що в одних випадках гетеровалентні замісники, наприклад Y^{3+} , сприяють зменшенню провідності, а в інших — збільшенню (Bi^{3+}) [6, 7]. У зв'язку з можливістю створення електрохімічних прист-

роїв різного призначення на основі зазначених вище сполук [3] виявлення залежності між їх провідністю та складом представляє не лише практичний, а й науковий інтерес.

У даному повідомленні приведені результати досліджень транспортних властивостей у системах $xKYF_4-(1-x)PbF_2$ та $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ у залежності від складу та структур, що в них утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними речовинами для синтезу були $Pb(NO_3)_2$, KF , Y_2O_3 кваліфікації х.ч., SnF_2 , NH_4F , HNO_3 — ч.д.а. Фториди плумбуму (II) та ітрію отримували осадженням [8], KYF_4 — співосадженням [9]. Тверді розчини в системі KYF_4-PbF_2 одержували методом твердофазного синтезу за схемою:



Синтез твердих розчинів у системі $PbF_2-YF_3-SnF_2$ проводили в два етапи. Спочатку спіканням при 973 К отримували гетеровалентні тверді розчини в системі $(1-x)PbF_2-xYF_3$ [10]. Останні кристалізуються у флюоритовому структурному типі, як і вихідний $\beta-PbF_2$. На другому етапі тверді розчини сплавляли з еквімолярною кількістю дифториду стануму [11].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з $CuK\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град.

Питому провідність сполук досліджували мостовим методом за допомогою мосту змінного

струму Р5083 при частоті 70 кГц. Використовували пресовані зразки діаметром 8 мм та товщиною 2.5–3.0 мм. В якості струмопідвідних контактів застосовували платинові електроди. Вимірювання проводили в інтервалі 298–773 К для твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ та при 298–573 К — для сполук складу $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$. Питому електропровідність розраховували за рівнянням: $\sigma = l/sR$, де l — товщина таблетки; s — площа контакту; R — активний опір.

Електронну складову провідності вивчали поляризаційним методом Хебба–Вагнера [12] в електрохімічній комірі: (–)Ni/NiF₂|ТЕЛ|Pt(+).

Катодом служила суміш порошків нікелю, фториду нікелю та фториду кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1. Фторид кальцію додавали для усунення електродної поляризації. Анодом була полірована платинова пластина. Термостатовану комірку ступінчато поляризували джерелом струму в інтервалі потенціалів 0.2–2.3 В. Струм, що проходив через комірку, вимірювали цифровим мультиметром АВМ-4307.

Спектри імпедансу знімали в комірі з платиновими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab-30, Eкоchemie BV (Нідерланди), оснащеному модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц. Управління модулем проводили згідно з програмою Autolab 4.7 з наступною обробкою в пакеті Zview 2.1b.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Тверді розчини $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$. За результатами РФА встановлено, що однофазні тверді розчини флюоритової структури в системі KYF_4 – PbF_2 утворюються при вмісті KYF_4 від 47 до 69 % мол. Параметри провідності синтезованих фторпровідних фаз оцінювали за рівнянням Арреніуса–Френкеля (табл. 1):

$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT),$$

де A — передекспоненціальний множник; ΔE_a — енергія активації провідності; k — стала Больцмана.

Із представлених у табл. 1 даних видно, що зі збільшенням вмісту x у твердих розчинах провідність зростає, а енергія активації прямо пропорційно зменшується. Така залежність може бути обумовлена збільшенням концентрації дефектів у фторидній підґратці флюоритової структури за рахунок компенсації різниці зарядів Pb^{2+}

Т а б л и ц я 1

Параметри іонної провідності твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$

Зразок	$\Delta E_a \pm 0.01$, eВ	$\lg A$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$	0.61	4.86	$1.1 \cdot 10^{-6}$ $1.0 \cdot 10^{-2}$	362 773
$K_{0.55}Pb_{0.45}Y_{0.55}F_{3.1}$	0.59 0.45	3.54 3.88	$6.3 \cdot 10^{-8}$ $6.0 \cdot 10^{-3}$	363 773
$K_{0.6}Pb_{0.4}Y_{0.6}F_{3.2}$	0.52 0.43	2.81 3.72	$4.2 \cdot 10^{-8}$ $1.5 \cdot 10^{-2}$	333 773
$K_{0.65}Pb_{0.35}Y_{0.65}F_{3.3}$	0.57 0.30	3.54 2.99	$8.1 \cdot 10^{-8}$ $1.3 \cdot 10^{-2}$	350 773

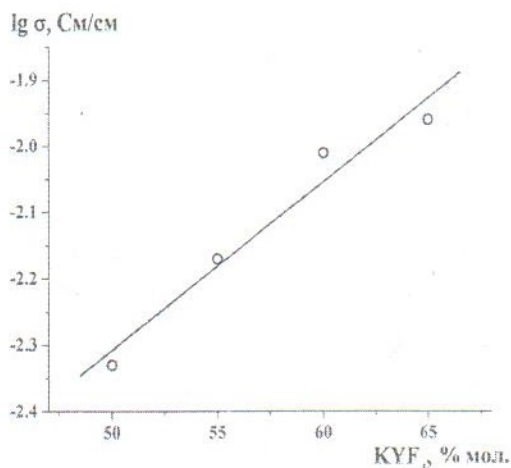


Рис. 1. Залежність аніонної провідності твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ від вмісту KYF_4 при 700 К.

і гетеровалентних катіонів K^+ і Y^{3+} [13, 14]. Характер залежності провідності синтезованих фаз від концентрації KYF_4 представлено на рис. 1.

Методом поляризаційного насичення [12] визначено внесок електронної складової в загальну провідність твердих розчинів і встановлено, що електронна складова на 2–3 порядки менша за іонну. Із отриманих даних розраховані числа переносу іонів фтору в синтезованих сполуках, значення яких зростають при збільшенні вмісту KYF_4 від 0.52 до 0.97.

На прикладі зразка $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ показано характерні для всіх твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ спектри імпедансу, побудовані у координатах Найквіста (рис. 2). В усьому до-

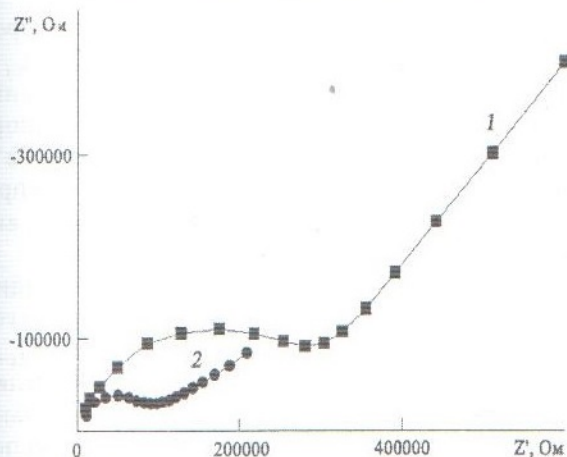


Рис. 2. Годографи імпедансу твердого розчину $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ у координатах Найквіста при температурах 293 (1) та 523 (2) К.

сліджуваному інтервалі температур на спектрах можуть бути виділені дві ділянки: у високо-частотній частині реєструється півколо (область кінетичного контролю), а в низькочастотній — пряма (дифузійно контрольована область). Зі зростанням температури спостерігається зміщення півкола у високочастотну область зі зменшенням його діаметру, що зумовлено збільшенням провідності зразка. Слід зазначити, що на спектрах імпедансу при всіх температурах спостерігається тільки одне напівколо, що свідчить на користь фарадеївського переносу заряду в полікристалічних зразках і відсутності вкладу поверхневої провідності зерен.

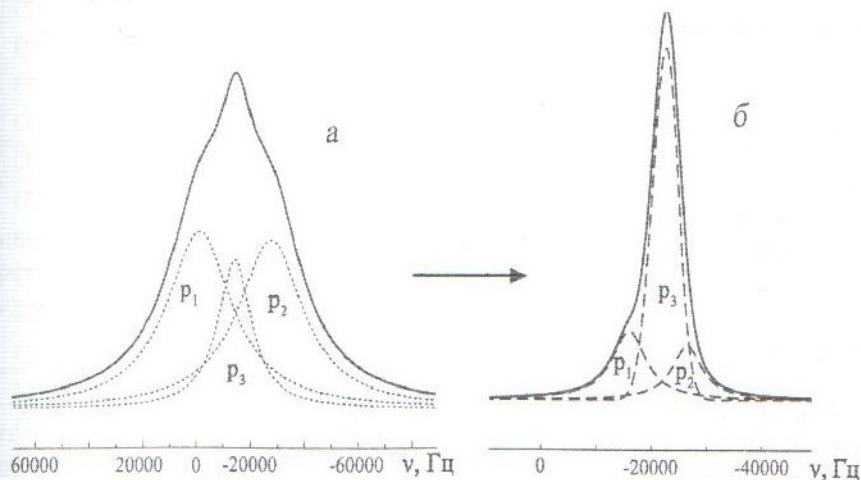


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{19}F твердого розчину $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ при 300 (а) та 600 К (б).

Додаткову інформацію про іонну рухливість твердих розчинів у системі KYF_4-PbF_2 отримано методом ЯМР ^{19}F . Встановлено, що з підвищенням температури відбувається трансформація спектрів ЯМР ^{19}F і перерозподіл площ сигналів-суперпозицій, що обумовлено еволюцією іонної рухливості у фторидній підґратці при зміні температури: жорстка ґратка → локальна рухливість → дифузія іонів фтору (рис. 3).

При температурах нижче 350 К спектри ЯМР ^{19}F твердих розчинів представлені широкими асиметричними лініями. Спостережувана форма спектра обумовлена наявністю структурно-нееквівалентних іонів фтору в їх матриці. Спектр ЯМР ^{19}F зразка $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ при 300 К можна представити як результат додавання трьох складових: p_1 і p_2 гаусової і p_3 — лоренцевої форми. Це дає підстави вважати, що у фторидній підґратці синтезованих фаз одночасно присутні іони фтору в трьох нееквівалентних позиціях.

Тверді розчини $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$. З усіх відомих на сьогодні твердих фторопровідних електродитів найкращими транспортними властивостями характеризується $PbSnF_4$, провідність якого вже при кімнатній температурі становить $\sim 10^{-4}$ См/см. Певний інтерес викликає питання, як зміниться характер динамічних процесів у сполуці $PbSnF_4$, в якій частина катіонів заміщена іншим катіоном. Прикладом цьому можуть бути результати дослідження іонної провідності $PbSnF_4$, в якому частина іонів Pb^{2+} і/або Sn^{2+} були заміщені катіонами Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} і Na^{+}

[15]. Допування $PbSnF_4$ фторидами лужних металів призводить до пониження енергії активації локальних рухів у фторидній підґратці [16].

У системі $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ тверді розчини зі структурою $\beta-PbSnF_4$ утворюються в інтервалі концентрацій YF_3 0—17% мол. Досліджено транспортні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$. Встановлено, що при незначному ($x \leq 0.03$) заміщенні іонів Pb^{2+} іонами Y^{3+} електропровідність синтезованих сполук $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ менша (майже на порядок ве-

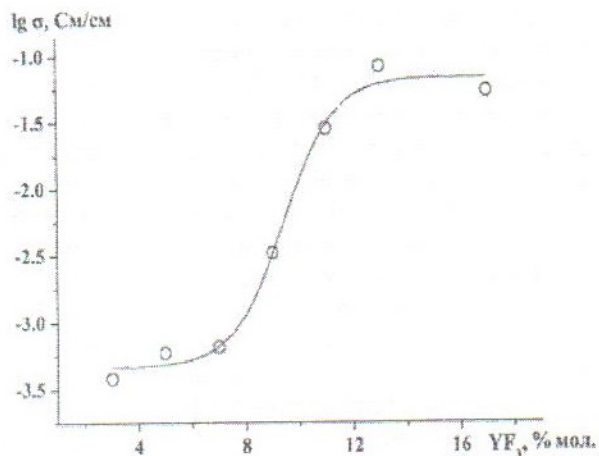


Рис. 4. Залежність аніонної провідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від концентрації YF_3 при 453 К.

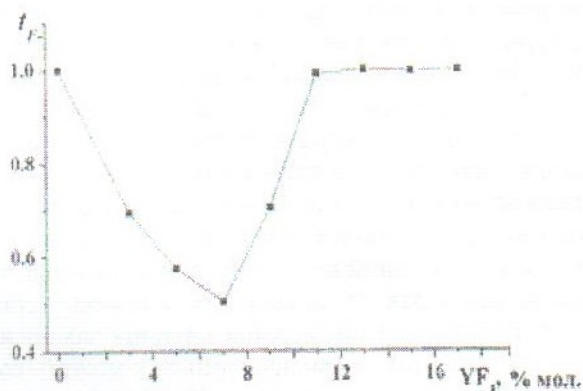


Рис. 5. Залежність чисел переносу іонів фтору твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від концентрації YF_3 .

личини) за провідність β - $PbSnF_4$. Зразок складу $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$ має приблизно однакові із стехіометричною сполукою β - $PbSnF_4$ значення провідності у високотемпературній області. При подальшому зростанні вмісту YF_3 ($x \geq 0.1$) електропровідність синтезованих фаз збільшується. Найвищу провідність має зразок складу $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$. У порівнянні з провідністю β - $PbSnF_4$ при 373 К вона на порядок величини більша і складає $2.1 \cdot 10^{-1}$ См/см.

Залежність питомої провідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від вмісту YF_3 при 453 К представлена на рис. 4. Параметри іонної провідності синтезованих розчинів гетеровалентного заміщення в системах $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ наведені в табл. 2.

Методом Хейбба-Вагнера визначено внесок

електронної складової в загальне значення провідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($\sigma_{ел} \sim 10^{-5}$ См/см) і розраховано числа переносу іонів фтору в синтезованих сполуках (рис. 5). Встановлено, що при незначному заміщенні іонів Pb^{2+} числа переносу іонів фтору зменшуються, а при $x \geq 0.07$ зростають і оцінюються значеннями, вищими за 0.99.

Отримані спектри імпедансу для твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ при 293 К подібні до годографів для твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (рис. 6, а). Зі збільшенням температури їх вигляд змінюється і при $T > 400$ К залишається тільки дуга (рис. 6, б), що описує поведінку на межі поділу електрод/твердий розчин.

За результатами ЯМР-спектроскопії встановлено, що при 300 К спектри є суперпозицією трьох складових, представлених асиметричною лінією з $\Delta H(F) \sim 4.5$ кГц, що свідчить про структурну нееквівалентність іонів фтору в кристалічній ґратці. У порівнянні з системою KYF_4-PbF_2 для сполук $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ характерний дещо інший перерозподіл інтенсивностей складових сигналів I_{p1} , I_{p2} та I_{p3} (рис. 7), що може бути обумовлено більшою кількістю міжвузлових

Т а б л и ц я 2

Параметри іонної провідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

Зразок	ΔE_a , еВ	$\lg A$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
β - $PbSnF_4$	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	373
	0.20	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03}$	0.48	4.49	$7.84 \cdot 10^{-5}$	373
	0.25	1.92	$2.65 \cdot 10^{-3}$	573
$Pb_{0.95}Y_{0.05}SnF_{4.05}$	0.40	3.83	$2.47 \cdot 10^{-4}$	373
	0.18	1.39	$3.34 \cdot 10^{-3}$	573
$Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$	0.47	5.42	$5.36 \cdot 10^{-4}$	373
	0.30	3.32	$3.07 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$	0.17	3.01	$1.67 \cdot 10^{-3}$	373
	0.54	7.18	0.0606	573
$Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$	0.24	4.28	$4.41 \cdot 10^{-3}$	373
	0.53	7.42	0.210	573
$Pb_{0.83}Y_{0.17}SnF_{4.17}$	0.30	4.70	$3.25 \cdot 10^{-2}$	373
	0.72	9.99	0.128	573

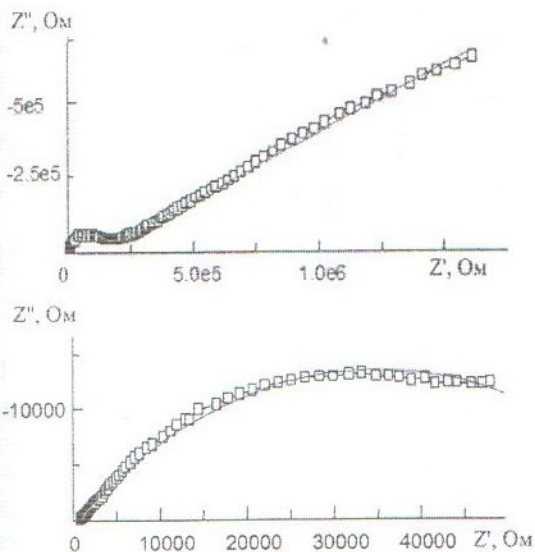


Рис. 6. Годографи імпедансу твердого розчину $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$ у координатах Найквіста при 293 (а) та 473 К (б).

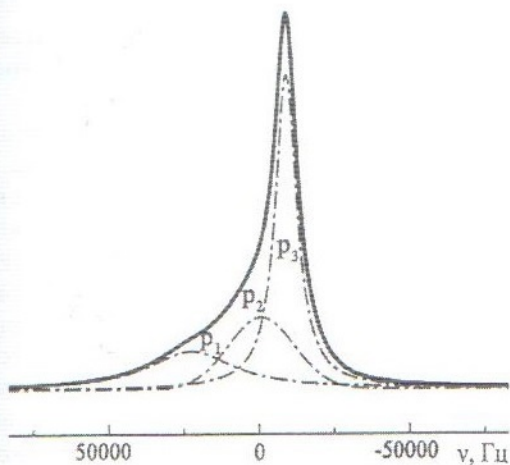


Рис. 7. Розклад експериментального спектру твердого розчину $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$ на компоненти ($T=300$ К).

іонів фтору у синтезованих зразках. Отримані результати ЯМР-спектроскопії корелюються з даними імпеданс-спектроскопії.

ВИСНОВКИ. У досліджених системах $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$ ($0.47 \leq x \leq 0.69$) та $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ ($0 \leq x \leq 0.17$) утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, провідність яких при $T > 400$ К вища у порівнянні з чистими $\beta\text{-PbF}_2$ та $\beta\text{-PbSnF}_4$ відповідно. Електропровідність синтезованих зразків твердих розчинів сис-

теми $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$ прямо пропорційна вмісту в них гетеровалентних замісників, а енергія активації обернено пропорційна, що свідчить на користь міжвузлового механізму переносу аніонів фтору. Для сполук $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ така залежність не є характерною.

Дані ЯМР-спектроскопії на ядрах ^{19}F вказують на наявність у твердих розчинах структурно-нееквівалентних аніонів фтору, серед яких значна частка належить міжвузловим аніонам фтору та при збільшенні температури зростає. Електронна складова провідності на 2–3 порядки величини менша за іонну. Це дозволить використовувати синтезовані фази для створення електродних та електролітних матеріалів електрохімічних пристроїв різного призначення.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты исследования транспортных свойств систем $\text{KYF}_4-\text{PbF}_2$ и $\text{PbF}_2-\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ в зависимости от состава и образующихся в них структур. Синтезированные твердые растворы гетеровалентного замещения $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$ ($0.47 \leq x \leq 0.69$) и $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ ($0 \leq x \leq 0.17$) содержат структурно-неэквивалентные анионы фтора. Проводимость полученных образцов обеспечивается в основном междоузельными анионами фтора. Электронная проводимость синтезированных фаз на 2–3 порядка величины меньше, чем ионная.

SUMMARY. It has been shown the results of investigations of transport properties of system $\text{KYF}_4-\text{PbF}_2$ and $\text{PbF}_2-\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ with depending of composition and structures that are found. It has been synthesized the heterovalent substitution solid solutions $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$ ($0.47 \leq x \leq 0.69$) and $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$ ($0 \leq x \leq 0.17$) that contain structurally-nonequivalent fluorine ions. The conductivity of obtaining samples mainly provided interstitial fluorine anions. Electronic conductivity of synthesized phases is 2–3 orders lower than ionic.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1986.
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. -2007. -52, № 5. -С. 870–892.
3. Иванов-Шип А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. -Т. 2. -СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010.
4. Kavun V. Ya., Slobodyuk A.B., Gnedenkov S.V. et al. // J. Struct. Chem. -2007. -48, № 5. -P. 840–847.
5. Сорокин Н.И. // Неорганические материалы. -1997. -33, № 1. -С. 5–16.
6. Ito Y., Koto K., Yoshikado S., Ohachi T. // Solid State Ionics. -1986. -18–19. -P. 1202–1207.

7. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А. и др. // Физика тв. тела. -2002. -**44**, № 8. -С. 1446—1449.
8. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Пер. с нем. / Под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
9. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 11. -С. 1802—1806.
10. Patwe S.J., Balaya P., Goyal P.S. et al. // Materials Res. Bull. -2001. -**36**. -Р. 1743—1749.
11. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. // Неорган. материалы. -2001. -**37**, № 11. -С. 1378—1382.
12. Wagner C. // Z. Elektrochem. -1956. -**60**, № 1. -Р. 4—6.
13. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А. и др. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 11. -С. 1388—1396.
14. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А. и др. // Там же. -2007. -**43**, № 3. -С. 352—361.
15. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. -1992. -**52**. -Р. 53—59.
16. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. // Журн. структур. химии. -2012. -**53**, № 2. -С. 292—296.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Сумський державний педагогічний університет
ім. А.С.Макаренка

Надійшла 28.11.2014

В.А.Диамант, В.В.Трачевский, К.А.Каздобин

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Выполнен синтез бис(оксалато)боратов натрия, калия, рубидия и цезия (NaBOB , KBOB , RbBOB и CsBOB) микроволновым методом. Применение метода позволило сократить время синтеза в 8–10 раз и получить выход продукта, близкий к количественному. с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии доказана структура веществ, а методами термогравиметрии и рентгенофазового анализа определены чистота продуктов и характер примесей.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что синтез натрий-бис(оксалато)бората (NaBOB) проводят сухой реакцией исходных веществ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 и $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при добавлении NaOH в водный раствор щавелевой и борной кислот на протяжении 2 сут при температуре 55°C [1, 2]. В патенте [3] предлагается вариант синтеза NaBOB : эквимолярную смесь исходных веществ перетирали и нагревали несколько часов при 140°C под вакуумом. В работе [4] применяли твердофазный синтез NaBOB , а в [5] высушивали водный раствор компонентов на масляной бане и досушивали в вакууме.

Авторы статей [1, 2, 4] получали натрий-бис(оксалато)борат как промежуточный продукт в синтезе тетраалкиламмонийных солей бис(оксалато)боратной кислоты, которые изучаются как альтернативные компоненты электролитов для электрохимических источников тока. Использование $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и $\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ в качестве промежуточных продуктов синтеза бис(оксалато)боратных солей с органическими катионами экономически более целесообразно, чем прямой синтез [6]. Эти соли также могут быть промежуточными продуктами при синтезе бис(хелато)боратной кислоты, стойкой в растворах апротонных полярных растворителей, которую применяют для катализа органических реакций [3]. Также предлагается использовать бис(оксалато)бораты лития, натрия и калия в количестве от 0.2 до 0.025 М как добавку в основной электролит для литий-ионного аккумулятора с целью защиты алюминиевого токосъемника и других алюминиевых составляющих аккумулятора, находящихся в контакте с электролитом, от коррозии [7]. В статье [4] рассматривают соль $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ как альтернативный компонент для

электролита натрий-ионного аккумулятора.

Для калий- и натрий-бис(оксалато)бората представлены результаты рентгеноструктурного исследования [5, 8], а относительно солей рубидия и цезия высказано [3] предположение о возможности их синтеза по методике, аналогичной таковой для солей лития и натрия. Более быстрым и энергетически экономичным является микроволновой метод. Синтез осуществляют по методике, аналогично примененной при получении бис(оксалато)бората лития [9].

Цель настоящей работы — оптимизация синтеза бис(оксалато)боратов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез проводили методом высушивания водного раствора компонентов в сушильном шкафу и в микроволновой печи (Saturn ST-MW7153, мощность 350 Вт), очищали высаливанием. Щавелевую и борную кислоты дважды перекристаллизовывали из водного раствора по стандартной методике с целью повышения их чистоты. Чистота реактивов определялась кислотно-основным титрованием. Карбонаты и щелочи оттитровывали по фиксалу соляной кислоты, а кислоты — по раствору NaOH с концентрацией, поверенной по фиксалу соляной кислоты. Синтезированные соли хранились плотно упакованными в атмосфере сухого бокса.

Термогравиметрические исследования выполняли на приборе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D. Навеска образца — 200 мг, скорость съемки — $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ЯМР-исследования NaBOB , KBOB , RbBOB и CsBOB проводили на ядрах ^{13}C и ^{11}B для концентрированных растворов в ДМСО на приборе Bruker Ewans ANANCE 400 (MHz) Ultra Shield. ЯМР ^{13}C измеряли относительно CH_3 -

COOH, а ЯМР ^{11}B — относительно H_3BO_3 .

ИК-спектры снимали на приборе Spectrum ВХ-П. Образцы солей, имеющие в составе катион калия, растирали с КВг в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки под давлением 150 атм, образцы с катионом натрия растирали с NaВг квалификации х.ч. (просушенным 5 ч при 220 °С) в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки, образцы с катионом цезия растирали с CsВг квалификации х.ч. (просушенным 5 ч при 220 °С) в массовом соотношении 1:7 и прессовали в таблетки.

Рентгенограммы снимали на приборе ДРОН-3 и Shimadzu 6000 на линии $\text{CuK}\alpha$. Образцы для рентгенофазового анализа отбирали в виде хорошо размолотого порошка. Расшифровка спектров произведена с помощью базы данных рентгеновских спектров PDF-WIN 98.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования образца бис(оксалато)бората натрия показали, что после обработки СВЧ-излучением в образце остается некоторое количество воды (рис. 1), а после досушки в вакууме следы воды не обнаруживаются. Разложение NaBOB происходит

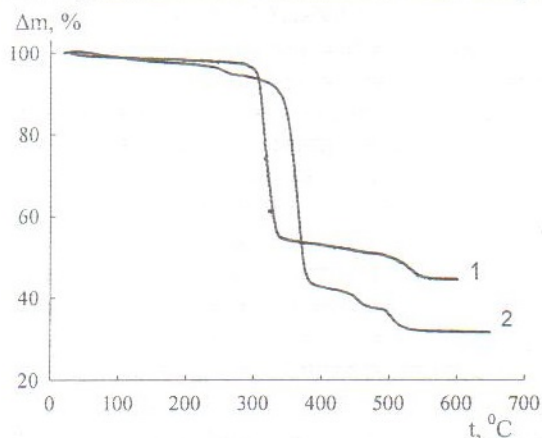
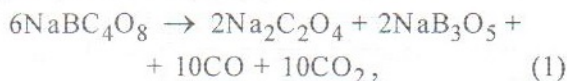


Рис. 1. Термогравиметрический анализ NaBOB (1) и KBOB (2), полученных СВЧ-синтезом.

ходит аналогично разложению литиевой соли [10] по реакциям (1)–(3).

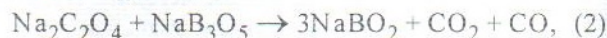


теоретическая массовая доля остатка —

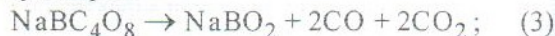
$$100 \cdot (\text{M}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{NaB}_3\text{O}_5)) / (6 \cdot \text{M}(\text{NaBC}_4\text{O}_8)) = 42.8 \%,$$

что практически совпадает с полученным результатом — 42.53 %.

В интервале температур 450–550 °С происходит дополнительная потеря массы, и конечный остаток составляет, на основе экспериментальных данных, 31.33 % исходной массы, что отвечает реакции:



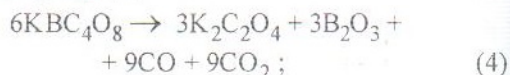
или суммарно —



теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot \text{M}(\text{NaBO}_2) / \text{M}(\text{NaBC}_4\text{O}_8) = 31.36 \%.$$

Калийная соль ведет себя иначе. Хотя вид ТГ-кривой сходен с таковыми для натрий- и литий-бис(оксалато)боратов [10], соответствующим изломам кривой отвечают другие общие реакции. Разложение KBOB происходит в две стадии при тех же температурах, что и натриевой и литиевой соли, но у KBOB первая стадия разбита на два процесса:



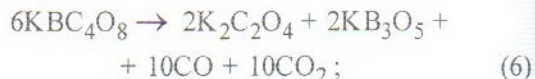
теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot (\text{M}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{B}_2\text{O}_3)) / (2 \cdot \text{M}(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 52.2 \%.$$

Это весьма близко к значению, полученному экспериментально — 53 % (рис. 1). В области температур 450–550 °С происходит дополнительная потеря массы, и конечный остаток составляет, исходя из экспериментальных данных, 45 % исходной массы, что соответствует реакции:



или в целом:

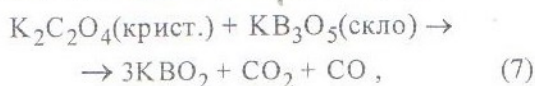


теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot (\text{M}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{KB}_3\text{O}_5)) / (3 \cdot \text{M}(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 46.88 \%.$$

Реакция, которая проходит в таком температурном интервале для солей лития и натрия, в случае калия идет либо очень медленно, либо при более высокой температуре. Небольшое расхождение между теоретическими и эксперимен-

тальными данными можно объяснить тем, что приведенная ниже реакция осуществляется в условиях съемки медленно и не полностью:



или суммарно —



теоретическая массовая доля остатка —

$$100 \cdot \text{M}(\text{KBO}_2) / \text{M}(\text{KBC}_4\text{O}_8) = 36.24 \, \%.$$

Термическая стойкость в ряду LiBOB, NaBOB и KBOB проходит через максимум — 293 [10], 333 и 290 °С. Расхождение величин термической стойкости бис(оксалато)бората натрия, которые возникли между полученной экспериментально (333 °С) и указанной в литературе (345 °С) [4], можно объяснить различной скоростью съемки. Все образцы бис(оксалато)боратов снимали при скорости развертки температуры 5 °С/мин, а в [4] съемка происходила быстрее, со скоростью 15 °С/мин. Бис(оксалато)бораты рубидия и цезия в своем поведении, вероятно, должны напоминать соли калия, так как в силу большего размера катиона могут стабилизировать анионы большего размера, то есть будут термически стойки при температуре 290 °С.

Для досушенного в вакууме образца NaBOB выполнен рентгенофазовый анализ. Данные РФА представлены на рис. 2 с указанием примесных пиков, которые можно сравнить с при-

Т а б л и ц а 1

Данные рентгеноструктурного анализа примесей в KBOB и RbBOB

Примесные вещества	Рентгеновские спектры возможных примесей		Эталонные спектры PDF-WIN 98	
	2θ	I	2θ	I
β-KB ₃ O ₅	29.15	52.7	29.103	100
	34.95	32.9	34.933	70
	22.08	7.7	22.084	10
	40.50	8.6	40.406	20
	47.52	14.4	47.294	20
	52.67	10.4	52.656	30
K ₂ C ₂ O ₄	27.21	22.1	27.443	100
	33.69	10.3	33.824	50
	42.79	25.4	42.859	50
	44.39	21.2	44.406	50
α-Rb ₂ CO ₃	28.70	7.5	28.653	100
	30.19	14.4	30.22	100
Rb ₂ B ₁₈ O ₂₈	13.12	26.9	13.183	16
	25.08	6.5	25.207	35
	26.50	28.2	26.666	100
	42.12	12.9	42.192	40

веденными в литературе [6].

При анализе рентгенограммы KBOB найдены примесные пики таких веществ, как β-KB₃O₅ и K₂C₂O₄. Все идентифицированные пики, содержащиеся в наибольших количествах, отмечены в табл. 1.

В результате анализа рентгенограммы образца RbBOB обнаружены примесные пики α-Rb₂CO₃ и Rb₂B₁₈O₂₈ (табл. 1). На рентгенограмме CsBOB наблюдается примесный пик с углом 30.11 (2θ) и интенсивностью 18.3 отн.ед., который можно отнести к соединению Cs₂CO₃. По данным базы PDF-WIN 98, его наиболее интенсивный пик находится на 2θ = 29.898°.

Согласно литературным данным LiBOB, NaBOB и KBOB имеют орторомбическую кристаллическую решетку [5].

Результаты отнесения частот ИК-спектров для бис(оксалато)боратов лития, натрия, калия и цезия приведены в табл. 2. Учитывая близость

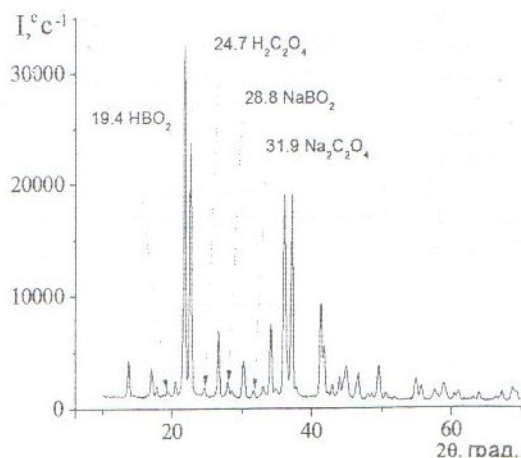


Рис. 2. Дифрактограмма NaBOB.

Таблица 2

ИК-спектры (см⁻¹) бис(оксалато)боратов щелочных металлов

Компонент	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COOR})$	$\nu_s(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	$\nu_a(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$
LiBOB [11]	1804, 1774	—	1328	1253	1108	—
NaBOB [4]	1820, 1776	—	1327	—	1091	991
NaBOB	1822, 1773	1452	1330	1236	1093	981
KBOB	1823, 1781	1441	1310	1222	1091	992
CsBOB	1815, 1775	1443	1321	1221	1109	994

Таблица 3

ЯМР бис(оксалато)боратов щелочных металлов на ядрах ¹³C и ¹¹B

Соединение	¹³ C-ЯМР	¹¹ B-ЯМР
NaB(C ₂ O ₄) ₂	158.22*	12.002**
KB(C ₂ O ₄) ₂	159.41	12.12
RbB(C ₂ O ₄) ₂	159.47	12.13
CsB(C ₂ O ₄) ₂	159.52	12.16

По данным [6]: * 158(DMSO), ** 7.9(BF₃·O(C₂H₅)).

ионных радиусов калия и рубидия, можно предположить, что их спектры должны быть подобны.

Метод ЯМР-спектроскопии применен для подтверждения структуры полученных соединений. Для всех исследованных солей в спектре ¹³C-ЯМР регистрируют два сигнала — синглет бис(оксалато)борат-аниона и синглетный сигнал растворителя (ДМСО) — 40.8 м.д. Как видно из табл. 3, сигналы для всех солей существенно меньше, чем сигнал оксалат-аниона для безводной щавелевой кислоты — 162.5 м.д. А в случае ¹¹B-ЯМР наблюдается только синглетный сигнал бис(оксалато)борат-аниона и отсутствие даже следов примеси исходного вещества — Н₃ВО₃ (с синглетными пиками 0 и 18 м.д. соответственно). Можно также заметить закономерное незначительное увеличение химического сдвига ЯМР сигнала на обоих ядрах при увеличении радиуса катиона. Примесей в спектрах как на ядре ¹³C, так и на ядре ¹¹B не обнаружено, что с учетом погрешности метода свидетельствует об их содержании менее 3 %.

ВЫВОДЫ. Синтезированы бис(оксалато)бораты натрия, калия, рубидия и цезия (NaBOB, KBOB, RbBOB и CsBOB) микроволновым методом. Получен выход продукта, близкий к количественному, с малым содержанием примесей. Чистота образцов, структура и характер примесей описаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазного анализа и термогравиметрии.

РЕЗЮМЕ. Проведено синтез бис(оксалато)боратів натрію, калію, рубідію і цезію (NaBOB, KBOB, RbBOB і CsBOB) мікрохвильовим методом, застосування його дозволило скоротити час синтезу в 8—10 разів і отримати вихід продукту, близький до кількісного. З допомогою ІЧ- і ЯМР-спектроскопії доведено структуру речовин, а методами термогравиметрії і рентгенофазового аналізу встановлено чистоту продуктів і характер домішок.

SUMMARY. The synthesis of Na-, K-, Rb-, Cs-bis(oxalato)borates (NaBOB, KBOB, RbBOB and CsBOB) was carried out by microwave method. Application of the method allowed to shorten the synthesis duration in 8—10 times and to obtain the product with the product yield near to quantitative. The structure of compounds was proved by IR- and NMR-spectroscopy, thermogravimetry and RSA methods were implemented to prove the purity of reaction products and the nature of additives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lall-Ramnarine S.I., Castano A., Subramaniam G. et al. // Radiation Physics & Chemistry. -2009. -78. -P. 1120—1125.
2. Wu Xu, Li-Min Wang, Nieman R.A., Angell C.A. // J. Physikalische Chem. B. -2003. -107. -P. 11749—11756.

3. *Pat. US 7208131, Germany, 423/277; 423/179; 423/592.1.* -Publ. 18.12.2003.
4. *Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue et al. // J. Power Sourc.* -2014. -**24**. -P. 77—82.
5. *Zavalij P.Y., Yang S., Whittingham M.S. // Acta Cryst.* -2003. -**B59**. -P. 753—760.
6. *Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. // J. Power Sourc.* -2009. -**194**. -P. 601—609.
7. *Pat. US 20050202320 A1; US 10/800,905.* -Publ.

15.09.2005.

8. *Zavalij P.Y., Stanley M., Whittingham M.S. // The Rigaku J.* -2004. -**21**, № 1. -P. 2—14.
9. *Пат. України на винахід № 90234.* -Опубл. 12.04.2010.
10. *Ella E., Larush-Asraf L., Salitra G. et al. // Thermo- chim. Acta.* -2007. -**457**. -P. 64—69.
11. *Nakahara H., Nutt S. // J. Power Sourc.* -2006. -**160**. -P. 1355—1360.

Институт общей и неорганической химии
им. В.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова
НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2014

Т.О.Малаховська, М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш, А.М.Соломон

КВАЗІБІНАРНІ ПЕРЕРІЗИ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЇ
В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $Tl-Pb-Se(Te)$

Проведено аналіз літературних даних щодо фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах $Tl-Pb-Se(Te)$ та виявлено ряд суперечностей у попередніх дослідженнях. Методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) здійснено триангуляцію потрійних систем $Tl-Pb-Se(Te)$, підтверджено квазібінарність перерізів $Tl_2Se(Te)-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $TlSe-PbSe$ та вперше встановлено квазібінарність перерізів $Pb-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $Tl-Tl_4PbSe_3(Te_3)$ і $Te-Tl_4PbTe_3$. Виконано порівняльний аналіз взаємодії у системах $Tl-Pb-Se(Te)$.

ВСТУП. Бінарні халькогеніди $Pb(Sn)X$ ($X - Se, Te$) та фази на їх основі є найбільш відомими середньотемпературними термоелектричними матеріалами [1]. Пошук матеріалів з ефективними показниками термоелектричної добротності Z_T можна здійснювати різними шляхами. Одним із них є дослідження нових систем, іншим — оптимізація властивостей існуючих матеріалів. У зв'язку з цим активізувалися роботи щодо модифікації класичних термоелектричних матеріалів шляхом легування $PbSe(Te)$, зокрема елементарним талієм [2, 3]. Однак з точки зору фізико-хімічного аналізу багатокомпонентних систем висновки щодо фазового складу, типу та дефектності твердих розчинів зразків, що реалізуються на перерізі $PbSe(Te)-Tl$, без встановлення квазібінарних перерізів та вторинних потрійних систем є не повними.

Аналіз літературних даних свідчить, що вивчення фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах $Tl-Pb-Se$ (система I) та $Tl-Pb-Te$ (система II) є незавершеним та містить ряд суперечностей. Так, вивчення системи I проводили без урахування існування тернарної фази Tl_4PbSe_3 [4], відповідно кількість квазібінарних перерізів повинна дорівнювати шести, а не двом, як стверджують автори роботи [4]. За результатами досліджень системи II [5, 6] зроблено висновки лише про квазібінарність перерізу $PbTe-Tl_4PbTe_3$, але з огляду на конгруентний характер плавлення фаз Tl_2Te , $PbTe$ та Tl_4PbTe_3 кількість квазібінарних перерізів повинна бути рівною п'яти. На квазібінарність перерізу $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$ вказують і останні дослідження [7]. Співставлення літературних даних щодо фазових

рівноваг у системах I і II показало невідповідність фазового складу точок у межах однієї потрійної системи [4, 6]. З огляду на сказане актуальним є більш детальне дослідження систем $Tl-Pb-Se(Te)$, зокрема встановлення фазових полів у потрійних системах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Триангуляція, тобто розділення первинної системи на вторинні, представляє загальний метод фізико-хімічного аналізу [8, 9]. Вона здійснюється на основі літературних даних відносно бінарних і тернарних фаз, що утворюються у системі, та проведенні експериментальних досліджень. Основною проблемою при триангуляції систем є вибір базових точок, оскільки фізико-хімічна взаємодія в системах є складною. Вимогами до фаз, які враховуються при здійсненні триангуляції, є стабільність в умовах проведення експерименту та наявність структурних даних, що є необхідним при встановленні фазового складу методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Згідно з літературними даними, у досліджуваних потрійних системах утворюються чотири (I) та три (II) сполуки з конгруентним характером плавлення наступних складів: Tl_2Se (663 K), $TlSe$ (603 K), $PbSe$ (1354 K), Tl_4PbSe_3 (803 K) та Tl_2Te (688 K), $PbTe$ (1187 K), Tl_4PbTe_3 (880 K) відповідно [7, 10–13]. Отже, згідно із загальноприйнятими правилами триангуляції [8, 9], у потрійних системах число квазібінарних перерізів складає шість (I) та п'ять (II) при умові, що в точках перетину не утворюються нові тернарні сполуки. За літературними даними, у системах наявні по два квазібінарні перерізи: $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ і Tl_4PbSe_3-PbSe (I) та $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$ і Tl_4PbTe_3

—PbTe (II) [7, 12]. Враховуючи це, квазібінарними будуть також перерізи TlSe—Tl₄PbSe₃ (I) та Te—Tl₄PbTe₃ (II), які не перетинаються іншими перерізами на основі фаз з конгруентним характером плавлення (рис. 1).

Оскільки при вивченні фізико-хімічної взаємодії в системі TlSe—PbSe [14], як квазібінарного перерізу потрійної системи Tl—Pb—Se, не враховувалося існування тернарної сполуки Tl₄PbSe₃, то квазібінарність даного перерізу вимагала додаткового підтвердження. Квазібінарність інших перерізів досліджуваних потрійних систем потребувала експериментального встановлення.

Проведена за літературними даними тріангуляція систем I та II показала, що для експери-

ментального встановлення квазібінарності всіх перерізів та встановлення вторинних систем необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз мінімум двох зразків (I) та одного (II): точки 1, 4 та 2'. Нижче наводимо експериментальні точки для визначення квазібінарних перерізів потрійних систем Tl—Pb—Se(Te):

Tl—Pb—Se		Tl—Pb—Te	
1 Tl—PbSe	Pb—Tl ₂ Se	1' PbTe—Tl	Pb—Tl ₄ PbTe ₃
2 Tl—PbSe	Pb—Tl ₄ PbSe ₃	2' Tl—PbTe	Pb—Tl ₂ Te
3 Tl—Tl ₄ PbSe ₃	Pb—Tl ₂ Se	3' Tl—Tl ₄ PbTe ₃	Pb—Tl ₂ Te
4 Se—Tl ₄ PbSe ₃	TlSe—PbSe		

Кристалографічні параметри сполук з конгруентним характером плавлення систем Tl—Pb—Se(Te)

Сполука	ПГ	Z	a	c	Літера- тура
			Å		
Tl ₂ Se	<i>P4/ncc</i>	10	8.52	12.68	15
TlSe	<i>I4/mcm</i>	4	8.02	7.00	16
PbSe	<i>Fm3m</i>	4	6.120	—	17
Tl ₄ PbSe ₃	<i>P4/ncc</i>	4	8.5346	12.6871	18
Tl ₂ Te	<i>I4/mcm</i>	4	8.931	12.609	19
PbTe	<i>Fm3m</i>	4	6.461	—	17
Tl ₄ PbTe ₃	<i>I4/mcm</i>	4	8.8412	13.0563	20

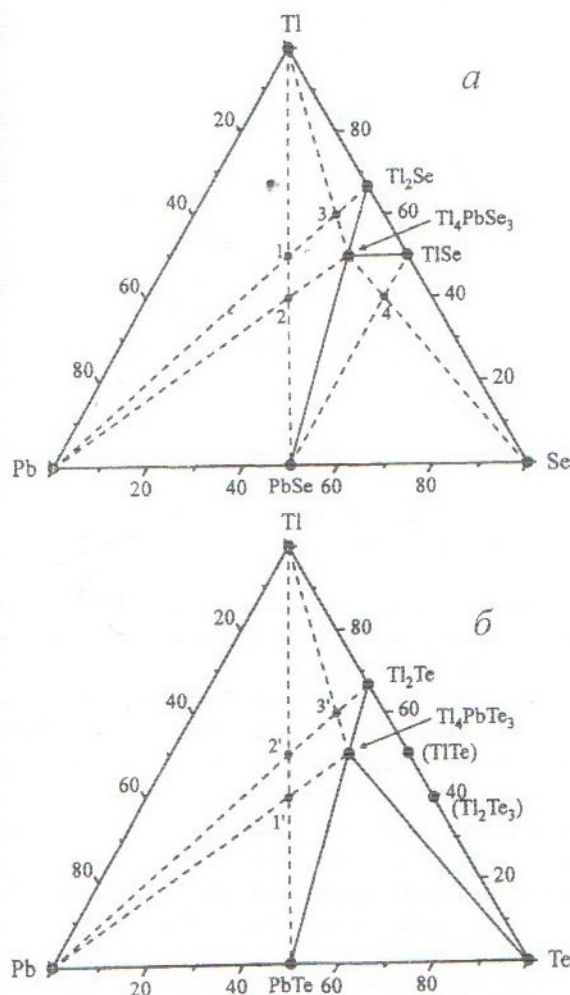


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи систем Tl—Pb—Se (а) і Tl—Pb—Te (б).

Складність встановлення фазового складу зразків методом РФА пов'язана з формуванням у потрійних системах Tl—Pb—Se(Te) ізоструктурних фаз, що кристалізуються в тетрагональній сингонії з близькими параметрами ґраток (таблиця). Це вимагало збільшення кількості експериментальних зразків у системах до чотирьох (I) та трьох (II), що знаходяться на перетині відповідних перерізів.

Сплави систем Tl—Pb—Se(Te) здійснювали прямим одотемпературним методом з елементарних компонентів (талій марки ТІ-000, свинець ОВЧ-000, селен ос.ч. 17-3, телур ТВ-4) та попередньо одержаних бінарних і тернарних сполук. Вихідні компоненти вибрані таким чином, щоб уникнути використання тугоплавких речовин, оскільки це приводить до неповного проходження хімічної взаємодії і некоректних даних.

Вихідні речовини компонували з точністю до $1 \cdot 10^{-3}$ г на аналітичних терезах АД-200. Необхід-

ні кількості компонентів поміщали у кварцеві ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі попередніх експериментальних даних. Нагрів проводили зі швидкістю 50 К/год до максимальної температури синтезу 850 (I) та 930 К (II) і витримували протягом 24 год. Всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії. Для приведення сплавів у рівноважний стан при температурі 433 К протягом 168 год здійснювали гомогенізуючий відпал з наступним загартуванням у льодяній воді.

Отримані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) (хромель-алюмелеві термодари) та рентгенофазового (ДТА) (ДРОН-4.07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) аналізів.

Співставлення дифрактограм точок 1 (I) та 2' (II) із розрахованими за літературними даними для Tl , Pb , Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbTe_3 свідчить про наявність рефлексів трьох фаз: Tl_4PbSe_3 , Tl і Pb (точка 1) та Tl , Pb та Tl_4PbTe_3 (точка 2') відповідно, що свідчить про неквазібінарність обох перерізів, на перетині яких знаходяться точки.

Співставлення експериментальних дифрактограм зразків, які відповідають складам точок 2–4 (I) та 1', 3' (II), із розрахованими за літературними даними дифрактограмами для простих, бінарних та тернарних сполук Tl , Pb , Se , Tl_2Se , TlSe , Tl_2Te , PbSe , PbTe , Tl_4PbSe_3 і Tl_4PbTe_3 показало квазібінарність перерізів Pb — Tl_4PbSe_3 (точка 2), Tl — Tl_4PbSe_3 (точка 3), TlSe — PbSe (точка 4) та Pb — Tl_4PbTe_3 (точка 1'), Tl — Tl_4PbTe_3 (точка 3') у системах I та II відповідно.

Таким чином, встановлено, що квазібінарні перерізи поділяють загальні потрійні системи Tl — Pb — $\text{Se}(\text{Te})$ на вторинні квазіпотрійні: Tl — $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ — Pb , $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ — $\text{PbSe}(\text{Te})$ — Pb , Tl — $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, TlSe — Se — PbSe , Tl_4PbSe_3 — TlSe — PbSe , Tl_2Se — TlSe — Tl_4PbSe_3 , Te — Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 та Tl_4PbTe_3 — PbTe — Te (рис. 2).

У системах I та II присутні лише одна тернарна фаза $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, яка утворюється на квазібінарних перерізах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ (Te_3). Дані перерізи умовно поділяють концентраційні трикутники систем I та II на дві частини: ліву Tl — $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{PbSe}(\text{Te})$ — Pb та праву $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{PbSe}(\text{Te})$. Ліва частина систем I та II є подібною і характеризується тим, що в даних вторинних системах відсутні проміжні бі-

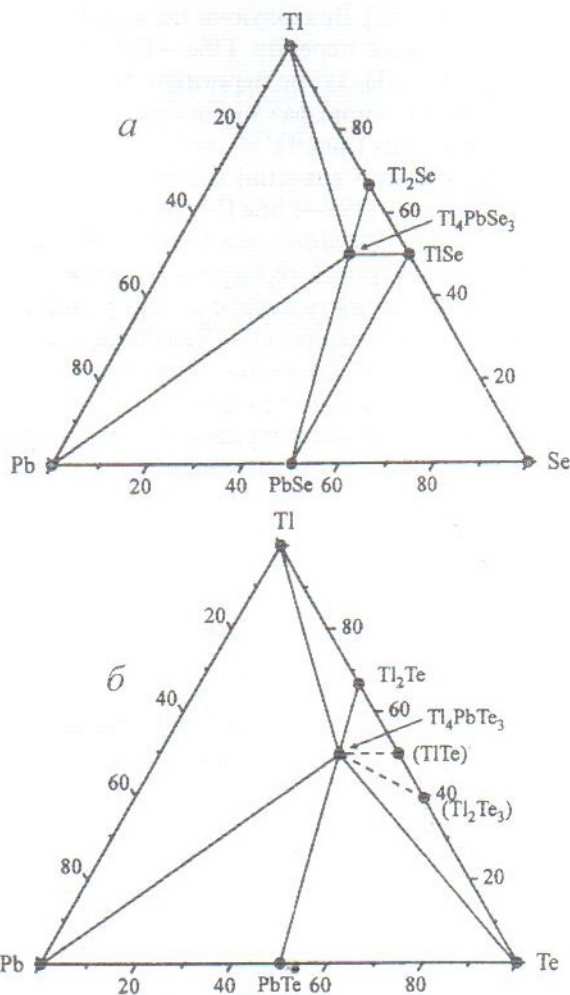


Рис. 2. Квазібінарні перерізи систем Tl — Pb — Se (а) і Tl — Pb — Te (б).

нарні фази (рис. 2). Тому всі квазібінарні перерізи утворюються за участю тернарних фаз та елементарних компонентів.

Наявність проміжних бінарних фаз (TlSe , TlTe , Tl_2Te_3) у вторинних системах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{PbSe}(\text{Te})$ (права частина) ускладнює фізико-хімічну взаємодію. Існування конгруентної фази TlSe у селєнвмісній системі (рис. 2,а) спричиняє появу двох квазібінарних перерізів та їх розподіл таким чином, що один із них існує без участі тернарної фази (TlSe — PbSe). В той же час у телурвмісній системі (рис. 2,б) є лише один квазібінарний переріз, що існує за участю тернарної фази Tl_4PbTe_3 (Te — Tl_4PbTe_3). У вторинній квазіпотрійній системі Te — Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 реалізуються частково квазібінарні перерізи на ос-

нові фаз з інкогруентним характером плавлення ($\text{TiTe}-\text{Ti}_4\text{PbTe}_3$, $\text{Ti}_2\text{Te}_3-\text{Ti}_4\text{PbTe}_3$). Крім того, доведено неквазібінарність перерізів $\text{Ti}-\text{PbSe}(\text{Te})$.

РЕЗЮМЕ. Проведен аналіз літературних даних относительно фізико-хімічного взаємодія в трійних системах $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$ і обнаружен ряд протиріччя предыдущих досліджень. Методом рентгеновського фазового аналізу (РФА) осуществлена триангуляція трійних систем $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$, підтверджена квазібінарність розрізів $\text{Ti}_2\text{Se}(\text{Te})-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, $\text{TiSe}-\text{PbSe}$ і вперше установлена квазібінарність розрізів $\text{Pb}-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Ti}-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ і $\text{Te}-\text{Ti}_4\text{PbTe}_3$. Виконан порівняльний аналіз взаємодія в системах $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$.

SUMMARY. The analysis of literature data for the physico-chemical interaction in ternary systems $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$ was performed and a few controversies in previous investigations was found. Using the XRD method the triangulation of ternary systems $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$ was made, the quasibinarity of $\text{Ti}_2\text{Se}(\text{Te})-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, $\text{TiSe}-\text{PbSe}$ sections were confirmed and the first time the quasibinarity of $\text{Pb}-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, $\text{Ti}-\text{Ti}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ and $\text{Te}-\text{Ti}_4\text{PbTe}_3$ sections were established. The comparative analysis of the interaction in systems $\text{Ti}-\text{Pb}-\text{Se}(\text{Te})$ was performed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. -СПб.: Изд-во "Технолит", 2008.
2. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р. // Журн. неорган. химии. -1978. -23, № 1. -С. 253—254.
3. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Неорган. материалы. -1970. -6, № 10. -С. 1804—1806.
4. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Там же. -1980. -16, № 9. -С. 1519—1521.

5. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четкин Р.М. // Докл. АН СССР. -1969. -185, № 2. -С. 335—337.
6. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Неорган. материалы. -1977. -13, № 9. -С. 1596—1599.
7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. націон. ун-ту. -2008. -Вип. 19. Сер. Хімія. -С. 8—10.
8. Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Різак М.В., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. -Ужгород: ВАТ Вид-во "Закарпаття", 2003.
9. Захаров М.А. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. -М: Металлургия, 1985.
10. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 5. -С. 1351—1353.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
12. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. // Неорган. материалы. -2011. -47, № 7. -С. 784—786.
13. Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. -М.: Наука, 1984.
14. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Аббасова Э.И. // Неорган. материалы. -1976. -12, № 9. -С. 1671—1673.
15. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Кристаллография. -1950. -3, № 2. -С. 141—147.
16. Ketelaar J., Hart W.H., Polder D. Kristallchemie. -1977. -S. 144.
17. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. Acta Crystallographica. -1983. -312. -P. 317.
18. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2009. -2. -P. 15—17.
19. Ман Л.И., Имамев Р.М., Пинскер З.Г. Кристаллография. -1971. -16, № 1. -С. 122—126.
20. Bradtmoller S., Boettcher P.Z. // Anorg. Allg. Chem. -1993. -S. 1155—1160.
21. Piermarini G.J., Weir C.E. // J. Res. National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry. -1962. -66. -P. 325—331.
22. Mao H.K., Wu Y., Shu J.F. et al. // Solid State Commun. -1990. -74(9). -P. 1027—1029.
23. Cherin P., Unger P. // Inorg. Chem. -1967. -6. -P. 1589—1591.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.12.2014

О.П.Перепелиця, А.І.Самчук, І.Я.Пищай, Т.В.Петренко, В.М.Іщенко

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАЛЬЦІЙКАРБОНАТНОГО ОСАДУ

Методами хімічного і гравіметричного аналізу встановлено склад карбонатних осадів та досліджено їх твердофазні реакції з оксидами бору, ванадію, вольфраму, силіцію і молібдену, визначено температурні інтервали такої взаємодії. Показано практичну можливість отримання оксидних матеріалів і біологічно активних сумішей із карбонатного осаду.

ВСТУП. Сьогодні проблемам екологічної безпеки і утилізації відходів різних галузей промисловості приділяється все більше уваги. Так, на основі мартенівського шлаку розроблені коричневі керамічні пігменти [1], а з відходів переробки креветок і крабів виготовляють корисні фармацевтичні препарати і флокулянти [2].

У промисловості внаслідок нейтралізації вапняних розчинів вуглекислим газом утворюється осад карбонату кальцію [3] з домішками органічних речовин (пектинатів, галактуронатів) і неорганічних оксидів [4, 5]. Область застосування осаду — сільське господарство, де його використовують в якості добрива. Спроби виготовлення з цього осаду будівельних матеріалів не були успішними. Враховуючи, що хімічний склад карбонатного осаду різних заводів досліджений не системно і, частіше всього, не повністю, в даній роботі поставлена мета встановити, по-можливості, його повний елементний склад і, виходячи з цього, оцінити, наскільки він безпечний для ґрунтів та в яких хімічних чи біологічних процесах його можна використовувати.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз карбонатного осаду на вміст лужних і лужно-земельних металів проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М-1 з комплексом технічних засобів Графіт-2 з точністю $\pm 5\%$ [6]; інші елементи визначали мас-спектральним методом за допомогою ІРС-MS аналізатора Element-2 (Німеччина) з похибкою не більше 3% [7, 8]; для визначення кальцію застосовували трилонометрію, а для силіцію — ваговий аналіз [9, 10].

Термогравіметричний аналіз карбонатного осаду і його сумішей з кислотними оксидами виконаний на дериватографі П.Паулік–Л.Паулік–Л.Ердей, в корундових тиглях з наважками до-

Результати хімічного аналізу карбонатного осаду

Оксид	Вміст оксиду, % мас.	Елемент	Вміст елемента, % мас.
Томашпільський завод			
SiO ₂	3.62	Pb	0.0005
TiO ₂	0.05	Cu	0.0005
Al ₂ O ₃	0.94	Ag	0.0001
Fe ₂ O ₃ }	0.53	Cd	Не знайдено
FeO }		Bi	0.0001
MnO	0.04	Be	Не знайдено
MgO	0.69	Ni	0.0002
CaO	43.80	Co	0.0001
Na ₂ O	0.10	Ti	0.0100
K ₂ O	0.28	V	0.0003
P ₂ O ₅	0.58	Cr	0.0050
H ₂ O (ОН ⁻ -групи)	0.88	Zn	0.0020
Втрати при прожарюванні	41.47	Nb	0.0002
		Mn	0.0200
Вуглець органічний	7.59	As	Не знайдено
Сума	99.81	Ce	0.0040
		La	0.0010
Капітанівський завод			
SiO ₂	5.49	Mn	0.0200
TiO ₂	0.09	Ni	0.0002
Al ₂ O ₃	3.13	Cd	Не знайдено
Fe ₂ O ₃	0.77	Ti	0.0100
FeO	1.43	V	0.0003
MnO	0.01	Cr	0.0001
MgO	1.20	Cu	0.0005
CaO	36.56	Be	Не знайдено
Na ₂ O	0.14	As	Не знайдено
K ₂ O	0.20	Pb	0.0002
P ₂ O ₅	0.07	Mo	0.0010
H ₂ O (ОН ⁻ -групи)	3.68	Zn	0.0040
Втрати при прожарюванні	46.61		
Сума	99.69		

сліджуваних речовин $(0.4-0.5) \cdot 10^{-3}$ кг зі швидкістю нагрівання 0.33 град/с; ДТА = 500 , ДТГ = 500 В; шкала ТГ — $0.2 \cdot 10^{-3}$ кг.

Рентгенограми сумішей карбонатного осаду і кислотних оксидів зняті на рентгенівській установці ДРОН УМ-1з мідним випромінюванням.

У таблиці наведені результати хімічного аналізу карбонатного осаду Томашпільського заводу. В ньому вміст оксиду силіцію складає 3.62 , оксиду кальцію — 43.8 , органічного вуглецю — 7.59 , втрати при прожарюванні — 41.47% мас., вміст води у вигляді гідроксильних груп дорівнює 0.88% мас., вміст оксидів алюмінію, суми оксидів феруму (II) і феруму (III), магнію, натрію, калію і фосфору лежить в межах $0.10-0.94\%$ мас. Вміст інших елементів незначний і відповідає кількості від $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$ мас..

Склад осаду Капітанівського заводу відрізняється від першого (таблиця), у цьому випадку вміст оксиду силіцію (5.49), алюмінію (3.13), суми оксидів феруму (2.2), магнію (1.2% мас.) — більший, одночасно вміст оксиду кальцію на 7% мас. менший. Мало в другому осаді фосфору ($\sim 0.1\%$ мас.).

З порівняння вмісту таких металів, як нікель, ванадій, купрум, хром і плумбум, обидва досліджені осади не представляють екологічної загрози (вміст у межах від 0.0001 до 0.0005% мас.) і, відповідно, їх можна використовувати в якості компонентів добрив при умові збагачення необхідними для земель хімічними елементами. З іншого боку, кожен осад містить оксиди силіцію, мангану, титану і цирконію, які можуть бути корисними мікродобавками для модифікування оксидних матеріалів, зокрема, вольфрамату і молібдату кальцію, що застосовуються в металургії спеціальних сталей. В осадах присутні й органічні сполуки (вміст органічного вуглецю — 7.6% мас.), які позитивно впливають на ріст рослин.

Результати хімічного аналізу карбонатних осадів вказаних заводів є мотивованою передумовою для вибору, принаймні, двох напрямків досліджень. Перший — вивчення взаємодії цих осадів з кислотними оксидами на предмет

отримання оксидних матеріалів на основі оксиду кальцію і другий — знаходження способів отримання оптимальних сумішей, що володіють біологічною активністю і стимулюють внаслідок цього ріст рослин.

Для вирішення поставлених задач спочатку термогравіметричному аналізу піддавали карбонатний осад встановленого хімічного складу (таблиця), висушений при 20°C на повітрі (рис. 1, 1). На кривій ДТА цього осаду помітні розмиті ендоефекти при 116 і 200°C , які викликані відщепленням адсорбованої і кристалізованої води відповідно. Такі ж неглибокі ендоефекти при 260 і $400-430^\circ\text{C}$ і виражені широкі екзо-ефекти при $260-360$ і $430-460^\circ\text{C}$ пов'язані з термолізом продуктів органічної природи (пек-

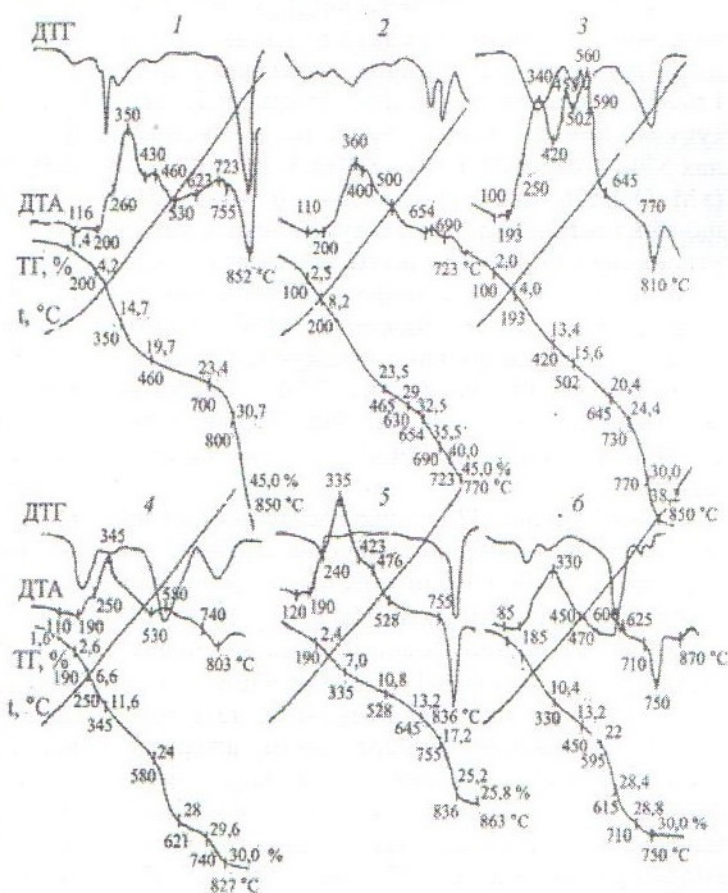


Рис. 1. Дериватограми карбонатного осаду (склад — у таблиці) (1); сумішей: осаду і борної кислоти з мольним співвідношенням $[\text{CaO}]:[\text{B}_2\text{O}_3]=32$ (2); осаду і оксиду кремнію, $[\text{CaO}]:[\text{SiO}_2]=1:1$ (3); осаду і триоксиду молібдену, $[\text{CaO}]:[\text{MoO}_3]=1:1$ (4); осаду і триоксиду вольфраму, $[\text{CaO}]:[\text{WO}_3]=1:1$ (5); осаду і оксиду ванадію, $[\text{CaO}]:[\text{V}_2\text{O}_5]=1:2$ (6).

тати, галактуронати), а також основних солей алюмінію і феруму. Глибокий ендоефект, що супроводжується втратою маси, з початком при 723 і закінченням при 852 °С є наслідком розкладу карбонату кальцію (основного компонента осаду). Розрахунок вмісту кальцію, зв'язаного в складі карбонату, по даним термогравіметричного аналізу вказує, що тільки 29 із визначених хімічним методом 43.8 % мас. припадають на карбонат, а ~15 % мас. знаходяться в складі інших сумішей органічної і частково неорганічної природи (наприклад, складних силікатів).

Дериватограми карбонатного осаду (рис. 1, 1) і сумішей карбонатного осаду (склад — у таблиці) з оксидами B_2O_3 (із H_3BO_3), SiO_2 , MoO_3 , WO_3 і V_2O_5 показані на рис. 1, 2–6. Криві ДТА всіх сумішей в інтервалі температур до 460 °С за загальним виглядом аналогічні тій же кривій для карбонатного осаду, що обумовлено однією і тією ж природою термолізу. На кривій ТГ всіх сумішей помітна значна втрата маси в інтервалах 570–770 (з B_2O_3), 645–810 (з SiO_2), 530–827 (з MoO_3), 528–862 (з WO_3) і 450–750 °С (з V_2O_5), що викликано виділенням вуглекислого газу і утворенням борату, силікату, молібдату, вольфрамату і ванадату кальцію (доведено рентгенофазовим аналізом). Взаємодію карбонатного осаду з цими оксидами підтверджують також екзотермічні ефекти на кривих ДТА з максимумами при температурах 500, 560, 580, 590, 600 і 625 °С відповідно для суміші з кожним кислотним оксидом.

Аналіз кривих ТГ-сумішей осаду з кислотними оксидами і рентгенографічний контроль утворених фаз забезпечили можливість розрахунку ступеня взаємодії (похибка $\pm 6\%$). На рис. 2 видно, що утворення ванадату кальцію закінчується при 750 °С, а вольфрамату кальцію — при 863 °С; борат, силікат і молібдат кальцію формуються в проміжному температурному інтервалі. Молібдат кальцію утворюється, ймовірно, через проміжні суміші (можливо, його тетрамолібдат), цим пояснюються різні значення швидкості взаємодії при температурах 530–600 і 700–827 °С.

Продукти взаємодії осаду з триоксидами молібдену і вольфраму були однофазними і представляли структури повеліту з параметрами: $a = b = 0.525$ і $c = 1.1447$ нм (для $CaMoO_4$) та шееліту з параметрами $a = b = 0.522$, $c = 1.144$ нм (для $CaWO_4$).

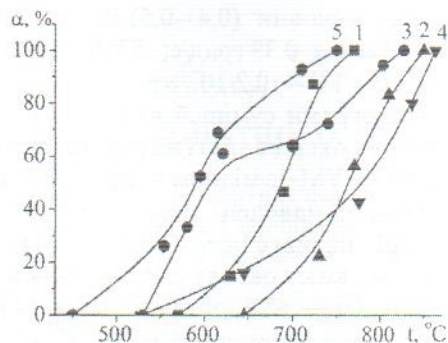


Рис. 2. Залежність ступеня взаємодії (α) карбонатного осаду з кислотними оксидами від температури: $[CaO]:[B_2O_3] = 3:2$ (1); $[CaO]:[SiO_2] = 1:1$ (2); $[CaO]:[MoO_3] = 1:1$ (3); $[CaO]:[WO_3] = 1:1$ (4); $[CaO]:[V_2O_5] = 1:1$ (5).

Помітне відхилення параметра c для обох сумішей від таких для індивідуальних сумішей [11] викликано входженням у кристалічні ґратки отриманих тетрагональних фаз домішок оксидів феруму, магнію, мангану, силіцію, титану і цирконію. Завдяки цьому молібдат і вольфрамат одержуються модифікованими і придатними для використання в процесі виготовлення спеціальних сталей [12]; вони, як і раніше описаний подвійний молібдат літію та ітрію [13], володіють каталітичною активністю.

Карбонатний осад досліджений також на предмет приготування з нього біологічно активних сумішей. Для цього наважки осаду обробляли фосфатною кислотою, а отримані суміші випробовували в процесах сходження, росту і розвитку жита і сочевиці. Дослідним шляхом встановлено, що вміст фосфорної кислоти в межах ~7–36 % в отриманих сумішах є оптимальним і стимулює ріст цих рослин [14].

ВИСНОВКИ. Підтверджена екологічна безпека для ґрунтів карбонатних осадів Томашпільського і Капітанівського заводів і встановлений хімічний склад цих осадів. Досліджена твердофазна взаємодія карбонатного осаду з оксидами бору, ванадію, вольфраму, силіцію, молібдену. Методом термогравіметрії встановлені температури початку і закінчення цього процесу, в результаті отримано модифіковані оксидні матеріали. Розроблено оптимальний склад біологічно активних сумішей на основі карбонатного осаду цукрового виробництва і фосфатної кислоти.

РЕЗЮМЕ. Методами химического и гравиметрического анализа установлен состав карбонатных осадков двух разных заводов и исследованы их твердофазные реакции с оксидами бора, ванадия, вольфрама, кремния и молибдена, определены температурные интервалы такого взаимодействия. Показана практическая возможность получения оксидных материалов и биологически активных смесей из карбонатного осадка.

SUMMARY. The composition of carbonate sediments of two different sugar factories and mixtures of these sediments with oxides of boron, silicon, vanadium, molybdenum and tungsten are investigated for methods chemical and thermogravimetric analysis; the temperature intervals of such interaction was determined. It is shown how feasibility of receiving oxide materials and biologically active mixture from carbonate sediment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайчук А.В., Белый Я.И. // Журн. прикл. химии. -2012. -85, № 10. -С. 1595—1600.
2. Муллағалиев И.Р. Материалы 7 Международ. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина

и хитозана". -М.: ВНИРО, 2006.

3. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства -М.: Колос, 1998. -С. 133—160.
4. Перепелица А.П., Ищенко В.Н., Самчук А.И. // Сахар. -2013. -№ 10. -С. 2, 3.
5. Донченко Л.В., Карнович Н.С., Симхович Е.Г. Производство пектина. -Кишинев: ИПП "Штиинца", 1992.
6. Шульга С.И., Баевская В.И., Ищенко В.Н., Зинченко Н.Ю. // Сахар. -2013. -№ 2. -С. 42, 43.
7. Пономаренко О.М., Самчук А.И., Жовинський Е.Я. та ін. // Мінерал. журн. -2010. -32, № 2. -С. 94—100.
8. Пономаренко О.М., Самчук А.И., Красюк О.П. та ін. // Там же. -2008. -30, № 4. -С. 97—103.
9. Samchuk A.I., Pylypenko A.T. Analytical Chemistry of Minerals. -Utrecht. The Netherlands: VNU. SCIEN-CE Press, 1987.
10. Самчук А.И., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 10. -С. 115—120.
11. Картоотека ASTM, США.
12. Пат. 85942 Україна, МПК C01G 39/00; C01G 41/00; C01F11/00. -Опубл. 10.03.2009; Бюл. № 5.
13. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 5. -С. 852—854.
14. Пат. 103568, Україна, МПК C05D 7/00; C01B 25/32. -Опубл. 25.10.2013; Бюл. № 20.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 23.10.2014

І.І.Желтвай, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСУ ЄВРОПІУ
З НАЛІДИКСОВОЮ КИСЛОТОЮ

Методом осадження із водних розчинів виділено комплекс європію (III) з налідиксовою кислотою, що проявляє яскраву люмінесценцію червоного кольору при опроміненні ультрафіолетовим світлом. З використанням параметрів спектру люмінесценції та тривалості післясвітіння ($\tau_{\text{експ}} = 0.72$ мс) розраховані вірогідності ($A_{0,J}$) окремих переходів ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$)) іона Eu^{3+} та внутрішній квантовий вихід люмінесценції ($Q_{\text{ем}}$), що характеризує здатність випромінювальних процесів конкурувати з не випромінювальними.

ВСТУП. Координаційні сполуки іонів лантанідів (Ln^{3+}) з органічними лігандами (органолантаніди, ОЛ) інтенсивно вивчаються завдяки їх унікальним фотолюмінесцентним властивостям [1–3]. Традиційними об'єктами для синтезу ОЛ є ароматичні карбонові кислоти [4], β -дикарбонільні сполуки [5], похідні піразолону [6]. Останнім часом значні зусилля дослідників спрямовані на одержання нових класів лігандів, хоча, на наш погляд, перспективи отримання ефективних люмінофорів на основі вже відомих лігандних систем далеко не вичерпані. Особливо це стосується субстанцій лікарських препаратів, асортимент яких зростає з року в рік. Їх використання для синтезу органолантанідів представляє інтерес не тільки з точки зору матеріалознавства, але, у перспективі, може сприяти вирішенню проблеми утилізації ліків, що втратили термін придатності, або знятих по тим чи іншим причинам з виробництва. На даний час накопичена значна інформація по люмінесцентним властивостям комплексних сполук Ln^{3+} з субстанціями лікарських препаратів у розчинах [7]. Особливо ефективними сенсibilізаторами люмінесценції іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} проявили себе хінолонкарбонові кислоти та їх фторовані похідні. Більшість з них утворюють з іонами p -, d - та f -металів міцні комплекси, що можуть бути препаративно виділені та вивчені [8].

Налідиксова кислота (НЛ) була першим представником нової групи антибіотиків, що застосовуються для лікування мікробних інфекцій. З хімічної точки зору вона здатна до дисоціації у розчинах, що визначає можливість заміщення рухливого іона водню карбоксильної

групи на метал з утворенням комплексних сполук [9]. Виділені у твердому стані та вивчені комплекси налідиксової кислоти з лужно-земельними [10] та деякими перехідними [11] металами. Відомо, що у водному розчині налідиксова кислота утворює з іонами Tb^{3+} та Dy^{3+} сполуки, здатні до інтенсивної люмінесценції, яка може бути використана для кількісного визначення як іонів Ln^{3+} , так і самої НЛ [12]. Існують уривчасті відомості про можливість сенсibilізації налідиксовою кислотою деяких інших іонів Ln^{3+} , у тому числі, Eu^{3+} [13, 14]. Що стосується відповідних комплексів у твердому стані, то препаративно виділені тільки сполуки з тербієм та гадолінієм, які мають склад $\text{LnL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15], але їх фотолюмінесцентні характеристики не описані.

З метою оцінки можливості використання в якості люмінофору різного призначення у нашій роботі наведені дані про люмінесцентні властивості комплексу Eu^{3+} з НЛ, який був виділений із водного розчину методом осадження.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу використовували налідиксову (1-етил-7-метил-1,8-нафтирідин-4-он-карбонову кислоту), що міститься у препараті “Невіграмон”. Його лікарська форма представляє капсули, що містять 500 мг кристалічної, фармакопейно чистої субстанції НЛ без наповнюючих та додаткових речовин. Це зручно для синтезу, оскільки не потребує додаткової очистки препарату.

100 мг НЛ (0.43 ммоль) розчиняли у 4.3 мл 0.1 М розчину NaHCO_3 і доводили водою до загального об'єму 30 мл. Додавали 1.4 мл 0.1 М водного розчину перхлорату Eu^{3+} (0.14 ммоль) і перемішували протягом 3 год при температурі

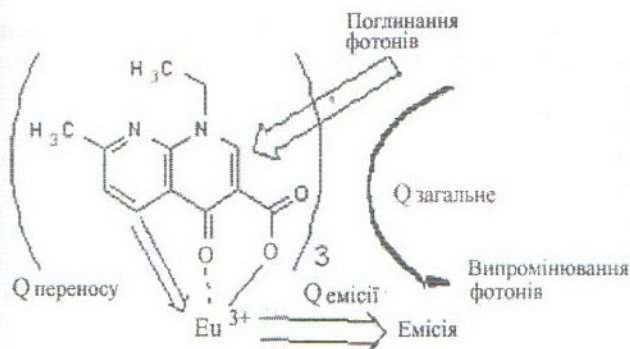


Рис. 1. Будова комплексу європію з налідиксовою кислотою та дефініції квантових виходів.

80–90 °С. Осад, що випав при охолодженні суміші до кімнатної температури, фільтрували, промивали водою, висушували і зберігали над безводним CaCl_2 . Вміст металу у комплексі визначали титруванням ЕДТА після спалювання зразка, з наступним розчиненням залишку у хлорній кислоті. Виділена сполука має склад $\text{EuL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, її можлива будова зображена на рис. 1. При опроміненні УФ-світлом порошок комплексу Eu^{3+} проявляє інтенсивну люмінесценцію червоного кольору. Комплекс добре розчиняється у CHCl_3 , CCl_4 , толуолі, ДМФА, нижчих спиртах (метанол–бутанол) зі збереженням люмінесцентного випромінювання.

Спектр люмінесценції в області 400–1000 нм та середню тривалість післясвітіння ($\tau_{\text{експ}}$) порошкоподібного зразка комплексу реєстрували при кімнатній температурі з використанням спектрофлуориметра Fluorolog FL 3-22.

Налідиксова кислота у ближній ультрафіолетовій частині спектру має смугу поглинання ($\lambda_{\text{макс}} = 330$ нм) з високим молярним коефіцієнтом погашення ($\epsilon = 21000$). Енергія синглетного рівня становить $E_S = 30300 \text{ см}^{-1}$.

Значення енергії триплетного рівня налідиксової кислоти, визначені методом лазерного флеш-фотолізу [16] ($E_T = 16130 \text{ см}^{-1}$), та зі спектру низькотемпературної фосфоресценції комплексу гадолінію [12] ($E_T = 21000 \text{ см}^{-1}$) суттєво відрізняються. Безумовно, тут позначається вплив катіону, оскільки у першому випадку значення E_T визначалось для незакомплекс-

сованої НЛ. Підвищення енергії триплетного рівня координованої іоном Ln^{3+} налідиксової кислоти до 21000 см^{-1} дозволяє здійснювати ефективну передачу енергії збудження на резонансні рівні Tb^{3+} ($E = 20500 \text{ см}^{-1}$), Dy^{3+} ($E = 21000 \text{ см}^{-1}$), Sm^{3+} ($E = 17900 \text{ см}^{-1}$) та Eu^{3+} ($E = 17300 \text{ см}^{-1}$).

Спектр збудження комплексу, записаний при кімнатній (293 К) температурі з фіксованою довжиною хвилі люмінесценції $\lambda = 615$ нм, що відповідає максимуму інтенсивності спектрального переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ іона Eu^{3+} , наведено на рис. 2, а. Він містить широку смугу в області 250–360 нм, що зумовлена $\pi\text{--}\pi^*$ -переходом в ароматичному фрагменті НЛ у результаті збудження його електронної системи і переходу в перший синглетний стан $S_0 \rightarrow S_1$. Крім того, спостерігається смуга невеликої інтенсивності $f\text{--}f$ -переходу іона європію (III) $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 нм). Значна різниця в інтенсивностях цих смуг свідчить про більш ефективне збудження люмінесценції в органічній частині молекули, ніж у смугі $f\text{--}f$ -переходу.

Спектр люмінесценції, записаний при максимальному збудженні з $\lambda = 356$ нм (рис. 2, б), містить серію характерних смуг Eu^{3+} , зумовлених $f\text{--}f$ -переходами із нижнього випромінюючого рівня 5D_0 на підрівні основного 7F_J ($J = 0\text{--}4$) стану. Смуга надчутливого переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ має максимум при 614 нм, в результаті чого люмінесценція має червоний колір. Відомо, що залежність між магнітно-дипольним ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) та електрично-дипольним ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) переходами дає інфор-

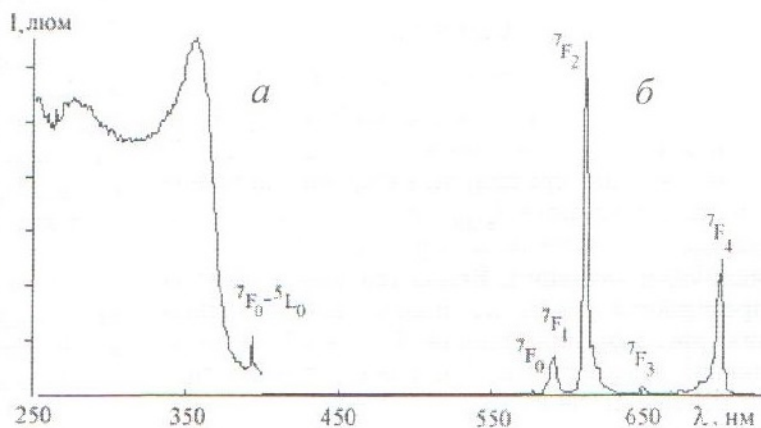


Рис. 2. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) порошку комплексу EuL_3 при кімнатній температурі.

мацію про симетрію внутрішнього оточення центрального іона. У даному випадку співвідношення інтенсивностей $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ складає приблизно 6.2, що дає підставу допускати наявність нецентросиметричного оточення іона Eu^{3+} . До того ж досить інтенсивний $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -перехід може свідчити про достатньо високу жорсткість системи, й імовірно утворення метал-органічної каркасної структури.

Середню тривалість післясвітіння комплексу ($\tau_{\text{експ}}$) у твердому стані при кімнатній температурі та збудженні $\lambda = 356$ нм знаходили із кривої загасання люмінесценції для спектрального переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (рис. 3). Вона має експоненцій-

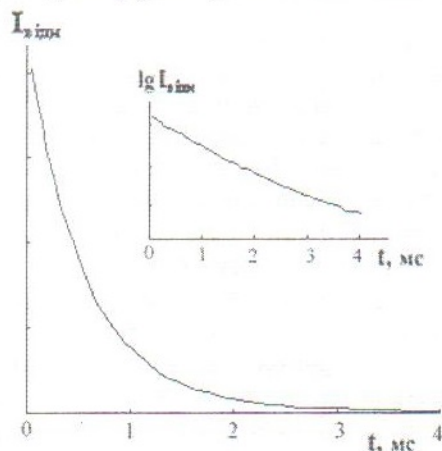


Рис. 3. Крива загасання люмінесценції комплексу Європію з налідиксовою кислотою у звичайних (а) та напівлогарифмічних (б) координатах.

ний характер та описується рівнянням:

$$I_{\text{відн}} = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{експ}}) + y_0.$$

Значення $y_0 = -1731$, $A_1 = 594473$ і $\tau_{\text{експ}} = 0.72$ мс є параметрами відповідної лінії тренду і були розраховані у програмній оболонці Origin 8. Відмітимо, що представлення кривої загасання у вигляді залежності $I_{\text{відн}} = f(t)$, як це зображено на рис. 2, а, а також в окремих публікаціях, є малоінформативним. Більш наглядно її можна представити у напівлогарифмічних координатах (рис. 2, б), прямолінійний хід якої дає можливість пересвідчитися у наявності тільки одного центру світіння.

Для порошкоподібних зразків загальний квантовий вихід люмінесценції ($Q_{\text{заг}}$) може бути визначений при кімнатній температурі дослідним

шляхом, як це описано Брилем [17], з використанням формули

$$Q_{\text{заг}} = \left(\frac{1 - r_{\text{ст}}}{1 - r_x} \right) \left(\frac{I_x}{I_{\text{ст}}} \right) Q_{\text{ст}},$$

де $r_{\text{ст}}$ і r_x — дифузне відбиття (по відношенню до фіксованої довжини хвилі) комплексу та стандартного фосфору відповідно; $Q_{\text{ст}}$ — квантовий вихід стандартного фосфору; I_x та $I_{\text{ст}}$ — площі під контурами емісійних спектрів комплексу та стандарту. В якості стандартного фосфору зазвичай використовують саліцилат натрію. Його спектр емісії містить інтенсивну смугу з максимумом біля 425 нм, що має квантовий вихід 60 % [18] при довжині хвилі збудження між 220 та 380 нм.

Загальний квантовий вихід люмінесценції комплексу Eu^{3+} при збудженні органічного хромофору визначається ефективністю сенсibilізації (квантовий вихід переносу енергії збудження, $Q_{\text{пер}}$) та внутрішнім квантовим виходом іона лантаніду (квантовий вихід емісії, $Q_{\text{ем}}$) (рис. 1) [19–21]:

$$Q_{\text{заг}} = Q_{\text{пер}} Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}.$$

Як відмічалось вище, $Q_{\text{заг}}$ можна визначити експериментально, але вклади окремих $Q_{\text{пер}}$ та $Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}$ не так легко доступні. Знання цих двох величин корисно для оптимізації будови молекул комплексів лантанідів, оскільки це вказує на ефективність індивідуальних стадій, що ведуть до фотосенсibilізованої люмінесценції органолантанідних комплексів. Квантовий вихід емісії $Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}$ відображає, наскільки добре випромінювальні процеси, що характеризуються константою швидкості $A_{\text{рад}}$, можуть конкурувати з невивипромінювальними процесами ($A_{\text{нрад}}$). Останні включають зворотну передачу енергії збудження на сенсibilізатор [22–24] і, що більш важливо, процеси гасіння за рахунок матричних коливань (О–Н-осцилятори та інші скелетні коливання органічного каркасу молекули-сенсibilізатора) [25–28].

Внутрішній і квантовий вихід люмінесценції іона Eu^{3+} не вдається встановити експериментально при прямому збудженні у f - f -переходах через дуже низьку ефективність поглинання, але можна розрахувати за формулою [20, 28]:

$$Q_{\text{ем}}^{\text{Eu}} = A_{\text{рад}} / (A_{\text{рад}} + A_{\text{нрад}}) = \tau_{\text{експ}} / \tau_{\text{рад}}, \quad (1)$$

де $A_{\text{рад}}$ і $A_{\text{нрад}}$ — вірогідності випромінювальних (рад) та не випромінювальних (нрад) переходів відповідно.

На даний час для розрахунку вірогідності випромінювальних переходів іона Eu^{3+} є декілька підходів. Вона може бути знайдена за формулою (2) [29], де n — показник заломлення середовища. Для порошкоподібних зразків середній показник заломлення має значення 1.5 (отриманий розрахунковим методом [30]). $A_{\text{мд}}$ (11.65 c^{-1}) представляє вірогідність спонтанного випромінювання магнітно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -переходу у вакуумі, а $I_{\text{заг}}/I_{\text{мд}}$ означає відношення загальної інтегральної інтенсивності випромінювання у скорегованому спектрі люмінесценції комплексу европію до інтегральної інтенсивності магнітно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -переходу:

$$A_{\text{рад}}(\text{Eu}^{3+}) = \frac{1}{\tau_{\text{рад}}} = A_{\text{мп}} n^3 \frac{I_{\text{заг}}}{I_{\text{мп}}} \quad (2)$$

Використовуючи отриману величину $A_{\text{рад}}$ та експериментальне значення тривалості післясвітіння ($\tau_{\text{експ}}$), вірогідність не випромінювальних переходів можна обчислити за формулою:

$$A_{\text{заг}} = \frac{1}{\tau_{\text{експ}}} = A_{\text{рад}} + A_{\text{нрад}} \quad (3)$$

Інший спосіб розрахунку $A_{\text{рад}}$ засновується на сумуванні вірогідностей випромінювальних переходів A_{0J} для кожного із ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-6$) переходів Eu^{3+} :

$$A_{\text{рад}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} + A_{05} + A_{06} \quad (4)$$

У більшості випадків переходи ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ експериментально не спостерігаються і можуть бути проігноровані. Значення окремих A_{0J} розраховують із спектра випромінювання за рівнянням [31–33]:

$$A_{0J} = \frac{A_{01} I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}}, \quad (5)$$

де A_{01} — коефіцієнт Ейнштейна спонтанного випромінювання між енергіями 5D_0 - та 7F_1 -рівнів, становить $\approx 50 \text{ c}^{-1}$ [34–37]. Величини I_{0J} є інтегральними інтенсивностями переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$). Вони визначаються як площі під контурами смуг випромінювання, ν_{0J} означає енергетичний бар'єр і може бути встановле-

на як частота барицентру смуг емісії відповідних ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -переходів. Приклад розрахунку $A_{\text{рад}}$ за обома методами подано у таблиці. Як видно з наведених даних, у залежності від способу розрахунку, значення вірогідності випромінювальних переходів суттєво відрізняються і

Приклад розрахунку фотолюмінесцентних характеристик комплексу Eu^{3+} з налідиксовою кислотою

Параметр	Позначення (спосіб отримання)	Значення
Довжина хвилі барицентру смуги випромінювання, λ_{0J} , нм	λ_{00} (Origin8)	578.3
	λ_{01}	591.4
	λ_{02}	610.0
	λ_{03}	650.7
	λ_{04}	699.2
Частота барицентру смуги випромінювання, ν_{0J} , cm^{-1}	ν_{00} ($\nu_{0J} = 1/\lambda_{0J}$)	17300
	ν_{01}	16890
	ν_{02}	16340
	ν_{03}	15380
	ν_{04}	14302
Інтегральна інтенсивність смуги випромінювання, I_{0J} , відн.од.	I_{00} (Origin 8)	$2594 \cdot 10^3$
	I_{01}	$8095 \cdot 10^4$
	I_{02}	$5019 \cdot 10^5$
	I_{03}	$1371 \cdot 10^4$
	I_{04}	$2674 \cdot 10^5$
Вірогідність окремого випромінювального переходу, A_{0J} , c^{-1}	A_{00} (рівняння (5))	1.6
	A_{01} (літ. дані)	50
	A_{02} (рівняння (5))	320.5
	A_{03} (рівняння (5))	9.3
	A_{04} (рівняння (5))	195.1
Вірогідність випромінювальних переходів, $A_{\text{рад}}$, c^{-1}	Рівняння (4)	575
	Рівняння (2)	419
Середня тривалість післясвітіння люмінесценції, $\tau_{\text{експ}}$, с	Експеримент	0.00072
Вірогідність не випромінювальних переходів, $A_{\text{нрад}}$, c^{-1}	Рівняння (3):	
	при $A_{\text{рад}} = 575$	814
	при $A_{\text{рад}} = 419$	970
Внутрішній квантовий вихід люмінесценції, $Q_{\text{см}}^{\text{Eu}}$, %	Рівняння (1):	
	при $A_{\text{рад}} = 575$	41
	при $A_{\text{рад}} = 419$	30

дорівнюють 575 с^{-1} у першому та 419 с^{-1} — у другому випадку. Знайдені за цими величинами значення $A_{\text{нрад}}$ (814 та 970 с^{-1}) будуть давати різні значення внутрішніх квантових виходів (41 та 30% відповідно). Точне з'ясування причини такої розбіжності потребує окремого аналізу. Можливо, вона пов'язана з різним ступенем наближення, що використовується в цих двох підходах.

Необхідно відмітити, що описана вище процедура визначення внутрішнього квантового виходу люмінесценції є значно легшою і експериментально більш доступною, ніж встановлення загального квантового виходу, оскільки не потребує використання стандарту. У той же час величина $Q_{\text{ем}}^{\text{Eu}}$ може успішно використовуватись для порівняння ефективності світіння координаційних сполук європію у твердому стані. На жаль, цей підхід строго може бути використаний тільки для розрахунку параметрів люмінесценції сполук $\text{Eu}(\text{III})$, так як з усіх іонів лантанідів тільки в його спектрі люмінесценції міститься смуга ізольованого магнітно-дипольного переходу (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), яка є «внутрішнім стандартом».

РЕЗЮМЕ. Методом осаждения из водных растворов выделен комплекс европия (III) с налидиксовой кислотой, который проявляет яркую люминесценцию красного цвета при облучении ультрафиолетовым светом. С использованием параметров спектра люминесценции и среднего времени жизни ($\tau_{\text{эксп}} = 0.72\text{ мс}$) рассчитаны вероятности (A_{0J}) отдельных переходов (${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$)) иона Eu^{3+} и внутренний квантовый выход люминесценции ($Q_{\text{эм}}$), который характеризует способность излучательных процессов конкурировать с неизлучательными.

SUMMARY. The europium (III) with naldixic acid complex developing bright red luminescence at irradiation with ultraviolet light was isolated from water solutions by precipitate method. The probabilities (A_{0J}) of Eu^{3+} several transfers (${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$)) and luminescence ($Q_{\text{эм}}$) intrinsic quantum yield, characterized the ability of radiative processes to compete with nonradiative, were calculated by use of luminescence spectra parameters and average lifetime ($\tau_{\text{exp}} = 0.72\text{ ms}$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -109, № 9. -P. 4283—4374.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -74, № 12. -С. 1193—1215.
3. Armelao L., Quici S., Barigelletti F. et al. // Coord. Chem. Rev. -2010. -254, № 5-6. -P. 487—505.
4. Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2009. -202, № 1. -P. 10—20.
5. Reddy M.L.P., Divya V., Pavithran R. // Dalton Trans. -2013. -42. -P. 15249—15262.
6. Li X.-L., Niu X., He L.-F. et al. // Synth. Metals. -2011. -161, № 11-12. -P. 1063—1067.
7. Єгорова А.В. Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Одеса, 2013.
8. Turel I. // Coord. Chem. Rev. -2002. -232, № 1-2. -P. 27—47.
9. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Єгорова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 12. -С. 2103—2107.
10. Behrens N.B., Diaz G.M., Goodgame D.M.L. // Inorg. Chim. Acta. -1986. -125, № 1. -P. 21—26.
11. Cole A., Goodfield J., Williams D.R. et al. // Ibid. -1984. -92, № 2. -P. 91—97.
12. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Подузтков Н.С. и др. // Докл. АН УССР. -1983. -№ 12. -С. 29—31.
13. Полищук А.В., Карасева Э.Т., Медков М.А. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. -2004. -47, № 9. -С. 113—116.
14. Polishchuk A.V., Karaseva E.T., Korpela T. et al. // J. Luminescence. -2008. -128, № 11. -С. 1753—1757.
15. El-Shenawy A.I., Attal A.H., Refat M.S. // Int. J. Electrochem. Sci. -2014. -9. -С. 5187—5203.
16. Vermeersch G., Ronfard-Haret J.C., Azin M. et al. // Photochem. Photobiol. -1991. -54, № 5. -P. 661—666.
17. Bril A., Jager-Veenis A.W. // J. Electrochem. Soc. -1976. -123, № 3. -P. 396—398.
18. Remya P.N., Biju S., Reddy M.L.P. et al. // Inorg. Chem. -2008. -47, № 16. -P. 7396—7404.
19. Comby S., Imbert D., Chauvin A.-S. et al. // Ibid. -2004. -43, № 23. -P. 7369—7379.
20. Xiao M., Selvin P.R. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -123, № 29. -P. 7067—7073.
21. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // Inorg. Chem. -2005. -44, № 3. -P. 529—537.
22. Soares-Santos P.C.R., Cunha-Silva L., Paz F.A.A. et al. // Ibid. -2010. -49, № 7. -P. 3428—3440.
23. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -117, № 37. -P. 9408—9414.
24. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. Luminescence. -1997. -75. -P. 149—169.
25. Biju S., Raj D.B.A., Reddy M.L.P. et al. // Inorg. Chem. -2006. -45, № 26. -P. 10651—10660.
26. Remya P.N., Biju S., Reddy M.L.P. et al. // Ibid. -2008. -47, № 16. -P. 7396—7404.
27. Raj D.B.A., Biju F., Reddy M.L.P. et al. // Ibid. -2010. -49, № 19. -P. 9055—9063.
28. Soares-Santos P.C.R., Nogueira H.I.S., Felix V. et al. // Chem. Mater. -2003. -15, № 1. -P. 100—108.
29. Shavaleev N.M., Eliseeva S.V., Scopelliti R. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49, № 8. -P. 3927—3936.

30. Pavithran R., Kumar N.S.S., Biju S. et al. // Ibid. -2006. -**45**, № 5. -P. 2184—2192.
31. Teotonio E.E.S., Espinola J.G.P., Brito H.F. et al. // Polyhedron. -2002. -**21**, № 18. -P. 1837—1844.
32. Carlos L.D., Messaddeq Y., Brito H.F. et al. // Adv. Materials. -2000. -**12**, № 8. -P. 594—598.
33. Ferreira R.A.S. Carlos L.D. // Chem. Materials. -2001. -**13**, № 9. -P. 2991—2998.
34. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2002. -**4**. -P. 1542—1548.
35. Boyer J.C., Vetrone F., Capobianco J.A. et al. // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**, № 52. -P. 20137—20143.
36. Frey S.T., Gong M.L., Horrocks W.D., Jr. // Inorg. Chem. -1994. -**33**, № 15. -P. 3229—3234.
37. Malta O.L., Batista H.J., Carlos L.D. // Chem. Phys. -2002. -**282**, № 1. -P. 21—30.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 24.12.2014

УДК 628.54

О.И.Юрченко, А.Н.Бакланов, Е.А.Белова, О.С.Калиненко, Л.В.Бакланова, В.И.Ларин
**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СУХОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ
ПАРАМИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ С ИК-ОБЛУЧЕНИЕМ**

Исследовано использование совместного действия паров окислителей и ИК-облучения для интенсификации сухой минерализации пищевых продуктов. Показано, что по сравнению с классическим вариантом сухой минерализации экспрессность процесса повышается в 2–4 раза. Метрологические характеристики результатов анализа не уступают стандартному методу.

ВВЕДЕНИЕ. Сухая минерализация, заключающаяся в сжигании проб пищевых продуктов в электропечах, широко применяется в лабораторной практике вследствие простоты аппаратного оформления и возможности одновременной минерализации значительного количества проб (до шестидесяти и более) без необходимости постоянного присутствия персонала лаборатории. Существенным недостатком сухой минерализации является ее длительность, составляющая от 5 до 40 ч в зависимости от вида пищевого продукта [1, 2].

Процесс сухой минерализации протекает в две основных стадии: сухая перегонка органического вещества, в конце которой озоленная проба полностью обугливается; окисление всего углерода до CO_2 и, как результат, получение золы. Бурное протекание сухой перегонки приводит к потерям определяемых элементов, поэтому температуру на первой стадии повышают медленно. Наиболее важное значение имеет второй этап, температура должна быть 400–550 °C [1–3].

Процессы сухой минерализации интенсифицируют одновременным облучением пробы ИК-лампой в присутствии различных окислителей, используя плазменную деструкцию [4–9].

Последний способ наиболее эффективен, поскольку позволяет проводить процесс при низких температурах (300–400 °C), и, как следствие, избежать потерь легколетучих элементов [9]. Однако плазменная деструкция требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, поэтому широкого распространения не получила [9].

Действующими государственными стандартами [3, 4] допускается интенсификация сухой минерализации ИК-излучением от ИК-лампой мощностью 500 Вт. Благодаря этому можно сокра-

тить технологический процесс на 10–12 %.

В работе [10] описан метод, позволяющий ускорить минерализацию растений на 30–40 %, который заключается в непрерывной обработке анализируемых проб парами окислителей. Однако при этом интенсифицируется только вторая стадия сухой минерализации. Введение паров окислителей на первой стадии приводит к бурному протеканию перегонки органического вещества и, в связи с этим, к значительным потерям определяемых элементов [10].

Анализ литературных данных показывает, что низкая скорость сухой минерализации обусловлена прежде всего недостаточным количеством окислителей органических веществ [9–13].

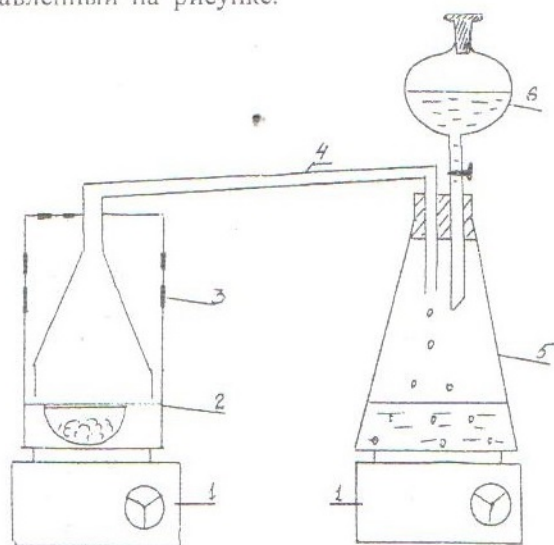
Цель данной работы — ускорение процессов сухой минерализации и повышение экспрессности анализа при совместном действии ИК-облучения и непрерывного потока окислителей в парообразной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр ААС-3 (Германия, Карл Цейс Йена); пламя ацетилен—воздух; лампы с полым катодом Narva и графитовые кюветы с пирролитическим покрытием производства Германии. Все реактивы готовили на бидистиллированной воде из препаратов квалификации не ниже х.ч. Хлоридную кислоту дополнительно очищали ионообменной дистилляцией, азотную — перегонкой в кварцевом приборе [10].

В качестве окислителей применяли: 1) кислород, полученный при взаимодействии пероксида водорода с перманганатом калия в кислой среде; 2) хлор (взаимодействие хлоридной кислоты и пероксида водорода); 3) оксиды азота (пары) (кипячение азотной кислоты); 4) оксиды

азота (пары) (нагревание нитрата аммония и концентрированной азотной кислоты); 5) оксиды азота (пары) (нагревание смеси азотной и серной кислот). Выбор окислителей осуществляли исходя из рекомендаций, изложенных в работах [8–10].

Методика эксперимента была следующей. Навеску образца массой 10 г взвешивали в кварцевой чашке с погрешностью не более 0.0002 г. Причем пробу размазывали по дну чашки. Озоление проводили, нагревая на электроплитке с одновременным облучением пробы от зеркальной ИК-лампы мощностью 750 Вт. Температуру нагрева и высоту облучения регулировали таким образом, чтобы обеспечить равномерное, без разбрызгиваний, высушивание и последующее обугливание пробы. Затем чашку с обугленной пробой снимали и устанавливали в прибор, представленный на рисунке.



Прибор для обработки обугленной пробы парами окислителей.

Прибор состоял из электроплитки (1) с регулируемой мощностью до 1.5 кВт, на которую устанавливали кварцевый сосуд (2), вместимостью 1500 мл, состоящий из двух частей. В верхней части имелись отверстия для подсоса воздуха и вывода дымовых газов (3), а также отводная трубка (диаметром 7 мм) (4), соединенная с колбой (5). Колба предназначена для получения окислителей в парообразной форме, снабжена шлифованной пробкой с капельницей (6). Она установлена на электроплитке с регулируемой мощностью 600 Вт. Длина отводной трубки — 250 мм.

Т а б л и ц а 1

Условия определения свинца, меди и кадмия

Элемент	λ , нм	l , мм	i , мА
Свинец	283.3	20	5.0
Медь	324.7	15	3.5
Кадмий	228.8	20	3.0

П р и м е ч а н и я. λ — длина волны; l — ширина спектральной щели; i — ток лампы Narva.

Т а б л и ц а 2

Температурно-временная программа определения свинца и кадмия

Элемент	Стадия анализа	t , °C	τ , с	v , °C/с
Свинец	Высушивание	100	30	10
	Озоление	800	20	100
	Атомизация	1500	5	2000
	Очистка	2500	3	2000
Кадмий	Высушивание	100	30	10
	Озоление	780	20	100
	Атомизация	1200	5	2000
	Очистка	2500	3	2000

П р и м е ч а н и е. τ — Выдержка при заданной температуре; v — скорость подъема температуры. Атомизацию проводили в режиме газ—стоп.

В колбу и в капельницу помещали определенные количества реактивов и пропускали пары окислителей в течение выбранного времени. После чего кварцевую чашку с пробой вынимали из прибора, перетирали спекшиеся комочки зола стеклянной палочкой, а золу с палочки смывали водой. Воду упаривали на электроплитке и помещали чашку с пробой в муфельную печь; температуру плавно поднимали от 250 до 450 °C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Об окончании процесса судили по появлению зола белого или светло-серого цвета без отчетливых темных включений [3, 4]. После остывания пробы ее растворяли в 5–6 мл азотной кислоты (1:1) и доводили объем в мерной колбе бидистиллированной водой до метки 10 мл. Для установления содержания меди пробу растворяли в 5–6 мл хлоридной кислоты (1:1) и доводили объем

Таблица 3

Влияние паров различных окислителей на время процесса сухого озоления

Окислитель	τ_1 , ч		τ_2 , мин	τ_3 , ч	Окислитель	τ_1 , ч		τ_2 , мин	τ_3 , ч
	Электроплита	Электроплита с ИК-лампой				Электроплита	Электроплита с ИК-лампой		
1	2	3	4	5	4	—	15	10	6
0*	6	—	—	10	4	—	15	15	5
0	—	4	—	11	4	—	15	20	4
1	6	—	Сжигание пробы бурное, с потерями материала		4	—	15	30	4
1	—	4			4	16	—	30	6
2	—	4	10	9	5	—	15	10	5
2	—	4	15	8	5	—	15	15	4
2	—	4	30	8	5	—	15	20	4
2	6	—	30	9	5	—	15	30	4
3	—	4	10	7	5	6	—	30	5
3	—	4	15	6	0***	26	—	—	18
3	—	4	30	6	0	—	23	—	17
3	6	—	30	8	1	26	—	Сжигание пробы бурное, с потерями материала	
4	—	4	10	5	1	—	23		
4	—	4	15	4	2	—	23	10	15
4	—	4	20	3	2	—	23	15	14
4	—	4	30	3	2	—	23	30	14
4	6	—	30	6	2	26	—	30	15
5	—	4	10	4	3	—	23	10	11
5	—	4	15	3	3	—	23	15	11
5	—	4	20	2	3	—	23	30	10
5	—	4	30	2	3	26	—	30	11
5	6	—	30	4	4	—	23	10	8
0**	16	—	—	13	4	—	23	15	7
0	—	15	—	13	4	—	23	20	7
1	16	—	Сжигание пробы бурное, с потерями материала		4	—	23	30	7
1	—	15			4	26	—	30	8
2	—	15	10	12	5	—	23	10	7
2	—	15	15	11	5	—	23	15	6
2	—	15	30	11	5	—	23	20	5
2	16	—	30	12	5	—	23	30	5
3	—	15	10	9	5	26	—	30	6
3	—	15	15	8					
3	—	15	30	7					
3	16	—	30	9					

Примечания. τ_1 — Время обугливания пробы; τ_2 — обработка парами окислителя; τ_3 — обработка в муфельной печи до получения золы светло-серого или белого цвета; * хлеб белый 1 сорта; ** мясо говядина; *** масло подсолнечное; 0 — без введения окислителей; 1–5 — окислители, см. текст.

раствора бидистиллированной водой до метки 10 мл. Свинец и кадмий определяли непламенным атомно-абсорбционным методом, медь —

пламенным атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух. Условия атомно-абсорбционного определения свинца, меди и кад-

мня приведены в табл. 1, температурно-временная программа определения свинца и кадмия — в табл. 2.

Как видно из табл. 3, обработка проб парами окислителей ускоряет процесс сухой минерализации в 1.5–4.0 раза по сравнению с использованием классической сухой минерализации [1]. Причем наиболее существенное ускорение наблюдается для хлебопродуктов. При озолении продуктов животного происхождения метод менее эффективен, что объясняется длительностью обугливания пробы. Пробные опыты показали, что попытка введения окислителей в несобугленную пробу приводит к ее возгоранию и, следовательно,

но, к значительным потерям анализируемого вещества, что совпадает с данными, приведенными в работе [9].

Из табл. 3 также следует, что использование интенсификации сухого озоления ИК-облучением пробы способствует ускорению процесса на 10–12 %, а время прокаливания пробы в муфельной печи может быть при этом сокращено в 1.5–2.0 раза.

В табл. 4 приведены результаты анализа различных видов пищевых продуктов согласно разработанной и стандартной методикам. В качестве стандартной применяли методику, основанную на сухой минерализации и пламенном ато-

Т а б л и ц а 4

Результаты определения свинца, меди и кадмия в пищевых продуктах

Проба	Введено, мг/кг			Найдено, мг/кг					
	Pb	Pb	Pb	Pb	S_r	Cd	S_r	Cu	S_r
Предлагаемый метод									
Мясо (свинина)	0	0	0	0.14 ± 0.01	0.10	0.047 ± 0.004	0.09	4.32 ± 0.32	0.08
	0.10	0.050	2.50	0.23 ± 0.02	0.10	0.102 ± 0.009	0.09	6.79 ± 0.50	0.08
Рыба "Тунец" охлажденная	0	0	0	0.78 ± 0.07	0.10	0.042 ± 0.004	0.09	3.01 ± 0.22	0.08
	0.20	0.020	2.50	0.99 ± 0.08	0.09	0.059 ± 0.005	0.09	5.53 ± 0.36	0.07
Молоко пастеризованное	0	0	0	0.08 ± 0.01	0.10	0.014 ± 0.001	0.09	0.78 ± 0.06	0.08
	0.10	0.020	0.50	0.09 ± 0.01	0.10	0.035 ± 0.003	0.10	1.19 ± 0.09	0.08
Крупа пшеничная, в/с	0	0	0	0.25 ± 0.02	0.09	0.016 ± 0.001	0.09	3.31 ± 0.25	0.08
	0.15	0.020	2.50	0.38 ± 0.03	0.09	0.032 ± 0.003	0.09	5.77 ± 0.43	0.08
Хлеб "Урожайный"	0	0	0	0.08 ± 0.01	0.09	0.033 ± 0.002	0.08	1.21 ± 0.08	0.07
	0.10	0.030	1.00	0.09 ± 0.01	0.09	0.064 ± 0.005	0.09	2.14 ± 0.14	0.07
Яблоки	0	0	0	0.07 ± 0.01	0.08	0.012 ± 0.001	0.08	1.23 ± 0.08	0.07
	0.10	0.020	1.00	0.15 ± 0.01	0.08	0.030 ± 0.002	0.07	2.20 ± 0.14	0.07
Стандартный метод *									
Мясо (свинина)	0	0	0	0.12 ± 0.01	0.09	0.045 ± 0.004	0.09	4.34 ± 0.28	0.07
	0.10	0.050	2.50	0.20 ± 0.02	0.09	0.100 ± 0.009	0.10	6.85 ± 0.51	0.08
Рыба "Тунец" охлажденная	0	0	0	0.10 ± 0.01	0.10	0.019 ± 0.002	0.10	2.87 ± 0.19	0.07
	0.20	0.020	2.50	0.19 ± 0.02	0.09	0.040 ± 0.003	0.09	5.49 ± 0.41	0.08
Молоко пастеризованное	0	0	0	0.07 ± 0.01	0.09	0.012 ± 0.001	0.10	0.67 ± 0.04	0.07
	0.10	0.020	0.50	0.08 ± 0.01	0.09	0.020 ± 0.002	0.09	1.14 ± 0.08	0.08
Крупа пшеничная, в/с	0	0	0	0.15 ± 0.01	0.09	0.013 ± 0.001	0.10	3.22 ± 0.21	0.07
	0.15	0.020	2.50	0.23 ± 0.02	0.08	0.029 ± 0.002	0.08	5.64 ± 0.42	0.08
Хлеб "Урожайный"	0	0	0	0.07 ± 0.01	0.08	0.039 ± 0.003	0.08	1.26 ± 0.07	0.06
	0.10	0.030	1.00	0.08 ± 0.01	0.08	0.065 ± 0.005	0.08	2.18 ± 0.14	0.07
Яблоки	0	0	0	0.06 ± 0.01	0.08	0.016 ± 0.001	0.07	1.25 ± 0.08	0.07
	0.10	0.020	1.00	0.12 ± 0.01	0.09	0.031 ± 0.002	0.07	2.21 ± 0.12	0.06

* Использован пламенный атомно-абсорбционный метод после сухой минерализации.

мно-абсорбционном определении меди и непламенном атомно-абсорбционном определении свинца и кадмия [5, 14]. Из табл. 4 видно, что воспроизводимость результатов анализа пищевых продуктов с использованием предложенной методики не уступает результатам, полученным по стандартным методикам [4, 14]. В то же время предложенная методика в 2–4 раза повышает экспрессность по сравнению со стандартной.

ВЫВОДЫ. Таким образом, интенсификация сухой минерализации пищевых продуктов парами окислителей с ИК-облучением позволяет увеличивать экспрессность анализа в 2–4 раза. При этом воспроизводимость результатов не уступает таковой, полученной с использованием стандартной методики.

РЕЗЮМЕ. Досліджено використання сумісної дії парів окиснювачів та ІЧ-випромінювання для інтенсифікації сухої мінералізації харчових продуктів. Показано, що в порівнянні з класичним варіантом сухої мінералізації експресність процесу збільшується в 2–4 рази. Метрологічні характеристики результатів аналізу не поступають стандартному методу.

SUMMARY. The using of the combined action of oxidant vapors and IR-emission for the intensification of food products dry mineralization were studied. It is shown the rapidity of the process is increased by 2–4 times in comparison with the classic version of dry mineralization. The metrological characteristics of the analysis are no worse than standard method.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Химический состав пищевых продуктов: справочные таблицы содержания аминокислот, жирных*

кислот, витаминов, макро и микроэлементов, органических кислот и углеводов / Под ред. М.Ф.Нетесина, И.М.Скурихина. -М.: Пищ. пром-сть, 1979.

2. *Скурихин И.М. // Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии, 1988. -С. 132–152. -Т. 8.*
3. *ГОСТ 26924-94. Сырье и продукты пищевые. Минерализация для определения токсичных элементов. -Киев: Госстандарт Украины, 1997.*
4. *ГОСТ 26927-ГОСТ 26935-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. -М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1986.*
5. *ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. -М.: Госстандарт России, 1998.*
6. *ГОСТ Р 51301-99. Пищевые продукты и продовольственное сырье. Методы инверсионно-вольтамперометрического анализа на содержание токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка). -М.: Госстандарт России, 1999.*
7. *Алешко-Ожевский Ю.П. Анализ пищевых продуктов методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии пламени. -М.: Изд-во ин-та питания АМН СССР, 1986.*
8. *Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.*
9. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 3. -С. 117–128.*
10. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Журн. аналит. хімії. -1999. -54, № 1. -С. 6–16.*
11. *Темердашев З.А., Цюшко Т.Г., Воронова О.Б., Николаенко С.А. // Изв. вузов. Пищевая технология. -2000. -№ 2–3. -С. 69–73.*
12. *Ramaswamy R., Krishnamurthy K., Jun S. // Microbial Decontamination in the Food Industry. -2012. -P. 344–369.*
13. *Dantas A.N.S., Matos W.O., Gouveia S.T. et al. // Talanta. -2013. -107. -P. 292–296.*
14. *Методические указания № 01-19/47-11. Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. -М.: Изд-во стандартов, 1993.*

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина
Украинская инженерно-педагогическая академия,
Артемовск

Поступила 25.02.2015

УДК 544.654.076.324.2:(546.21+546.227'171.1)

А.В.Куций, Ф.Д.Манілевич, Л.Х.Козін

ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ТИТАНОВИХ З РОДІЄВИМ ПОКРИТТЯМ, РОДІЄВИХ І ПЛАТИНОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ

Розроблено титанові електроди з електролітичним родієвим покриттям для використання в якості анодів при синтезі персульфатів шляхом електролізу сірчаноокислих розчинів. Одержано родієве покриття з мікро- і наноструктурованою поверхнею. Виконано порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів на розроблених електродах та на гладких родієвих і платинових електродах у 20 %-му розчині сірчаної кислоти при кількох температурах і в широкому діапазоні густин струму і потенціалів. Встановлено, що перенапруга виділення кисню (η_a) при густині струму 100 мА/см² і температурі 55 °С на титанових електродах з родієвим покриттям на 597 мВ більша, ніж на гладкому родії, і на 849 мВ — ніж на платині. Високі значення η_a необхідні для одержання персульфатів з високим виходом за струмом. Встановлено вплив на вихід персульфату за струмом інших умов електролізу (густини струму, присутності в електроліті добавки роданіду амонію, тривалості електролізу).

ВСТУП. Одержання водню електролізом водних розчинів не знайшло широкого застосування, оскільки для його здійснення необхідні значні затрати електроенергії. При електрохімічному розкладанні води 2/3 загальних витрат електроенергії складають затрати на анодне виділення кисню, який зазвичай не використовується і викидається в атмосферу [1]. Якщо виділення кисню замінити іншим процесом, продукт якого є комерційно привабливим, то енергетичні та інші затрати на проведення електролізу будуть окуплені і такий процес одержання водню стане економічно ефективним.

В якості анодних процесів, альтернативних виділенню кисню, можуть розглядатися процеси синтезу пероксидів, персульфатів, перборатів, перманганатів та інших пероксидних сполук [1], а також анодне окислення спиртів [2–5] або діоксиду сірки [6]. В даній роботі виконані дослідження, направлені на розробку процесів анодного синтезу персульфатів та пероксодисірчаної кислоти, які могли б здійснюватись одночасно з катодним виділенням водню.

Пероксодисірчана кислота $H_2S_2O_8$ (надсірчана) та її солі мають сильні окислювальні властивості. Практично всю пероксодисірчану кислоту та більшу частину її солей — персульфатів, синтезованих електролізом сірчаної кислоти

або сульфатів, застосовують для одержання пероксиду водню, який потрібен багатьом галузям промисловості, сільському господарству, медицині, ракетній техніці, для захисту навколишнього середовища. Персульфати використовуються в аналітичній хімії, при відбілюванні жирів та мила, в фотографії, в якості ініціаторів процесів полімеризації, персульфат калію — при одержанні вибухових речовин та деяких пестицидів.

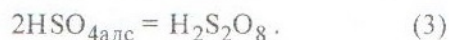
Теоретичні й технологічні основи одержання пероксодисірчаної кислоти та її солей електролізом сірчаної кислоти і сульфатів викладені в ряді монографій [7–9], наукових статей [10–13] та патентів [14, 15]. Більшість дослідників вважають, що анодне окислення сульфат-іонів до персульфат-іонів є стадійним і відбувається через електрохімічну стадію утворення адсорбованих радикалів $HSO_{4адс}$ за наступним рівнянням:



Далі в залежності від величини анодного потенціалу радикали $HSO_{4адс}$ перетворюються в $H_2S_2O_8$ за реакціями електрохімічної десорбції



або гетерогенної рекомбінації



Наведений вище механізм анодного синтезу пероксодисірчаної кислоти підтверджено при застосуванні методу ізотопних індикаторів [12, 13].

Однак, окрім реакцій, що приводять до утворення $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і персульфатів, на поверхні аноду та в об'ємі електроліту проходять й інші реакції, які знижують вихід цільового продукту. Відомо, що при електролізі сірчаноокислих розчинів на анодах в області низьких густин струму виділяється тільки кисень за реакцією:



При збільшенні швидкості процесу паралельно з виділенням кисню починається окислення сульфат-іонів до персульфат-іонів, а подальше підвищення густини струму приводить до анодного синтезу озону [8–10].

Дослідження закономірностей анодного синтезу надсірчаної кислоти та персульфатів, результати яких опубліковані в науковій літературі, виконані, головним чином, на платинових електродах. Однак для широкого впровадження цього процесу в промисловість потрібні недорогі і водночас достатньо ефективні і корозійно стійкі аноди. В даній роботі розроблені титанові електрооди з тонким родієвим покриттям і виконані порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів на розроблених електродах з родієвим покриттям та на гладких пластинчатих родієвих та платинових електродах у 20 %-му розчині сірчаної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для модифікування поверхні пластинчатих титанових (Вт1-0) електродів застосували сірчаноокислий електроліт родіювання з вмістом родію 5 г/л (рН 1.1). Підготовка титанових електродів включала механічну поліровку робочої поверхні, обезжирювання в етиловому спирті і травлення в суміші азотної (50 % об.) і фтористоводневої (25 % об.) кислот протягом 23 хв за кімнатної температури. Після травлення електроди ретельно промивали двічі дистильованою водою. Неробочу поверхню катодів ізолювали поліетиленом і епоксидним лаком. Електроліт перемішували магнітною мішалкою. В якості анода використовували платинову пластину.

Морфологію поверхні титанових електродів до і після осадження родієвого покриття досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope).

Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-Pro M, з'єднаного з комп'ютером. На досліджених електродах одержували повільні потенціодинамічні (2 мВ/с) поляризаційні криві. Геометрична площа робочої поверхні електродів складала 1 см², за виключенням гладкого родієвого електрода з геометричною площею робочої поверхні 0.5 см². Неробочу поверхню електродів ізолювали поліетиленом та епоксидним лаком. Перед вимірюваннями робочу поверхню платинового і родієвого електродів обезжирювали етиловим спиртом. Електроди з родієвим покриттям перед поляризаційними вимірюваннями додатковій обробці не піддавали.

Електрохімічні вимірювання здійснювали в стандартній скляній електрохімічній комірці з термостатуючим кожухом, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Потенціал робочого електрода визначали відносно насиченого хлоридсрібного електрода (х.с.е.) порівняння, з'єднаного зі скляним капіляром через електролітичний місток, заповнений насиченим розчином хлориду калію. Допоміжним електродом служила платинова фольга площею біля 6 см². Для приготування розчинів кислоти використали H_2SO_4 кваліфікації ч.д.а. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Необхідну температуру розчину електроліту (25–55 °С) підтримували за допомогою термостата U-4, розчин деаерували високочистим аргоном.

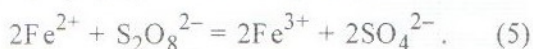
Для розробки процесу анодного синтезу персульфатів із застосуванням титанових електродів з родієвим покриттям та родієвих і платинових гладких електродів виконували електроліз у розчині наступного складу: 300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20 г/л H_2SO_4 та 0.25 г/л роданіду амонію. Розчин електроліту готували, використовуючи сульфат амонію, сірчану кислоту, роданід амонію кваліфікації ч.д.а. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті.

Електрохімічний синтез проводили в скляній електрохімічній комірці, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Об'єми католіту і аноліту складали по 15 мл. Тривалість електролізу була різною: від 10 хв до 1 год. Температуру розчину електроліту підтримували в діапазоні 20 ± 1 °С.

Катодом служила платинова пластина, пло-

ща робочої поверхні якої складала біля 6 см^2 . Анодами були пластинчаті родієвий та платиновий електроди з площею робочої поверхні 0.25 см^2 або титановий електрод з родієвим покриттям з геометричною площею робочої поверхні $0.25\text{—}1.0 \text{ см}^2$. Струм задавали за допомогою джерела живлення постійного струму Б5-49, його величину контролювали на вольтамперметрі М253.

Вміст персульфату амонію в пробі аноліту після електролізу визначали методом зворотного титрування надлишку титрованого розчину солі Мора 0.1 н. розчином перманганату калію. При додаванні цієї солі до проби, що містила персульфат, відбувалась наступна реакція:



Для виконання аналізу спочатку титрували приготовлений підкислений розчин солі Мора з концентрацією приблизно 0.1 н. Для цього у конічну колбу ємністю 100 мл відібрали 20 мл розчину солі Мора та титрували його 0.1 н. розчином KMnO_4 . На титрування йшло $V_0 \text{ мл}$ KMnO_4 . Потім титрували пробу, що містила 2 мл досліджуваного аноліту та 20 мл солі Мора. Через окислення частини закисного заліза іонами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на титрування в цьому випадку йшов менший об'єм KMnO_4 , а саме, $V_1 \text{ мл}$.

Результати описаного титрометричного аналізу використали для розрахунку виходу персульфату амонію за струмом протягом певного проміжку часу за формулою:

$$Bc = \frac{(V_0 - V_1)VN \cdot 26.8}{V_n I \tau \cdot 10}, \quad (6)$$

де V_0 и V_1 — середньоарифметичні результати титрування, мл; V — загальний об'єм електроліту, мл; N — нормальність KMnO_4 ; 26.8 — число Фарадея, А·год; V_n — об'єм електроліту в пробі, мл; I — сила струму, А; τ — тривалість електролізу, год.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У ході електрохімічного нанесення родієвого покриття на титанові електроди встановили, що морфологія поверхні покриття залежить від густини струму і тривалості його осадження. Збільшення густини струму і тривалості осадження призводить до утворення покриттів з розвиненішою поверхнею, проте більш напружених і крихких. Родієве покриття потрібної якості на титанових електро-

дах утворюється впродовж 20 хв при густині струму осадження 30 мА/см^2 і температурі електроліту 20°C . За таких умов виходи родію за струмом знаходились у діапазоні від 20 до 30% .

На рис. 1 приведені мікрофотографії поверхонь протравленого титанового електрода та родієвого покриття, нанесеного на такий титановий електрод. Як видно з рис. 1, а, після травлен-

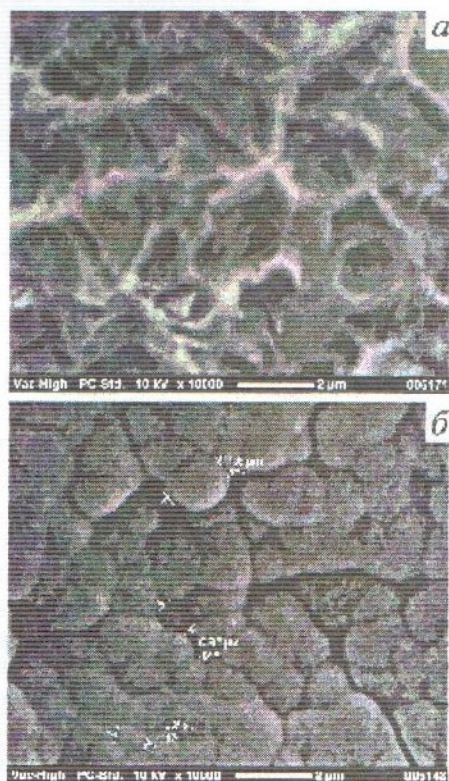


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні титану після травлення в суміші HNO_3 і HF (а) та поверхні родієвого покриття, нанесеного на титан (б) ($\times 10000$).

ня поверхня титану не є гладкою, на ній можна розглядати краї кристалографічних площин. Поверхня електролітичного родієвого покриття сильно розвинена (рис. 1, б). Розміри окремих утворень на ній, помітних при збільшенні в 10000 разів, складають $0.83\text{—}0.92 \text{ мкм}$, причому їх поверхня також є розвиненою, що дозволяє говорити про мікро- та наноструктурованість поверхні родієвого покриття.

Для порівняльного вивчення кінетики анодного процесу на підготовлених титанових електродах з родієвим покриттям та на платинових

і родієвих електродах у 20 %-му розчині H_2SO_4 виконали поляризаційні вимірювання на таких електродах при кількох температурах розчину. На рис. 2 співсталені експериментальні залежності густини анодного струму від перенапруги, одержані на досліджених електродах при температурі сірчанокислого розчину 55°C . У представленому діапазоні густин струму на елект-

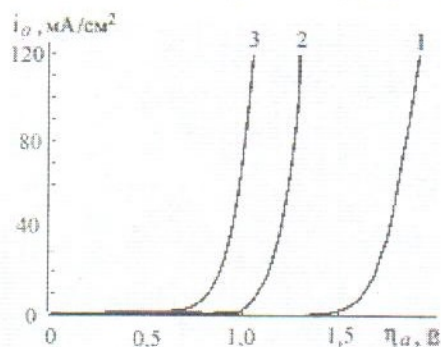


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві, одержані в 20 %-му розчині H_2SO_4 на титановому електроді з родієвим покриттям (1) та на родієвому (2) і платиновому (3) електродах при температурі розчину 55°C .

родах відбувається лише анодне виділення кисню за реакцією (4). Видно, що перенапруга виділення кисню на титані, поверхнево модифікованому родієм, при густині струму 100 мА/см^2 і температурі електроліту 55°C на 597 мВ більша, ніж на гладкому родії, та на 849 мВ більша, ніж на платині. Для синтезу пероксодисірчаної кислоти та персульфатів з високими виходами за струмом необхідні електроди, що мають високу перенапругу виділення кисню. В цьому відношенні підготовлені нами титанові електроди з родієвим покриттям вигідно відрізняються від гладких платинових та родієвих електродів.

З метою визначення кінетичних характеристик анодного виділення кисню на досліджених електродах одержані поляризаційні криві побудували в тафелевих координатах $\eta_a - \lg i_a$ (рис. 3). Як видно з рисунку, при збільшенні температури розчину швидкість електродного процесу на родієвих і титанових електродах зростає, а на титанових електродах з родієвим покриттям зменшується. Очевидно, при зростанні температури відбуваються суттєві зміни поверхні родієвого покриття, які приводять до значної його дезактивації в процесі анодного виділення кисню. Змен-

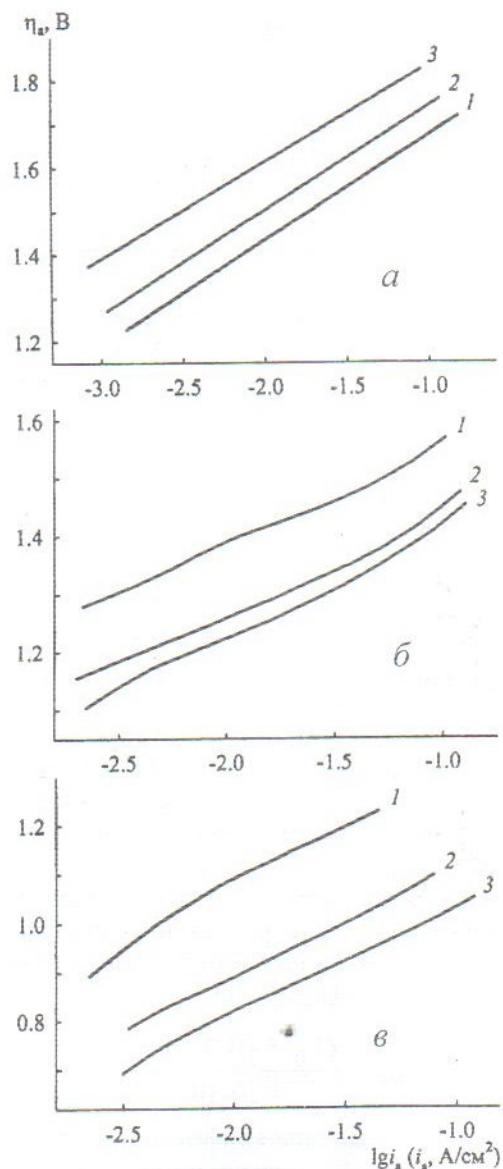


Рис. 3. Тафелеві залежності, одержані на титановому електроді з родієвим покриттям (а) та на родієвому (б) і платиновому (в) електродах у 20 %-му розчині H_2SO_4 при температурах: 1 — 25°C , 2 — 45°C , 3 — 55°C .

шення швидкості виділення кисню на титанових електродах з родієвим покриттям має позитивно вплинути на вихід $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та персульфатів на них.

Кутові тафелеві коефіцієнти b_a поляризаційних кривих, одержаних на титанових анодах з родієвим покриттям, змінюються від 210 мВ при 25°C до 213 мВ при 55°C (рис. 3,а), тоді як значення b_a кривих, одержаних на родієвих та пла-

тинових електродах, зростають при такому ж підвищенні температури відповідно від 159 до 197 мВ (рис. 3,б) та від 116 до 118 мВ (рис. 3,в). Велика різниця в значеннях b_a при виділенні кисню на титанових електродах з родієвим покриттям та на платинових електродах свідчить, що електродний процес на них відбувається за різними механізмами. Коефіцієнти b_a при виділенні кисню на гладких родієвих анодах мають проміжні значення між їх значеннями при виділенні кисню на двох інших досліджених електродах. Вочевидь, кисень на родієвих анодах виділяється одночасно за двома або кількома механізмами. Значна різниця між значеннями b_a при виділенні кисню на гладких родієвих анодах і на титанових електродах з родієвим покриттям може бути обумовлена як впливом титанової основи на електрохімічні властивості родієвого покриття, так і великою відмінністю у морфології поверхні цих электродів та різною природою активних центрів.

Для оптимізації процесу анодного синтезу персульфатів із застосуванням досліджених электродів вивчали вплив умов електролізу на вихід персульфату за струмом. На рис. 4 приведена одержана залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на родієвому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л).

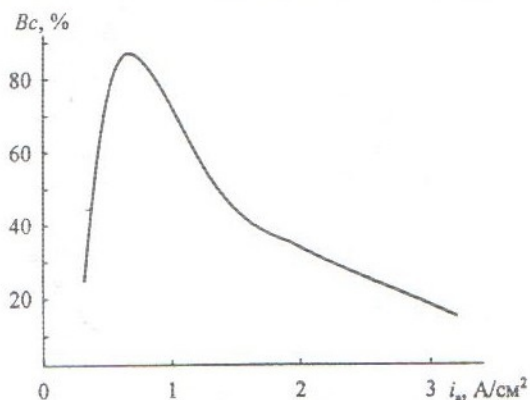


Рис. 4. Залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на родієвому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л).

Залежність виходу персульфату амонію за струмом на родієвому пластинчастому електроді в підкисленому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з добавкою роданіду амонію при температурі розчину 20°C і тривалості електролізу 1 год. Видно, що в такому розчині при вказаних умовах максимальний вихід персульфату амонію за струмом, який складає 87%, досягається при густині струму

0.64 A/cm^2 . Отже, проведення електролізу вказаного розчину дає можливість одержувати персульфат амонію на родієвому електроді з високим виходом за струмом.

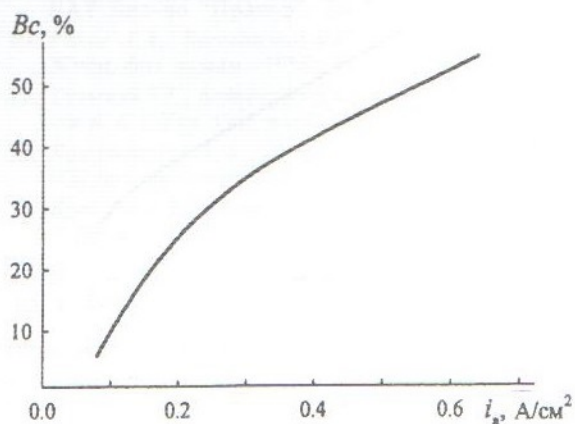


Рис. 5. Залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на платиновому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (250 г/л) + H_2SO_4 (120 г/л) при температурі розчину 20°C і тривалості електролізу 1 год.

Наявність добавки роданіду амонію в електроліті є важливою для анодного синтезу персульфату з високим виходом за струмом. На рис. 5 приведена одержана нами залежність виходу персульфату амонію за струмом на платиновому аноді в підкисленому розчині сульфату амонію без добавки NH_4SCN . Видно, що навіть на платиновому аноді при тій же густині струму (0.64 A/cm^2) у розчині без добавки роданіду амонію не досягається таке ж високе значення виходу персульфату за струмом, як на родієвому електроді в розчині з добавкою роданіду. Ймовірно, аніони роданіду адсорбуються на поверхні електрода і сприяють швидкій десорбції радикалів $\text{HSO}_{4\text{адс}}$.

На значення виходу персульфату за струмом значною мірою впливає також тривалість електролізу. На рис. 6 приведена залежність виходу персульфату амонію за струмом від тривалості електролізу, одержана на титановому аноді з родієвим покриттям при густині струму 0.3 A/cm^2 . Суттєве зниження виходу персульфату за струмом при тривалому електролізі обумовлене, можливо, протіканням побічних та супутніх реакцій, які прискорюються при накопиченні персульфату в розчині електроліту. Для зменшення розкладання одержаного персульфату в практиці елект-

рохімічного синтезу персульфатів застосовують каскадне розташування електролізерів [8].

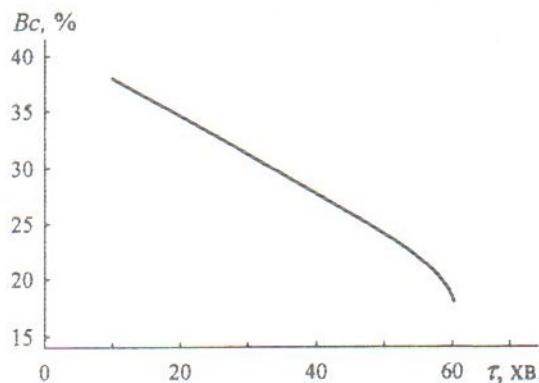


Рис. 6. Залежність виходу персульфату амонію за струмом на титановому електроді з родієвим покриттям від тривалості електролізу в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л) при температурі розчину 20°C і густині струму 0.3 A/cm^2 .

Таким чином, вихід персульфату амонію за струмом при електролізі підкисленого розчину сульфату амонію залежить не тільки від матеріалу електрода, але й від густини струму, наявності в електроліті добавки поверхнево-активного роданиду амонію та тривалості електролізу. Використання титанових електродів з родієвим покриттям дозволяє анодно синтезувати персульфат амонію з високим виходом за струмом при дотриманні оптимальних умов електролізу. Такі аноди вигідно відрізняються від гладких родієвих електродів тим, що їх вартість набагато нижча.

ВИСНОВКИ. Для підвищення економічної рентабельності одержання водню шляхом низькотемпературного електролізу водних розчинів одночасно з катодним виділенням водню варто здійснювати анодний синтез комерційно вигідних продуктів — персульфатів або надсірчаної кислоти. При цьому в якості ефективних, надійних і достатньо недорогих анодів можуть бути використані титанові електроди з електролітичним родієвим покриттям.

Родієве покриття потрібної якості на титанових електродах утворюється в сірчанокислому електроліті родіювання з вмістом родію 5 г/л (рН 1.1) впродовж 20 хв при густині струму осадження 30 mA/cm^2 і температурі електроліту 20°C . Воно має розвинену мікро- та наноструктуровану поверхню.

Перенапряга анодного виділення кисню з

розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям вища, ніж на родії і платині, що є перевагою покритих родієм титанових електродів при анодному синтезі на них надсірчаної кислоти і персульфатів.

Вихід персульфату амонію за струмом при електролізі підкисленого розчину сульфату амонію залежить не тільки від матеріалу електрода, але й від густини струму, наявності в електроліті поверхнево-активної добавки та тривалості електролізу.

РЕЗЮМЕ. Разработаны титановые электроды с электролитическим родиевым покрытием для использования в качестве анодов при синтезе персульфатов путем электролиза сернокислых растворов. Получено родиевое покрытие с микро- и наноструктурированной поверхностью. Выполнены сравнительные исследования закономерностей анодных процессов на разработанных электродах и на гладких родиевых и платиновых электродах в 20 %-м растворе серной кислоты при нескольких температурах и в широком диапазоне плотностей тока и потенциалов. Установлено, что перенапряжение выделения кислорода (η_a) при плотности тока 100 mA/cm^2 и температуре 55°C на титановых электродах с родиевым покрытием на 597 мВ выше, чем на родии, и на 849 мВ — чем на платине. Высокие значения η_a необходимы для получения персульфатов с высоким выходом по току. Установлено влияние на выход персульфата по току других условий электролиза — его продолжительности, плотности тока, наличия в растворе добавки роданида аммония.

SUMMARY. Titanium electrodes with an electrolytic rhodium coating have been developed for use as anodes for the synthesis of persulfates by the electrolysis of sulfate solutions. A rhodium coating with micro- and nanostructured surface has been obtained. Comparative studies of the regularities of anodic processes at the developed electrodes and at smooth rhodium and platinum electrodes in a 20 % sulfuric acid solution at several temperatures and over a wide range of current densities and potentials have been carried out. It was found that the oxygen evolution overvoltage (η_a) at a current density of 100 mA/cm^2 and a temperature of 55°C at titanium electrodes coated with rhodium is 597 mV greater than at rhodium, and 849 mV greater than at platinum. High η_a values are needed to obtain persulfates with high current efficiency. It has been shown that in the electrolysis of acidic solution of ammonium sulfate, the current yield of persulfate depends also on the current density, the presence of ammonium rhodanide additive in the solution and the duration of electrolysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Baranton S., Coutanceau C. // Appl. Catal. B: Environmental. -2013. -**136–137**. -Р. 1—8.
3. Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah S.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -**33**, № 21. -Р. 5905—5910.
4. Caravaca A., Sapountzi F.M., de Lucas-Consuegra A. et al. // Ibid. -2012. -**37**, № 12. -Р. 9504—9513.
5. Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M. // J. Appl. Electrochem. -2011. -**41**, № 2. -Р. 215—222.
6. Байрачный Б.И., Тульская А.Г., Гомозов В.П., Дерибо С.Г. // Тези доп. XIX Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. -Одеса, 2014. -С. 250.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. -Л.: Химия, 1981.
8. Якименко Л.М., Серьшев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. -Харків: ВАТ Вид-во "Прапор", 2002.
10. Раков А.А., Веселовский В.И., Носова К.И. и др. // Журн. физ. химии. -1958. -**32**, № 12. -С. 2702—2710.
11. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Муратова Е.Н., Смирнов А.А. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 7. -С. 38—41.
12. Казарновский И.А., Липихин Н.П., Тихомиров М.В. // Журн. физ. химии. -1956. -**30**, № 6. -С. 1429—1430.
13. Бродский А.И., Франчук И.Ф., Луненок-Бурмакина В.А. // Докл. АН СССР. -1957. -**115**, № 5. -С. 934—937.
14. А.с. СССР 1326628, C25B 1/28. -Опубл. 30.07.87; Бюл. № 28.
15. Pat. US 6,214,197, C25B 1/28. -Publ. 10.04.2001.

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

Надійшла 12.12.2014

Л.Л.Лысенко, Н.А.Мишук, Н.Ю.Боровицкий, Е.Ф.Рында

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы зависимости величины и знака электрокинетического потенциала частиц каолинита от pH дисперсионной среды. Изучены закономерности достижения равновесного pH порового раствора и скорости электроосмоса в модельной дисперсии в зависимости от концентрации вводимых растворов щелочи и кислоты. Показано, что существует достаточно широкий интервал высоких значений pH порового раствора, в котором электрокинетический потенциал частиц и скорость электроосмоса через дисперсию сохраняют почти постоянные значения, создавая оптимальные условия для ее обезвоживания. Установлены основные закономерности кинетики и эффективности обезвоживания дисперсий с использованием электрического поля и давления.

ВВЕДЕНИЕ. Обезвоживание дисперсных систем является важной задачей для горной [1, 2], пищевой [3], бумажной [4], фармакологической [5] промышленности, производства удобрений, пигментов и красителей [6, 7], для обработки сточных вод и получения питьевой воды [8–11].

К наиболее используемым относятся механические методы обезвоживания (фильтрование под давлением, вакуумное фильтрование, центрифугирование) [12] и термическая осушка [13]. Однако механические методы малоэффективны при обработке тонкодисперсных материалов, характеризующихся низкой гидродинамической проницаемостью, а термические методы слишком энергоемки. В применении к таким материалам (гелеобразным осадкам сточных вод, отходам бумажной и кожевенной промышленности и др.) альтернативой является электроосмотическое обезвоживание [14], для которого гидродинамическая проницаемость обрабатываемого материала не является критичным параметром, а энергоемкость существенно меньше по сравнению с термическими методами.

Несмотря на перспективность использования электроосмоса для снижения влажности дисперсных систем, он в основном применяется при регулировании свойств почв [15] и удалении незаряженных органических примесей [16]. Вероятно, это объясняется тем, что в этих случаях поддерживается необходимая влажность дисперсий, в то время как обезвоживание приводит к снижению электропроводности дисперсии и ухудшению ее контакта с электродами, что отра-

жается на скорости электроосмотического течения и эффективности удаления жидкости. Отметим также, что электрокинетический потенциал частиц дисперсии зависит не только от ее собственных характеристик, но и от pH равновесного раствора, который может изменяться под влиянием электролиза воды на электродах.

Поэтому при том, что достижение эффективного обезвоживания представляется возможным, в каждом отдельном случае требуется, во-первых, тщательное регулирование характеристик конкретной дисперсии, а во-вторых, обеспечение ее надежного контакта с электродами (или электродными камерами), что может быть реализовано за счет перемещения электродов под воздействием внешнего давления.

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик дисперсий, необходимых для обеспечения максимального электрокинетического потенциала и, следовательно, электроосмоса, а также выбора оптимальных условий обработки дисперсии с одновременным применением электрического поля и давления.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для проведения исследований в качестве модельной тонкодисперсной системы использовали Глуховецкий каолинит с удельным весом 2.6 г/см^3 , pH водной вытяжки 6.34, буферностью к подщелачиванию $0.97 \text{ мг-экв/100 г}$ каолинита, к подкислению — $1.46 \text{ мг-экв/100 г}$ каолинита (определение осуществляли по стандартным методикам [17]).

Поскольку эффективность электроосмоти-

ческого обезвоживания дисперсий обусловлена поверхностным зарядом частиц, тесно связанным с рН порового раствора, прежде всего, изучали величину электрокинетического потенциала частиц каолинита и скорость электроосмоса через дисперсную систему с использованием кислых (HCl) и щелочных (NaOH) сред.

Измерения электрокинетического потенциала частиц, выполненные методом подвижной границы [18], показали, что наиболее резкие его изменения происходят почти по линейному закону в интервале $2 < \text{pH} < 6$. В частности, при рН 2 он принимает положительное значение (+7 мВ), при рН 2,4 достигает нуля, а при рН 4, 5 и 6 имеет отрицательные значения (–20, –28 и –37 мВ соответственно). Дальнейшие изменения электрокинетического потенциала при росте рН происходят плавно: в интервале $6 < \text{pH} < 12$ его значение медленно увеличивается от –37 до –48 мВ.

Полученные результаты находятся в рамках известных представлений о распределении ионных групп на поверхности каолинита [19]. Учитывая, что боковая и базальная поверхности частиц каолинита содержат ионные группы с разным знаком заряда, изменение соотношений концентраций H^+ и OH^- ионов в равновесном растворе приводит к изменению соотношения положительных и отрицательных зарядов, так что при больших концентрациях OH^- -ионов заряд частиц отрицательный, а при больших концентрациях H^+ -ионов — положительный.

Принимая во внимание, что электроосмос через дисперсную систему линейно пропорционален электрокинетическому потенциалу отдельных частиц ζ [20]:

$$V_{eo} = \alpha \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}, \quad (1)$$

(где α — пористость дисперсии; ε и η — диэлектрическая проницаемость и вязкость раствора; E — напряженность поля), полученная зависимость его величины от рН отражается не только на локальной скорости электроосмоса, но и на его направлении. Таким образом, при низких значениях рН течение жидкости должно быть направлено от катода к аноду, а при высоких — от анода к катоду, в том числе в интервале $8 < \text{pH} < 12$

скорость электроосмоса должна достигать максимума и при $\alpha = \text{const}$ поддерживаться на близком к нему уровне.

Для подтверждения полученных выводов о зависимости скорости электроосмоса от рН проводили прямые измерения электроосмотического потока жидкости через дисперсию. Исследования интенсивности течения через каолинит выполняли с применением экспериментальной ячейки, разработанной для электрогидродинамического регулирования рН дисперсных систем [21]. Скорость прокачки раствора в катодной и анодной камерах составляла 150 и 250 $\text{см}^3/\text{ч}$ соответственно, что, согласно предложенной методике регулирования рН, предотвращало попадание в почву H^+ и OH^- -ионов, изменяющих рН порового раствора.

Поскольку используемый каолинит обладает буферными свойствами, а значит, изменяет исходный рН вводимых растворов кислоты или щелочи, перед исследованием электроосмоса проводили серию экспериментов по определению равновесных значений рН порового раствора, обуславливающих конкретную величину электрокинетического потенциала дисперсных частиц и соответствующую ей скорость течения порового раствора. Модельную дисперсную систему увлажняли растворами с разной концентрацией HCl и NaOH до заданного значения и выдерживали в течение суток для достижения равновесия (рис. 1). Как видно из рис. 1, а, при высоких концентрациях NaOH разность между начальным и равновесным значениями рН составляет величину порядка 0,5, а при низких — 2 единицы. Анало-

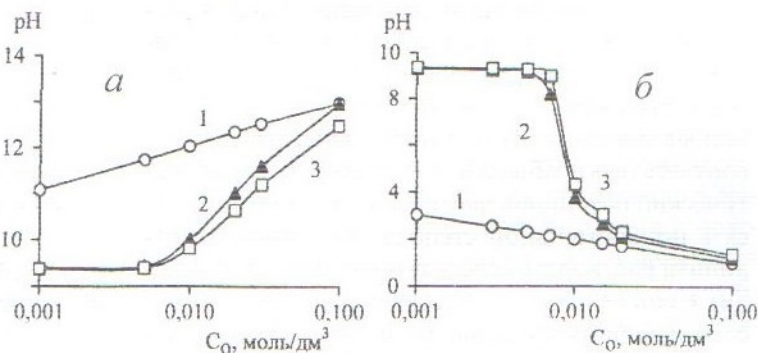


Рис. 1. Зависимость величины рН порового раствора каолинита от концентрации увлажняющего раствора NaOH (а) и HCl (б) при разном времени контакта: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 24 ч. Массовая доля раствора в дисперсии — 43 %.

гично ведет себя дисперсная система и при увлажнении ее кислотой (рис. 1,б). При высоких концентрациях HCl равновесный pH порового раствора мало отличается от pH увлажняющего раствора, а при снижении концентрации до 0.001 н. разность величин превышает 6 единиц. Полученные данные согласуются с представленными выше значениями буферности к подщелачиванию и к подкислению.

При исследовании скорости электроосмотического течения компенсацию отведенной электроосмосом жидкости (см. схему ячейки в работе [21]) проводили раствором с pH, соответствующим равновесному значению при данной исходной концентрации (рис. 1). Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

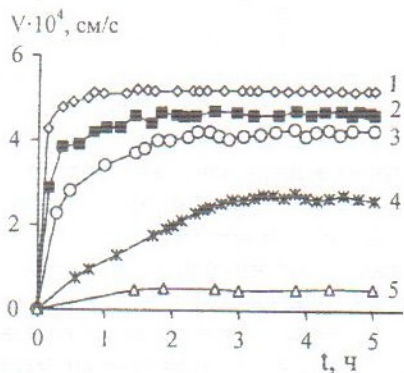


Рис. 2. Временные зависимости скорости электроосмоса при разных концентрациях увлажняющего раствора NaOH: 1 — 0.03; 2 — 0.01; 3 — 0.001 моль/дм³ и HCl: 4 — 0.01; 5 — 0.02 моль/дм³.

Несмотря на большой интервал используемых концентраций щелочи, установившаяся квазистационарная скорость течения жидкости (кривые 1–3) находится в достаточно узком диапазоне. Это связано с тем, что достигаемые равновесные значения pH порового раствора (рис. 1,а) соответствуют области, в которой электрокинетический потенциал частиц каолинита изменяется в незначительной степени. Увлажнение каолинита растворами кислоты (кривые 4, 5) приводит к снижению скорости электроосмоса, также согласующемуся с данными о равновесных значениях pH (рис. 1,б) и приведенными выше значениями ζ -потенциала.

Таким образом, исходя из полученных зависимостей электрокинетического потенциала ζ (pH) и скоростей электроосмоса (рис. 2) от pH,

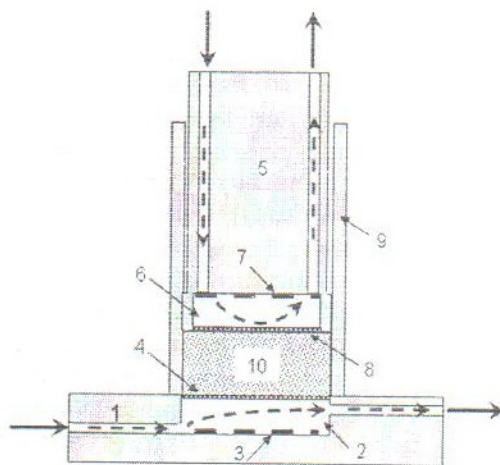


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для обезвоживания дисперсий: 1 — платформа; 2 — катодная камера; 3 — катод; 4 — прикатодный перфорированный диск; 5 — поршень; 6 — анодная камера; 7 — анод; 8 — прианодный перфорированный диск; 9 — цилиндр; 10 — дисперсная система. Стрелками со штриховыми линиями указано направление прокачки раствора через электродные камеры.

можно сделать вывод, что именно в щелочной области следует ожидать наиболее эффективного электроосмотического обезвоживания дисперсии каолинита.

Для исследования обезвоживания дисперсии сконструировали экспериментальную установку (рис. 3), состоящую из платформы (1), включающей катодную камеру (2); цилиндра (9), в который загружается дисперсная система (10); поршня (5) с закрепленной на его торце анодной камерой (6), движущегося под влиянием собственного веса внутри цилиндра.

От электродных камер дисперсная система отделялась перфорированными дисками (4, 8) и прокладками: анионообменной мембраной со стороны анодной камеры, не пропускающей в дисперсию H^+ -ионы и раствор, прокачиваемый через электродную камеру, и полисульфоновой тканью со стороны катодной камеры, предотвращающей попадание в нее дисперсных частиц, но не влияющей на поток удаляемой жидкости. С целью предотвращения газообразования через электродные камеры прокачивали раствор электролита — 0.1 н. $NaNO_3$ (направления прокачки указаны стрелками на рис. 3).

Диаметр цилиндра составлял 7 см, вес поршня — 1.35 кг (при заданном поперечном сече-

нии ячейки получаемое давление равно 0.035 ат). Для улучшения перемещения поршня и усиления электроосмотического обезвоживания механическим отжимом в ряде экспериментов использовали дополнительное давление на дисперсию в виде груза, установленного на верхнем торце поршня (5.6 кг, что вместе с весом поршня эквивалентно давлению 0.18 ат). Высота слоя дисперсии составляла 4.4–4.5 см. Обезвоживание осуществляли в потенциостатическом режиме при исходной напряженности поля 6 В/см. Поскольку по ходу эксперимента высота слоя загрузки снижалась, напряженность поля увеличивалась обратно пропорционально уменьшению толщины загрузки.

На протяжении исследований, длившихся 5 ч, измеряли высоту слоя дисперсии, что позволяло контролировать скорость сжимания дисперсии и взаимосвязанную с ней скорость процесса обезвоживания. По окончании эксперимента обезвоженную дисперсию делили на 4 слоя, в каждом из которых определяли рН порового раствора и влажность. Эффективность обезвоживания исследовали при двух исходных влажностях — 75 и 60 % по массе. Дисперсию увлажняли дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH, что обеспечивало при данной массовой доле каолинита исходное равновесное значение рН порового раствора 9.4 и 9.8, а после 5-часовой обработки дисперсии — 10.0–10.4 и 10.8–11.0 соответственно.

Повышение рН обусловлено тем, что анодная камера была отделена анионообменной мембраной, а катионообменная — полисульфоновой тканью, пропускающей в дисперсию OH^- -ионы, образующиеся в результате электролиза в катодной камере. Полученный интервал изменения рН соответствует области приблизительно постоянного электрокинетического потенциала и, следовательно, при заданной пористости дисперсии постоянной линейной скорости электроосмоса.

На рис. 4 представлены результаты обезвоживания дисперсии с исходной влажностью 75 %. Как видно из полученных временных зависимостей, снижение толщины слоя дисперсии, а, следовательно, и удаление жидкости как без дополнительного давления, так и при его использовании наиболее интенсивно происходили в течение первого часа работы установки.

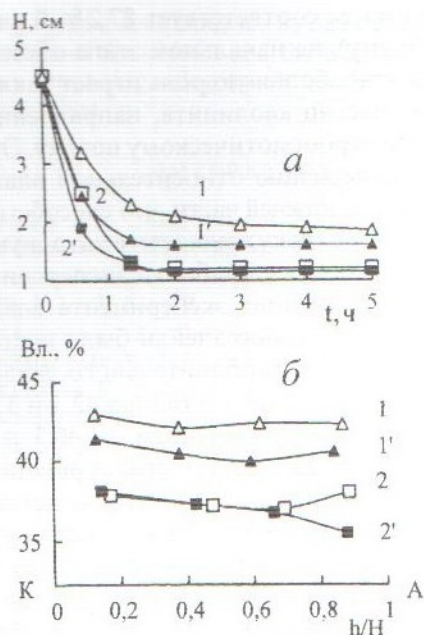


Рис. 4. Изменение высоты слоя загрузки во времени (а) и распределение остаточной влажности по высоте слоя загрузки (б) при исходной влажности дисперсии 75 %: 1, 1' — дистиллированная вода, 2, 2' — 0.01 н. раствор NaOH; 1, 2 — без дополнительного давления, 1', 2' — с дополнительным давлением. Напряженность поля 6 В/см. К — катод, А — анод.

Постепенное замедление обезвоживания не противоречит выводу о постоянстве электрокинетического потенциала в течение всего эксперимента, так как при уменьшении количества жидкости в дисперсии снижается ее пористость, а, следовательно, согласно формуле (1), и результирующая скорость электроосмотического течения.

Кроме того, уменьшение содержания порового раствора и, соответственно, расстояния между частицами, приводит к повышению гидродинамического сопротивления дисперсии, что также уменьшает составляющую обезвоживания, связанную с давлением цилиндра и дополнительного груза. Вместе с тем, как уже упоминалось выше, по мере утоньшения слоя дисперсии возрастает и напряженность электрического поля (до 4 раз для кривых 2, 2' на рис. 4, а), частично способствующая компенсации отрицательного влияния на скорость течения снижения пористости дисперсии и роста ее гидродинамического сопротивления.

Отметим также, что ввиду сильной разбавленности исходной дисперсии (75 %-я влаж-

ность по массе соответствует 87.2 %-й влажности по объему), на начальном этапе обезвоживания, вероятно, большую роль играет также электрофорез частиц каолинита, направленный навстречу электроосмотическому потоку. Это приводит к повышению относительной влажности дисперсии в ее нижней части, что способствует более быстрому оттоку жидкости в катодную камеру именно в начале обработки дисперсии.

После окончания эксперимента влажность дисперсии по сечению ячейки была достаточно однородной и без дополнительного давления ее усредненное значение составило 42.1 и 37.4 %, а с дополнительным давлением — 40.3 и 36.8 % для случаев увлажнения дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH соответственно. Столь незначительное отличие между окончательными влажностями при использовании достаточно большого дополнительного давления обусловлено несферичностью частиц. Из-за того, что частицы каолинита имеют вид пластинок, при их хаотическом расположении в дисперсии они не могут обеспечить плотную упаковку, тем самым ограничивая возможность дальнейшего уплотнения, а, следовательно, и обезвоживания дисперсии.

Что касается незначительной зависимости скорости и эффективности обезвоживания от концентрации электролита в увлажняющем растворе, то она вполне понятна из приведенных выше данных о взаимосвязи между концентрацией введенного раствора и полученных равновесных значениях pH (рис. 1), соответствующих диапазону достаточно высоких скоростей электроосмоса (рис. 2). Различие между кривыми для разных смачивающих растворов объясняется также изменением сил электростатического отталкивания частиц [22], возрастающих со снижением концентрации электролита. Таким образом, при смачивании дисперсии дистиллированной водой электроосмос, то есть удаление жидкости, слабее, а возможность сжатия дисперсии ниже, что и приводит к большей остаточной влажности.

При обезвоживания дисперсии с исходной влажностью 60 % (рис. 5,а) относительное изменение толщины слоя загрузки меньше, чем при исходной влажности 75 %, что естественно, так как в этом случае должно быть удалено меньшее количество поровой жидкости. Благо-

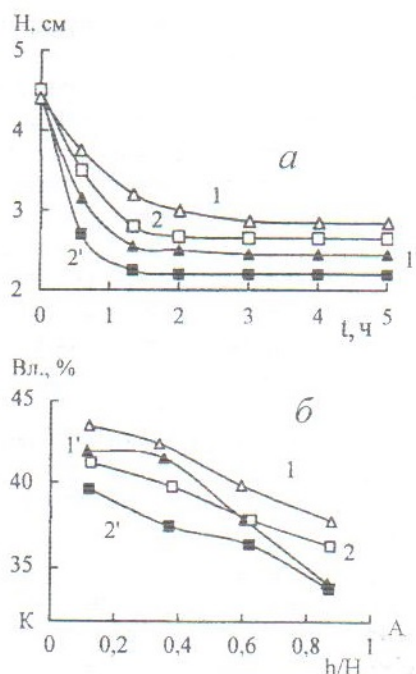


Рис. 5. Изменение высоты слоя загрузки во времени (а) и распределение остаточной влажности по высоте слоя загрузки (б) при исходной влажности дисперсии 60 %: 1, 1' — дистиллированная вода, 2, 2' — 0.01 н. раствор NaOH; 1, 2 — без дополнительного давления, 1', 2' — с дополнительным давлением. Напряженность поля 6 В/см. К — катод, А — анод.

даря более низкой исходной влажности дисперсии ее остаточные величины при тех же условиях обработки с дополнительным грузом достигают несколько меньших значений (рис. 5,б, кривые 1', 2'). При увлажнении каолинита дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH усредненная по дисперсии остаточная влажность составила 38.8 и 36.7 % соответственно (при 40.3 и 36.8 % для случая 75 % исходной влажности). Без использования дополнительного давления остаточная влажность 40.6 и 38.9 % (рис. 5,б, кривые 1, 2) также сопоставима с величинами, достигнутыми при исходной 75 %-й влажности — 42.1 и 37.4 % соответственно (рис. 4,б, кривые 1, 2). Незначительное отличие между полученными влажностями обусловлено тем, что лимитирующим фактором является сжимаемость дисперсии. Однако более низкая начальная влажность все же позволяет быстрее достичь максимального сжатия и предоставляет некоторые дополнительные возможности для удаления нескольких процентов влаги за счет электроосмоса.

Подчеркнем, что несмотря на сравнительно большие значения конечных влажностей дисперсии, она имела вид густой пасты, то есть достигнутая степень концентрирования дисперсии достаточна для решения ряда практических задач.

ВЫВОДЫ. Выполненные исследования установили основные закономерности изменения электрокинетического потенциала частиц каолинита, скорости электроосмоса через модельную дисперсию и эффективности ее обезвоживания в зависимости от pH порового раствора. Незначительные изменения ζ -потенциала частиц каолинита и скорости электроосмоса в широком интервале концентраций увлажняющих щелочных растворов нашли свое отражение в полученных данных об обезвоживании дисперсии. Установленные особенности поведения дисперсии в широком интервале pH важны с точки зрения развития электрокинетических технологий, поскольку в этом случае можно получать стабильные результаты, не проводя слишком тщательного регулирования pH.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежності величини і знаку електрокінетичного потенціалу частинок каолініту від pH дисперсійного середовища. Вивчено закономірності досягнення рівноважного pH порового розчину і швидкості електроосмосу в модельній дисперсії в залежності від концентрації введених розчинів лугу і кислоти. Показано, що існує достатньо широкий інтервал високих значень pH порового розчину, в якому електрокінетичний потенціал частинок та швидкість електроосмосу через дисперсію зберігають майже постійні значення, створюючи оптимальні умови для її зневоднення. Встановлено основні закономірності кінетики та ефективності зневоднення дисперсій з використанням електричного поля і тиску.

SUMMARY. The investigations of the dependences of the value and sign of zeta potential for kaolinite particles on the pH of the dispersion medium are carried out. The regularities of the achievement of equilibrium pH of the pore solution and the electroosmotic velocity in the model dispersion depending on the concentrations of the introduced solutions of alkali and acid are studied. It is shown that there is a sufficiently wide interval of high pH values of pore solution, wherein the zeta potential of the particles and the velocity of electroosmosis through the dispersion remain almost constant values,

creating optimal conditions for its dewatering. The main regularities of the kinetics and the efficiency of the dispersion dewatering using an electric field and pressure are established.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fourie A.B., Jones C.J.F.P. // *Geotextiles and Geomembranes*. -2010. -**28**. -P. 181—190.
2. Addai-Mensah J. // *Powder Technology*. -2007. -**179**, № 1-2. -P. 73—78.
3. Chalermchat Y., Dejmeek P. // *J. Food Engineering*. -2005. -**71**. -P. 164—169.
4. Kyllonen F., Lehto J., Pirkonen P. et al. // *Water science and technology*. -2010. -**62**, № 2. -P. 387—393.
5. Golla P.S., Johnson H.W., Senthilnathan P.R. // *Environ. Prog.* -1992. -**11**. -P. 74—79.
6. Vaneekhaute C., Meers E., Michels E. et al. // *Biomass and Bioenergy*. -2013. -**49**. -P. 239—248.
7. Духин С.С., Эстрела-Льонис В.Р., Жолковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. -Киев: Наук. думка, 1984.
8. Yuan C., Weng C.-H. // *Adv. Environ. Res.* -2003. -**7**. -P. 727—732.
9. Buijs P.J., Van Diemen A.J.G., Stein H.N. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. -1994. -**85**. -P. 29—36.
10. Raats M.H.M., van Diemen A.J.G., Laven J., Stein H.N. // *Ibid.* -2002. -**210**. -P. 231—241.
11. Verrelli D.I., Dixon D.R., Scales P.J. // *Ibid.* -2009. -**348**, № 1-3. -P. 14—23.
12. Stickland A.D., Burgess C., Dixon D.R. et al. // *Chem. Engin. Sci.* -2008. -**63**, № 21. -P. 5283—5290.
13. Vaxelaire J., Bongiovanni J.M., Mousquesand P., Puigali J.R. // *Wat. Res.* -2000. -**34**, № 17. -P. 4318—4323.
14. Mahmoud A., Olivier J., Vaxelaire J., Hoadley A.F.A. // *Ibid.* -2010. -**44**. -P. 2381—2407.
15. Adamson L.G., Chilingar G.V., Beeson C.M., Armstrong R.A. // *Eng. Geol.* -1966. -**1**, № 4. -P. 291—304.
16. Лысенко Л.Л., Шен А.Э., Рында Е.Ф., Мищук Н.А. // *Укр. хим. журн.* -2014. -**80**, № 1-2. -С. 107—113.
17. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1970.
18. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др. / Под ред. И.С.Лаврова. -Практикум по коллоидной химии. -М.: Высш. шк., 1983.
19. Тарасевич Ю.И. // *Химия и технол. воды*. -1998. -**20**, № 1. -С. 42—51.
20. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. -М.: Наука, 1976.
21. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф. // *Химия и технол. воды*. -2011. -**33**, № 3. -С. 243—255.
22. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1985.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 16.12.2014

М.О.Ходыкина, Е.Д.Першина, К.А.Каздобин

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ *RAPHANUS SATIVUS L. VAR. NIGER* НА ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ ПОДЛОЖКАХ

При исследовании адсорбции ферментативного препарата *Raphanus sativus L. Var. niger* на подложки с различными кислотно-основными свойствами (бентонит и его кислотнo модифицированная форма) показано, что при помощи управления электронной или протонной проводимостью подложки можно управлять редокс-активностью иммобилизованного фермента. Путем расчета на основе значений активного и реактивного сопротивлений на спектрах импеданса исследуемых систем возможна оценка влияния материала подложки на редокс-активность конечного композита и его стабильность во времени.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из перспективных направлений развития экологического мониторинга является применение биокатализаторов — ферментов, поскольку большинство токсичных и физиологически активных веществ является либо их субстратами, либо эффекторами [1]. В частности, это пероксидазы растительного происхождения — наиболее изученные и доступные ферменты класса оксидоредуктаз, обладающие групповой субстратной специфичностью и высокой каталитической активностью [2]. Однако дальнейшее использование пероксидаз в химическом анализе ограничено низкой стабильностью и активностью нативного фермента в агрессивных и органических средах. Основной путь решения этой проблемы — переводение нативного биокатализатора в иммобилизованную форму [3, 4].

Ферментные электрохимические системы способны облегчать электронный транспорт благодаря собственной селективности и редокс-активности. Это связано с электроно- и протонноакцепторной способностью отдельных участков молекулы фермента [5]. Поэтому исследования механизмов электронного переноса между ферментом, подложкой и электродом играют не менее важную роль.

К основным показателям окислительной активности фермента относится изменение знака носителя заряда [6]. Предполагают, что редокс-активность системы, образовавшейся в результате иммобилизации фермента на носителе, зависит от реализации сопряженных взаимодействий и химического сродства фермента к подложке, определяющей прочность образующегося ком-

позита. Природа и знак носителя заряда исходных компонентов и образующейся композитной системы могут служить качественной и количественной оценкой направленной иммобилизации, позволяющей сохранять и регулировать суммарную редокс-активность электрохимической системы.

Цель работы — определение влияния природы подложки на стабильность образующегося композита в системах ферментативных препаратов на основе оксидоредуктаз.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектом исследования был нативный и иммобилизованный на водонерастворимых подложках ферментативный препарат *Raphanus sativus L. Var. niger*, экстрагированный фосфатным буфером (рН 6.8) из измельченного растительного сырья [7]. Ферментный препарат иммобилизовали методом сорбции на бентоните (месторождение Дашуковка, Украина) и его кислотнo модифицированной форме (слабощелочная и слабokислая подложка).

При измерении спектров импеданса использовали 0.5 %-ю суспензию исследуемых образцов. Для сравнения стабильности иммобилизованного фермента измерение повторяли на протяжении 3 дней при постоянной выдержке образцов в дистиллированной воде.

ИК-спектры ферментативного препарата, подложек и композитных материалов сняты на спектрофотометре Specord M80 (Karl Zeiss Jena, BRD).

Механизмы проводимости нативного ферментативного препарата и образцов, иммобилизованных на носителях, исследовали на основании анализа спектров электрохимического им-

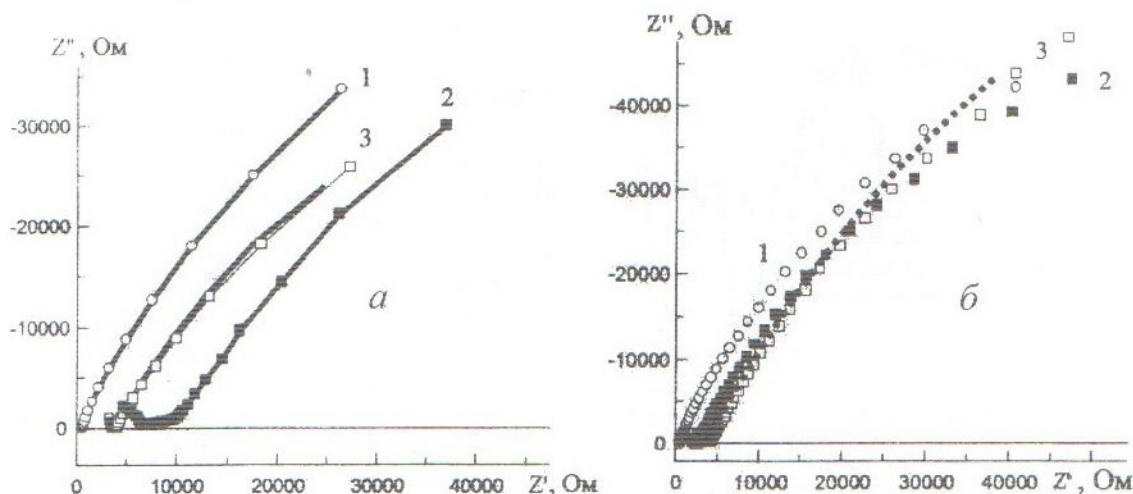


Рис. 1. Спектры импеданса 0.5%-х суспензий пероксидазы, иммобилизованной на бентоните (а) и на модифицированном бентоните (б): 1 — исходный материал подложки; 2 — то же с адсорбированной пероксидазой на подложке; 3 — через 3 дня выдержки образцов в дистиллированной воде.

педанса 0.5%-х водных суспензий нативного и иммобилизованного препаратов при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Спектры импеданса снимали в двухэлектродной ячейке с платиновыми электродами площадью по 1 см^2 на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PGSTAT 302N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале $10^{-2} - 10^6$ Гц. Модулем управляли при помощи программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Моделирование электрохимических реакций осуществляли по методу эквивалентных схем.

Известно, что наличие физической адсорбции полностью сохраняет активность фермента, поскольку молекула его не образует новых химических связей [8]. Для проверки характера адсорбции рассчитывали изменения знака носителя заряда, характеризующего стабильность проводящих свойств композита. В результате проведенных исследований установлено, что во всех полученных спектрах импеданса (рис. 1) наблюдается появление областей перегиба с нулевыми значениями реактивного сопротивления. Математический анализ, выполненный с учетом возможности изменения знака носителя заряда в таких точках, показал, что знак алгебраической суммы активного и реактивного сопротивления в спектрах импеданса в данном частотном диапазоне соответствует знаку носителя тока, то есть преобладает протонная или электронная прово-

димось. Данный вывод находится в соответствии с кинетикой изменения pH фермента и наличием двух областей потенциалов изoeлектрического сдвига, а также соответствует строению ферментов оксидоредуктазного типа, имеющих группы BH^+ и OH^- , которые управляют суммарной редокс-активностью.

Для проверки полученных выводов и определения влияния структурных особенностей минеральной подложки на стабильность редокс-активности иммобилизованного фермента рассмотрены ИК-спектры исследованных подложек и композитов на их основе (рис. 2, 3).

Результаты ИК-исследований симбатны по-

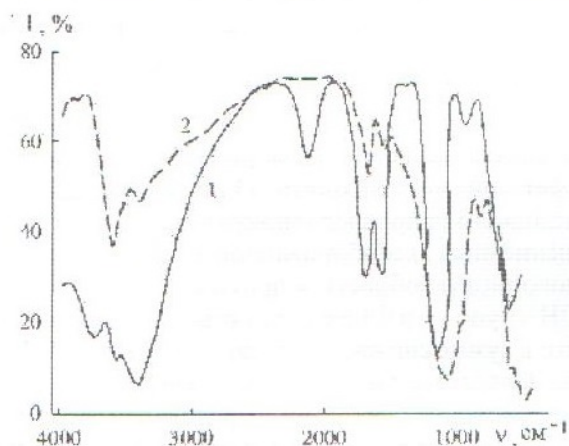


Рис. 2. ИК-спектры пероксидазы, иммобилизованной на бентоните: 1 — исходный бентонит; 2 — композит.

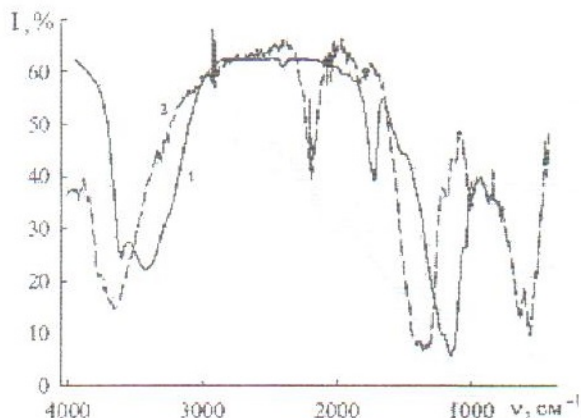


Рис. 3. ИК-спектры пероксидазы, иммобилизованной на модифицированном фосфат-ионами бентоните: 1 — модифицированный фосфат-ионами бентонит; 2 — композит.

Динамика инактивации нативной и иммобилизованной пероксидазы *Raphanus sativus* L. Var. *niger*

Система	ΔA , %	Δt , сут	$w = \Delta A / \Delta t$, %/сут
Нативный препарат	50	0.08 (2 ч)	625
Иммобилизованный на бентоните	10	14	0.7
Иммобилизованный на фосфатированном бентоните	14	210	0.007

лученным при анализе спектров импеданса по предлагаемой методике. Так, при иммобилизации фермента на бентоните идентифицированы все наиболее характерные для минерала полосы поглощения. Полосы поглощения с максимумами 470, 1040 обусловлены колебаниями Si—O-связей; 525 — Si—O—Al; колебания OH- групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600—3200 и 3200—4000 cm^{-1} [9].

Максимальную стабильность во времени показала подложка из модифицированного фосфат-ионами бентонита. Однако относительно исходного природного минерала наблюдается смещение пика адсорбированной воды в более длинноволновую область, а проявление структурных OH-групп — в более коротковолновую область, что в сумме снижает волновой диапазон в 1.5 раза. Следовательно, возможно снижение энергетического барьера при образовании водородных связей между OH-группами и водой или OH-группами и полярными группами фермента, что должно приводить к более стабильной

редокс-активности композита.

Анализ спектров импеданса и ИК-спектров позволил предположить консервирующее действие подложки на иммобилизованный ферментный препарат с последующей его активацией в водной среде. Это нашло подтверждение в экспериментах по исследованию окислительной активности систем (ΔA , изменение активности, таблица).

ВЫВОДЫ. Применяя водонерастворимые подложки (бентонит и его кислотно модифицированная форма) с преимущественно электронной или протонной проводимостью, можно управлять редокс-активностью иммобилизованного нативного ферментного препарата. С помощью расчетного метода на основе использования значений активного и реактивного сопро-

тивлений на спектрах импеданса исследуемых систем возможна оценка влияния материала подложки на редокс-активность конечного композита и его стабильность во времени. Наличие высоких положительных значений приводит к инициации электронной проводимости

иммобилизованного фермента. Обратное влияние оказывает подложка, обладающая высоким отрицательным значением, то есть высокой протонной проводимостью. Стабильность работы композита зависит от вида адсорбции фермента и наличия конкурирующей адсорбции воды.

РЕЗЮМЕ. При дослідженні адсорбції ферментативного препарату *Raphanus sativus* L. Var. *niger* на підкладки з різними кислотно-основними властивостями (бентоніт і його кислотно модифікована форма) показано, що за допомогою керування електронною або протонною провідністю підкладки можна управляти редокс-активністю іммобілізованого нативного ферменту. Шляхом розрахунку на основі значень активного і реактивного опорів на спектрах імпедансу досліджуваних систем можлива оцінка впливу матеріалу підкладки на редокс-активність кінцевого композиту і його стабільність у часі.

SUMMARY. On studies of the adsorption of the enzyme composition of *Raphanus sativus* L. Var. *niger* on substrates with different acid-base properties (bentonite

and its acid modified form) it was shown that by controlling electron or proton conductivity of the substrate the redox-activity of the immobilized native enzyme could be controlled. By the calculations based on the values of active resistance and reactance of the impedance spectra of studied systems the influence of the substrate material on the redox-activity of the final composite was shown as well as the possibility of the estimation of its stability in time.

ЛИТЕРАТУРА

1. Singh R.K., Tiwari M.K., Singh R., Lee J.-K. // *Int. J. Mol. Sci.* -2013.-14. -P. 1232—1277.
2. Рогожин В.В. Пероксидаза как компонент анти-оксидантной системы живых организмов. -М.: ГИАРД, 2004.
3. Fornera S., Balmer T.E., Baozhong Zhang et al. // *Macromol. Biosci.* -2011. -11. -P. 1052—1067.
4. Захарова Г.С., Упоров И.В., Тишков В. И. // *Успехи биол. химии.* -2011. -51. -С. 37—64.
5. Nekrasova V.K. // *Bioelectrochem. and Bioenergetics.* -1975. -2, № 1. -P. 43—51.
6. Каздобин К.А., Першина Е.Д., Ходыкина М.О., Коханенко В.В. // Тези доп. XIX Укр. конф. з неорган. хімії. -Одеса, 7—11.09.2014.
7. *Methods of Biochemical Analysis.* Vol. 1 / Ed. D.Glick. -New-York; London: Interscience Publ. Inc., 1954. -P. 357—425.
8. Имобилизованные клетки и ферменты. Методы / Под ред. Дж.Вудворда. -М.: Мир, 1988.
9. Тарасевич Ю.И. // *Укр. хим. журн.* -1968. -34, № 5. -С. 439—446.

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

Поступила 25.11.2014

УДК 547.458

С.В.Рябов, Л.В.Кобріна, С.В.Лаптії, О.П.Тарасюк, С.П.Рогальський

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИН—ІОННІ РІДИНИ

З огляду на специфічні властивості іонних рідин як поверхнево-активних речовин та їх здатність до самоорганізації з формуванням рідких кристалів смектичного типу інтерпретовано одержані результати досліджень і запропоновано імовірний механізм утворення комплексів включення між β-циклодекстрином та іонними рідинами.

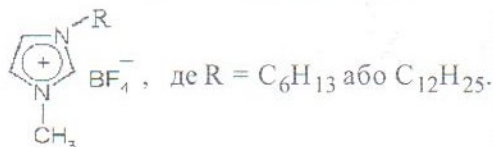
ВСТУП. Упродовж останнього десятиліття іонні рідини (органічні солі) викликають дедалі більший інтерес завдяки своїм незвичайним властивостям. Основні галузі застосування іонних рідин — біотехнології [1], електрохімія [2, 3], хімія полімерів [4]. Іонні рідини (ІР) належать до так званих зелених розчинників, що відповідають принципам “зеленої хімії” [5]. Відомо, що циклодекстрини (ЦД) — макроцикли природного походження — завдяки своїй унікальній будові здатні утворювати комплекси включення з ІР [6]. Для широкого застосування систем β-циклодекстрин—ІР необхідне розуміння механізму взаємодії їх складових. ІР, які в своєму складі містять гідрофобні й гідрофільні фрагменти, є поверхнево-активними речовинами, і їх самоорганізація навіть у розчині підтверджується експериментальними даними та комп’ютерним моделюванням [7].

Наразі немає загальноприйнятого підходу до механізму утворення комплексів включення β-ЦД з різними іонними рідинами, зокрема з тетрафторборатом 1-алкіл-3-метилімідазолію: проникнення в гідрофобну порожнину β-ЦД катіона імідазолію [8] чи розташування в порожнині β-ЦД гідрофобного алкільного ланцюга, тоді як імідазольний фрагмент перебуває поза нею [9, 10].

Мета цієї роботи — дослідити механізм взаємодії в системі іонна рідина (тетрафторборат 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжиною алкільного радикала)—β-ЦД.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В роботі використано β-циклодекстрин (β-ЦД) виробництва фірми Cyclolab, з молекулярною масою 1135. Синтезовано іонні рідини — тетрафторборат 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжи-

ною алкільного радикала C_6H_{13} і $C_{12}H_{25}$ (позначені в тексті як ІР- C_6 і ІР- C_{12} відповідно) такої будови:



На основі ІР і β-ЦД було отримано комплекси включення мольного складу 1:1. До 5 % розчину ІР у 50 %-му водному етанолі додавали еквімолярну кількість β-ЦД і перемішували суміш протягом 12 год. Розчин випарювали, твердий залишок сушили при 120 °С протягом 24 год. Як об’єкти порівняння готували механічні суміші на основі ІР і β-ЦД такого самого складу.

Зразки досліджували методами ІЧ-спектроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), термогравіметричного аналізу (ТГА).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Сполуки охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії. У спектрах механічної суміші β-ЦД—ІР (1:1) і комплексу включення β-ЦД—ІР (1:1) спостерігаються смуги поглинання в області 1000—1200 cm^{-1} , які відповідають коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця макроциклу β-ЦД. Спостерігаються також смуги, пов’язані з валентними і деформаційними коливаннями CH_2 -групи алкільного фрагмента ІР і νBF_4^- (смуга поглинання 1061 cm^{-1}). Спектри суміші та комплексу практично не відрізняються, за винятком частоти валентних коливань νOH β-ЦД, яка в комплексі включення зсувається до 3375 cm^{-1} , а в механічній суміші цей зсув менший — до 3390 cm^{-1} (для вихідного β-ЦД — 3400 cm^{-1}). Зсув смуг поглинання νOH можна пов’язати з утворенням іон-

молекулярних водневих зв'язків $\text{OH} \cdots \text{BF}_4^-$.

Аналіз результатів термогравіметричного аналізу для вихідних ІР, механічних сумішей і комплексів ІР з β -ЦД дає змогу зробити висновок про утворення комплексу включення типу "гість-хазяїн". β -ЦД можна розглядати як кристалогідрат, де частина молекул води міститься у внутрішній порожнині β -ЦД, а інша частина — в просторі між макроциклами. Втрата ваги вихідного β -ЦД при $t = 70^\circ\text{C}$ пов'язана з виділенням води і становить близько 13 % мас. (таблиця). При утворенні комплексу включення частина молекул води в порожнині β -ЦД заміщується молекулами-"гостями", тому для комплексу втрата ваги становить лише 5, тоді як для механічної суміші — 10 % мас. Залежно від довжини алкільного радикала в ІР комплекси, вочевидь, формуються за різним механізмом.

Виходячи з того, що температура початку розкладання комплексу включення β -ЦД—ІР- C_{12} і вихідної ІР- C_{12} відрізняється мало, комплекс включення утворюється, ймовірно, завдяки проникненню гідрофобного алкільного ланцюга в порожнину β -ЦД, не порушуючи при цьому взаємодію в іонній парі катіон імідазолію—аніон BF_4^- . Натомість для комплексу включення β -ЦД—ІР- C_6 можна припустити інший механізм формування, а саме: за рахунок проникнення в порожнину β -ЦД катіона імідазолію збільшується відстань між цим катіоном і аніоном BF_4^- в іонній парі (порівняно з іонною парою катіон імідазолію—аніон BF_4^- у ІР- C_6), що й зумовлює меншу енергію іонної взаємодії і, як наслідок, нижчу температуру початку розкладання комплексу включення порівняно з вихідною ІР- C_6 приблизно на 60°C .

Для з'ясування механізму взаємодії ІР і β -ЦД зразки піддавали циклічному нагріванню в ході калориметричного дослідження. Дані ДСК також підтверджують утворення комплексу включення між ІР і β -ЦД. Коли молекула-"гість" (ІР) розміщується в порожнині β -ЦД, її характеристики, зокрема теплофізичні, змінюються. Скажімо, на термограмі нагрівання вихідної ІР- C_{12} реєструється склування в температурно-

Результати термогравіметричного аналізу об'єктів дослідження

Зразок	Втрата ваги, $^\circ\text{C}$			Виділення води, % мас.
	Початок	Максимум	Закінчення	
β -ЦД	317	329	340	13
ІР- C_{12}	225.19	399.02	406.48	—
Комплекс β -ЦД—ІР- C_{12} (1:1)	203.91	282.91	300.89	5
ІР- C_6	286.47	411.37	423.17	—
Комплекс β -ЦД—ІР- C_6 (1:1)	226.50	308.95	319.42	5

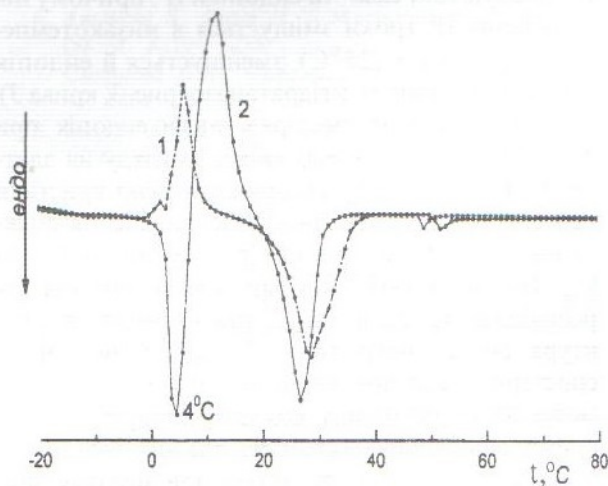


Рис. 1. Термограми нагрівання ІР- C_{12} — перший (1) і другий (2) цикли.

му інтервалі від -24.48 до -15.65°C , а також екзотермічний пік при 6.2°C , пов'язаний із кристалізацією, і ендотермічний пік плавлення при 28.65°C (рис. 1, крива 1).

При другому циклі нагрівання ІР- C_{12} на термограмі з'являється ендопік при 4.0°C (рис. 1, крива 2). Згідно з роботою [11], для ІР із довгим алкільним ланцюгом (починаючи з C_{12}) властиве утворення рідких кристалів смектичного типу (рис. 2), тому цей ендопік ми пов'язуємо з плавленням смектичної фази рідких кристалів ІР- C_{12} .

На ДСК-кривій механічної суміші β -ЦД—ІР- C_{12} (1:1) проявляються характеристики як вихідного ІР- C_{12} — склування, кристалізація при 5.6°C і ендотермічний пік плавлення при 29.1°C , так і β -ЦД — ендотермічний пік при 73°C , пов'язаний із виділенням води (рис. 3, крива 2). На термограмі нагрівання комплексу включення

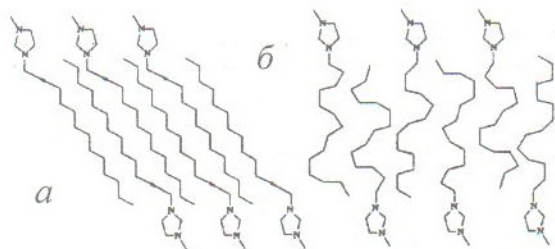


Рис. 2. Схематичне зображення структури ІР у кристалічному стані (а), смектичної фази ІР (б).

зазначеного складу картина змінюється: істотно знижуються екзо- та ендопіки ІР, причому пік плавлення ІР трохи зміщується в низькотемпературну область (25°C), зменшується й ендопік β -ЦД, пов'язаний із дегідратацією (рис. 3, крива 3).

Особливий інтерес представляє ендопік при 4°C . Як було зазначено вище, з огляду на здатність вихідної ІР-С₁₂ утворювати рідкі кристали цей ендопік можна віднести до плавлення смектичної фази термотропних рідких кристалів ІР-С₁₂. Імовірно, β -ЦД у комплексі включення перешкоджає кристалізації ІР, тож формується структура смектичного типу. Те, що даний ефект спостерігається при першому циклі нагрівання, може бути ще одним доказом утворення комплексу включення. Натомість для вихідної ІР-С₁₂ цей ендопік чітко проявляється при другому циклі нагрівання.

Про утворення комплексу включення на основі ІР-С₆ можна судити з порівняння характеристик β -ЦД у механічній суміші і в комплексі.

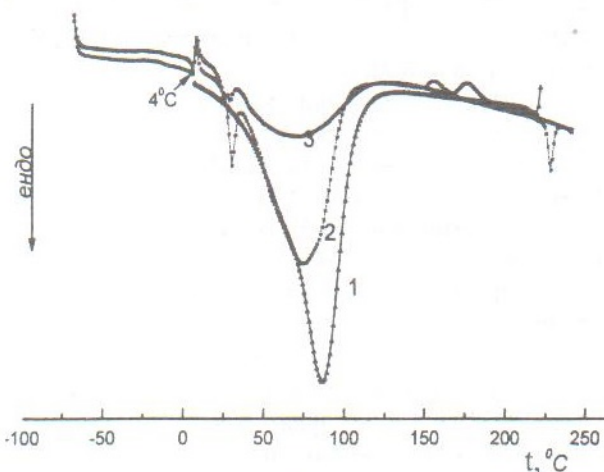


Рис. 3. Термограми нагрівання β -ЦД (1), механічної суміші β -ЦД—ІР-С₁₂ (2), комплексу включення β -ЦД—ІР-С₁₂ (3).

Подібно до систем на основі ІР-С₁₂, у комплексі включення з ІР-С₆ ендопік, пов'язаний із виділенням води, зсувається в низькотемпературну область, а його інтенсивність зменшується.

Зупинімося детальніше на результатах, отриманих при другому циклі нагрівання механічних сумішей і комплексів включення на основі β -ЦД та ІР-С₁₂, оскільки при цьому вже не проявляються ендопіки, пов'язані з дегідратацією β -ЦД (рис. 4, крива 1), що дає змогу порівнювати ці системи.

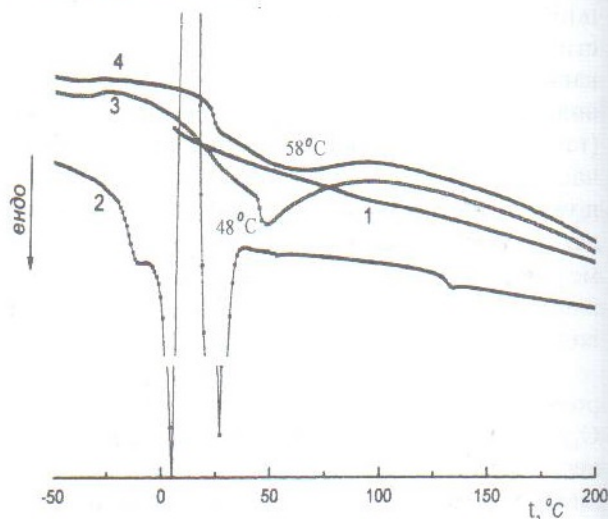


Рис. 4. Термограми другого циклу нагрівання β -ЦД (1), ІР-С₁₂ (2), механічної суміші β -ЦД—ІР-С₁₂ (3), комплексу включення β -ЦД—ІР-С₁₂ (4).

З огляду на те, що йонні рідини є поверхнево-активними речовинами з гідрофільними і гідрофобними фрагментами, в системі β -ЦД—ІР-С₁₂ можуть відбуватися і полярні взаємодії, тобто сольватація аніонами солей гідроксильних груп β -ЦД. Так, на термограмі другого циклу нагрівання механічної суміші ендопік при 48°C відноситься, імовірно, до руйнування сольватного комплексу β -ЦД—ІР-С₁₂ (рис. 4, крива 3). Інша температура розкладу для другої системи (зростання цього параметру на 10°C) (крива 4) свідчить про утворення комплексу включення за рахунок, вочевидь, гідрофобної взаємодії, хоча при цьому не виключені й процеси сольватації. Зсув смуги ν_{OH} β -ЦД на ІЧ-спектрах і механічної суміші, і комплексу включення також підтверджує запропонований механізм.

Таким чином, досліджено специфіку комп-

лексоутворення між β -ЦД і тетрафторборатом 1-алкіл-3-метилімідазолію з різною довжиною алкільного радикала (C_6 і C_{12}) та показано, що міжмолекулярна взаємодія у цій системі (іон-іонні, ван-дер-ваальсові, дисперсні, водневі зв'язки, а також n - π - та π - π -взаємодія) має складний характер, і це позначається на характеристиках таких систем.

РЕЗЮМЕ. С учетом специфических свойств ионных жидкостей как поверхностно-активных веществ и их способности к самоорганизации с формированием жидких кристаллов смектического типа интерпретированы полученные результаты исследований и предложен вероятный механизм образования комплексов включения между β -циклодекстрином и ионными жидкостями.

SUMMARY. Taking into account the specific properties of ionic liquids as surfactants and their ability to self-organize and to form a smectic liquid crystals, the results of research are interpreted and probable mechanism

of the inclusion complex formation between β -cyclodextrin and ionic liquids is proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Naushad M., Alothman Z., Khan A., Ali M. // *Int. J. Biol. Macromol.* -2012. -**51**, № 4. -P. 555—560.
2. Quinn B., Ding Z., Moulton R., Bard A. // *Langmuir*. -2002. -**18**, № 5. -P. 1734—1742.
3. Singh V., Nigam A., Batra A. et al. // *Int. J. Electrochem.* -2012. -Article ID 165683. -P. 19.
4. Hong K., Zhang H., Mays J. et al. // *Chem. Commun.* -2002. -№ 13. -P. 1368—1369.
5. Welton T. // *Chem. Rev.* -1999. -**99**, № 8. -P. 2071—2084.
6. Amajjahe S., Ritter H. // *Macromolecules*. -2008. -**41** (9). -P. 3250—3253.
7. Смирнова Н.А., Сафонова Е.А. -2010. -**84**, № 10. -С. 1857—1867.
8. Gao Y. A., Li Z.H., Du J.M. et al. // *Chem. Eur. J.* -2005. -**11**. -P. 5875.
9. Gao Y., Zhao X., Dong B. et al. // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110**, № 17. -P. 8576.
10. Li N., Liu J., Zhao X.Y. et al. // *Colloids Surf. A*. -2007. -**111**, № 10. -P. 2506—2513.
11. Gordon C.M., Holbrey J.D., Kennedy A.R., Seddon K.R. // *J. Mater. Chem.* -1998. -№ 8. -P. 2627—2636.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшла 24.12.2014

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН—НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАРБИДЫ *

Проведено исследование структуры и свойств линейного полиэтилена под воздействием наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена. Установлены оптимальные концентрации указанных карбидов для повышения твердости и теплостойкости кристаллизующихся нанокомпозитов. Полученные результаты объясняются с позиций модифицирования молекулярной и кристаллической структуры полимера наноразмерными карбидами.

ВВЕДЕНИЕ. Ранее [1—3] нами было показано, что введение наноразмерных добавок сульфидов и оксидов в термопластичные материалы приводит к существенному изменению молекулярной и надмолекулярной структуры этих материалов, а также к повышению их физико-механических характеристик. При этом основным фактором, улучшающим свойства термопластичных материалов, является химическое взаимодействие между органическими макромолекулами и поверхностью наноразмерных добавок неорганической природы, происходящее при термомеханическом воздействии и УФ-облучении указанных композиций. Представляет интерес использование в качестве добавок, модифицирующих структуру и свойства термопластичных материалов, наноразмерных карбидов, в связи с их большим сродством к полимерным углеводородам. В то же время исследование таких систем, как термопластичные материалы — наноразмерные карбиды, практически не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию действия наноразмерных карбидов на структуру термопластичного материала на различных уровнях ее организации и свойства полученных нанокомпозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Термопластичным материалом служил крупнотоннажный полимер — линейный полиэтилен (ПЭ) со средневязкостной молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$ и степенью кристалличности 54 %. В качестве нанодисперсных добавок использовали карбиды кремния, титана и молибдена (SiC, TiC, MoC).

Характеристики исследуемых наноразмерных карбидов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики наноразмерных карбидов

Параметры частиц*	SiC	TiC	MoC
Размер, нм	20–40	50–70	30–50
Удельная поверхность, м ² /г	60–80	10–30	45–65
Плотность, г/см ³	3.22	4.92	8.40

* Форма — кубическая.

Добавки наноразмерных карбидов в ПЭ вводили в количестве 0.2—7.0 % (об.). Из композиций, полученных гомогенизацией расплава полимера с добавками наноразмерных карбидов в пластографе Бребендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали образцы толщиной 1 ± 0.05 и 30.1 мм. Аналогично обрабатывался полимер, не содержащий добавок наноразмерных карбидов. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количества привитого полимера на частицах наноразмерных карбидов устанавливали путем экстракции несвязанных макромолекул ПЭ и свободных наноразмерных частиц карбидов кипящим толуолом до постоянного веса остатка.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень крис-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

талличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3.

Физико-механические свойства композиций ПЭ с наноразмерными карбидами — твердость по Бринеллю (ГОСТ 4870-91) и теплостойкость по Вика — определяли при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм² и скорости нагревания 2 К/мин [4]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Характер взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью наноразмерных карбидов достаточно полно выражается количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в образцах термопластичного материала в зависимости от концентрации в нем наноразмерных добавок (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации наноразмерных карбидов (φ, %) на количество привитого полимера (P, %) и содержание гель-фракции (G, %) в композициях

φ	P			G		
	SiC	TiC	MoC	SiC	TiC	MoC
0.2	7	5	3	5	3	2
0.5	11	9	7	8	6	5
1.0	16	13	12	13	10	9
3.0	21	19	16	17	15	13
5.0	27	24	20	21	18	16
7.0	31	28	25	25	22	20

После сжигания гель-фракции при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерных карбидов, достигая 25–31 % в зависимости от их природы, при 7 % содержании добавок. Подобная тенденция соблюдается для содержания гель-фракции ПЭ в этих композициях. Причем содержание гель-фракции ПЭ во всех случаях ниже, чем количество привитого полимера на наноразмерных частицах карбидов, а эффективность этих процессов падает в ряду SiC>TiC>MoC.

Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции (P=31 %, G=25 %) наблюдаются для ПЭ, содержащего 7 % SiC. Такие значения привитого полимера и содержания гель-фракции достигаются только при введении в

ПЭ наноразмерного диоксида кремния в количестве 7 % и УФ-облучении композиции в течение 120 ч [2].

На основании данных табл. 1 и работ [2, 3] можно заключить, что часть макромолекул ПЭ после термомеханического воздействия в расплаве полимера с наноразмерными частицами карбидов химически прививается на поверхности этих частиц. Наноразмерные частицы карбидов, очевидно, также связаны с пространственной сеткой полимера. Различие в эффективности влияния исследованных добавок наноразмерных карбидов на молекулярную структуру ПЭ, вероятно, связано с параметрами частиц этих карбидов (табл. 1).

В одной из ранних работ [5] было сделано предположение, что кристаллизация линейного ПЭ может начинаться с макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых дисперсных частиц, в частности диоксида титана. В работах [2, 3] это предположение доказано при кристаллизации линейного ПЭ с наноразмерными частицами диоксидов кремния и титана. В данной статье влияние наноразмерных карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ показано в табл. 3. Видно, что при кристаллизации ПЭ в присутствии добавок наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена происходит одновременное повышение степени кристалличности полимера и высоты складки его кристаллитов. Наиболее эффективное увеличение параметров кристаллической структуры ПЭ наблюдается при содержании 0.5 % добавок карбидов в полимере. С повышением содержания наноразмерных карбидов снижается эффективность воздействия этих частиц на кристаллическую структуру ПЭ в такой последовательности: SiC>TiC>MoC, что коррелирует со степенью прививки макромолекул ПЭ на поверхности частиц добавок и с содержанием гель-фракции полимера (табл. 2, 3).

Так, максимальное увеличение степени кристалличности (на 11 %) и высоты складки кристаллитов (на 4 нм) происходит в образцах ПЭ, содержащих 0.5 % наноразмерного SiC. По-видимому, действие частиц наноразмерных карбидов в качестве инициаторов кристаллизации ПЭ реализуется только в случае химической прививки макромолекул на поверхности частиц добавок. Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически рав-

Таблица 3

Влияние концентрации наноразмерных карбидов (ϕ) на параметры кристаллической структуры ПЭ

Параметры структуры	Добавка	ϕ , %						
		0	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
K , %	SiC	54	58	65	64	63	62	61
	TiC	54	57	63	62	61	60	59
	MoC	54	56	61	60	59	59	58
L_{002} , нм	SiC	20.0	23.5	24.0	23.0	23.0	22.5	22.0
	TiC	20.0	22.0	23.0	23.0	22.0	22.0	21.0
	MoC	20.0	22.0	23.0	22.5	22.0	21.5	21.0

Примечание. K — степень кристалличности, L_{002} — высота складки кристаллитов.

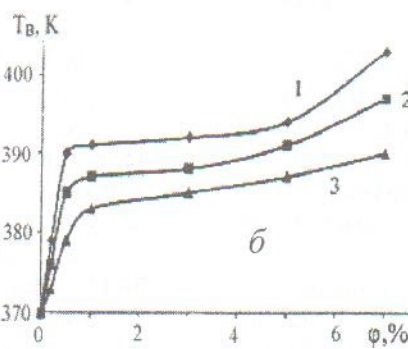
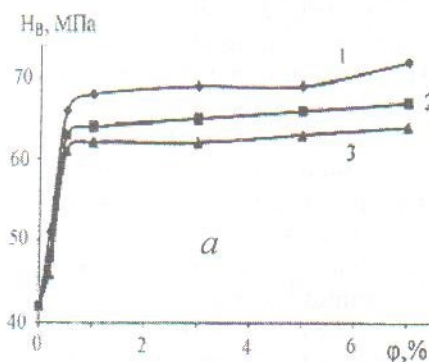
новесной и совершенной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что наноразмерные частицы SiC соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру. Повышение в полимере содержания гель-фракции — сшитых макромолекул, локализованных в аморфных областях ПЭ, должно затруднять кристаллизацию термопластичного материала, что и наблюдается при увеличении концентрации наноразмерных карбидов в полимере (табл. 2, 3).

Изменения молекулярной и кристаллической структуры ПЭ, которые произошли при термомеханическом воздействии в присутствии наноразмерных карбидов, нашли свое отражение в изменении твердости и теплостойкости термо-

пластичных материалов (рисунок). Видно, что твердость термопластичных материалов при содержании карбидов до 0.5 % резко возрастает, в особенности для SiC — на 24 МПа, что обусловлено более высокими параметрами кристаллической структуры ПЭ. Дальнейшее увеличение содержания карбидов в полимере до 7 % повышает значение твердости термопластичных материалов незначительно — на 3–6 МПа, несмотря на некоторое понижение параметров кристаллической структуры ПЭ (табл. 3). Такой эффект, вероятнее всего, связан с тем, что при повышении содержания карбидов в полимере в увеличении твердости композиционных материалов сказывается наличие сшитых мак-

ромолекул, химически привитых на поверхности наноразмерных частиц, которые концентрируются в аморфных участках кристаллизующегося термопласта. Этот вклад в повышение твердости термопластичных материалов оказывается более значимым, чем некоторое снижение параметров кристаллической структуры ПЭ, так как обусловлен с армирующим влиянием аморфных областей кристаллизующихся полимеров.

Изменение теплостойкости термопластичных материалов в зависимости от содержания наноразмерных карбидов имеет характер, похожий на изменение твердости этих материалов (рисунок). Наиболее эффективно на температуру размягчения ПЭ влияет наноразмерный карбид кремния: введение 0.5 % SiC повышает теплостойкость на 20 К, а в диапазоне 0.5–7.0 % — только на 13 К. Одну и ту же температуру размягчения



Зависимость твердости по Бринеллю H_B (а) и теплостойкости по Вика T_B (б) от содержания (ϕ) наноразмерных карбидов SiC (1), TiC (2), MoC (3).

390 К можно достичь, введя в ПЭ 0.5 % SiC или 7.0 % MoC. Повышение теплостойкости линейного полиэтилена при введении исследованных наноразмерных карбидов в основном коррелирует с изменением молекулярной и кристаллической структуры полимера.

ВЫВОДЫ. Из приведенных выше данных следует, что введение наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена позволяет изменить

молекулярную и кристаллическую структуру типичного термопластичного полимера (линейного полиэтилена) в направлении, необходимом для повышения твердости и теплостойкости композиционных материалов. Максимальное повышение твердости на 30 МПа и теплостойкости на 33 К наблюдается при введении в полимер 7 % SiC. Первичным фактором, определяющим увеличение твердости и теплостойкости термопластичных нанокмппозитов, является образование химических связей между компонентами системы: макромолекулы полимера — наноразмерные карбиды. Такие связи возникают под влиянием термомеханического воздействия при введении нанодобавок в расплав полимера. В связи с этим кристаллизация химически привитых макромолекул инициируется при более высокой температуре, чем в исходном ПЭ, и завершается формированием более совершенной кристаллической структуры полимера. При этом образуются также межмолекулярные сшивки и пространственная сетка в полиэтилене. Такие превращения в структуре кристаллизующегося термопласта сопровождаются повышением твердости и теплостойкости композиционных материалов.

Результаты данной работы целесообразно использовать при получении полимерных нанокмппозитов на основе кристаллизующихся термопластов для повышения их твердости и теплостойкости.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження структури і властивостей лінійного поліетилену під впливом нанорозмірних карбідів силіцію, титану і молибдену. Встановлено оптимальні концентрації вказаних карбідів для підвищення твердості і теплостійкості нанокмппозитів, що кристалізуються. Отримані результати пояснюються з позицій модифікування молекулярної і кристалічної структури полімеру нанорозмірними карбідами.

SUMMARY. It has been conducted the study of structure and properties of linear polyethylene under the influence of nanosized silicon carbide, titanium carbide and molybdenum carbide. The research has determined the optimal concentrations of these carbides for increase of hardness and heat resistance of crystallizing nanocomposites. The results are explained from the point of modifying the molecular and crystalline structure of the polymer by nanosized carbides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.П., Сальников В.Г., Ковалева Г.Н. // Энциклопедия инженера-химика. -М.: Наука и технология. -2011. -№ 11. -С. 2—12.
2. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Т.Н., Сальников В.Г. // Там же. -М.: Наука и технология. -2013. -№ 1. -С. 2—10.
3. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -М.: Наука и технология. -2014. -№ 2. -С. 2—10.
4. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
5. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев
Институт природно-технических систем РАН, Сочи

Поступила 15.09.2014

Общие требования. Статья представляется в электронном виде и в виде двух твердых копий на русском, украинском или английском языке, пронумерованная с первой до последней страницы, включая аннотацию, текст, таблицы, подписи к рисункам, список библиографических ссылок, резюме и название статьи на украинском и английском языках.

Текст должен быть набран в редакторе Word шрифтом 14 кегля через два интервала на одной стороне листа бумаги формата А4. Поля страниц: левое, верхнее и нижнее — не менее 20 мм, правое — 10 мм.

Рукопись оформляется следующим образом. На первой странице в левом верхнем углу шифр УДК, под ним — инициалы и фамилии авторов, ниже — название статьи, далее — аннотация к статье. Текст статьи печатается со второй страницы. В конце рукописи — наименование учреждения, представляющего статью, дата отправления ее в редакцию, подписи всех авторов и адрес для переписки. На полях рукописи отмечается место рисунков и таблиц. Дублирование материала в тексте, таблицах и рисунках не допускается.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ.

К печати принимаются **структурированные** статьи (постановка проблемы (*вступление*), формулирование целей статьи (*цель*), изложение основного материала (*обсуждение*), выводы).

Формулы. Все формулы (простые и сложные, структурные) передаются буквами латинского алфавита и набираются прямым шрифтом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится в круглых скобках. Знаки препинания ставят по смыслу непосредственно за формулой.

Таблицы. Таблицы, если их более одной, нумеруются и вкладываются непосредственно после страниц, на которых есть первая ссылка на них. Заголовки граф необходимо писать полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке таблицы в скобках. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней.

Иллюстрации. Рисунки следует представлять в двух идентичных экземплярах. Надписи на них должны быть краткими, их следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Однотипные кривые выполняются в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Изображение на

рисунках структурных и других формул нежелательно. Фотографии печатаются только в случае крайней необходимости; они должны быть четкими и контрастными. Все иллюстрации нумеруются в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи. На странице с рисунками указывается фамилия автора, название статьи. Рисунки и фотографии прилагаются в виде отдельных файлов формата tif, psx, ipg, bmp.

Библиографические ссылки. Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала. На непубликованные материалы ссылки не допускаются.

Список библиографических ссылок оформляется следующим образом.

1. Для книг — фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, в многотомных изданиях — номер тома.

2. Для статей, помещенных в журнале или сборнике, — фамилии и инициалы авторов, название журнала или сборника, год издания, том, номер или выпуск (для журнала), место издания и издательство (для сборника), начальная и конечная страницы.

3. Для патентных документов — вид и номер документа, страна патентования, индекс международной классификации изобретений, инициалы и фамилии авторов, дата опубликования, номер бюллетеня, страница.

4. Для авторефератов диссертаций — фамилия и инициалы автора, указатель, по какой специальности и на какую ученую степень защищается диссертация, место издания, год публикации.

Кроме перечисленных, редакция просит учитывать следующие требования:

- обзорные статьи заказываются редколлегией;
- необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не допускается;
- к рукописи необходимо приложить данные об авторах (место работы, адрес и конверт с маркой для переписки, телефон, фамилия, полное имя и отчество) и сопроводительное письмо, в котором должно быть отмечено, что статья не посылалась в другие журналы;
- после доработки статьи авторами в редакцию вместе с переработанным текстом (2 экз.) возвращается первый вариант рукописи. При задержке статьи автором более двух месяцев первоначальная дата поступления не сохраняется;
- отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору один экземпляр.

Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего журнала является основанием для отклонения представляемых статей.