

УДК 539.196.2

Н.В. Холодкова, И.В. Холодков

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ\*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

*Приводится анализ данных литературы и представлены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, азота и водорода на поверхностях разной природы, которые могут быть полезны при численном моделировании процессов в условиях неравновесной плазмы пониженного давления.*



Холодков Игорь Владимирович –

к.ф.-м.н., доцент кафедры технологии приборов и материалов электронной техники ИГХТУ.

E-mail: kholodkov@isuct.ru

Область научных интересов: физика и химия неравновесной плазмы, процессы взаимодействия плазмы с поверхностью



Холодкова Наталья Витальевна –

к.х.н., доцент кафедры технологии приборов и материалов электронной техники ИГХТУ.

E-mail: kholodkova@isuct.ru

**Ключевые слова:** гетерогенная рекомбинация, атом, кислород, азот, водород

Уникальные возможности низкотемпературной плазмы, как среды для проведения химических реакций, широко используются в различных областях современной науки и техники: травлении и поверхностной модификации различных неорганических и полимерных материалов [1,2], прогнозировании процессов под воздействием УФ-облучения или потока активных частиц, что является отражением условий низко лежащих околоземных орбит [3] и т.д.

Большая концентрация химически активных частиц в сочетании с низкой температурой газа, характерные для плазмы низкого давления, делают ее использование весьма перспективным. Выбор и оценка параметров работы плазмохимических реакторов требует учета многих факторов, зависящих как от процессов генерации активных частиц в газовой фазе, так и от взаимодействия обрабатываемого материала и материала реактора

с разными компонентами плазмы. Важную роль в проведении плазмохимических процессов играют атомы, образующиеся в результате диссоциации плазмообразующих газов.

Характер взаимодействия атомов с поверхностью материалов, количественной характеристикой которого является вероятность гетерогенной рекомбинации ( $\gamma$ ), а также теплообмен в системе газ – твердое тело зависят от множества факторов, в частности, от природы (вида материала) и структуры поверхности, степени разреженности и ионизации газа, его природы, температуры системы и т.д.

Необходимо различать процесс рекомбинации, характеризующий удаление атомов из газовой фазы за счет поверхностной рекомбинации и процесс гетерогенной гибели, описывающий расходование атомов в результате всех возможных взаимодействий с поверхностью. В большин-

\* Обзрная статья

стве экспериментальных работ исследуют суммарную гибель атомов, полагая, что гетерогенная рекомбинация является основным каналом процесса, так как другие процессы (адсорбции, поверхностные реакции атомов и их растворение в твердом теле) стремятся к насыщению и их вклад при длительных экспозициях незначителен.

Гетерогенная рекомбинация атомов газа на поверхности твердого тела – катализатора может рассматриваться как процесс, состоящий из трех этапов:

1. Адсорбции, которая, в свою очередь, делится на:

– физическую (атом удерживается на поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса),

– хемосорбцию (связь между атомом и поверхностью имеет химическую природу (потенциал Леннарда-Джонса)).

При очень высоких температурах, нехарактерных для протекания физической адсорбции, каталитическая рекомбинация может происходить только через хемосорбцию.

2. Рекомбинации. Следует учитывать два типа рекомбинации:

– механизм Лангмюра-Хиншельвуда (два адсорбированных атома, находясь по соседству, соединяются, образуя молекулу),

– механизм Или-Ридила (адсорбированный атом взаимодействует непосредственно с частицей, приходящей на поверхность из газовой фазы).

3. Десорбции прорекомбинированной молекулы с поверхности, освобождение вакансии для нового адсорбированного атома.

При низких температурах (до 200°C) из-за высокой степени покрытия поверхности адсорбированными атомами преобладает механизм Лангмюра-Хиншельвуда. При более высоких температурах доля заполненных вакансий резко уменьшается и реализуется механизм Или-Ридила. Кроме того, в большинстве экспериментов, каталитическая рекомбинация является реакцией первого порядка, что также подтверждает, что в протекании реакции доминирует механизм Или-Ридила.

Исследование кинетики протекания процесса гетерогенной рекомбинации позволяет определить коэффициент скорости этого процесса, что, в свою очередь, является единственно возможным экспериментальным способом нахождения величин вероятности гетерогенной гибели.

Существующие экспериментальные методы определения коэффициента скорости процесса гетерогенной рекомбинации весьма разнообразны. Простейшим является метод Смита, который уже давно стал классическим и заключается в пропускании атомов, образуемых в высоковольтном га-

зовом разряде, в достаточно длинную диффузионную трубку, где часть внутренней поверхности покрыта исследуемым материалом. Некоторая часть атомов теряется на покрытых стенках, остальная выделяет теплоту рекомбинации на небольшой пробе, покрытой катализатором. Метод Смита позволяет определять коэффициент рекомбинации из наклона прямой линии полулогарифмической зависимости отношения разогревов  $\Delta T/\Delta T_0$  пробы от расстояния до разрядной трубки. Так как регистрируемый сигнал определяется состоянием поверхности катализатора и является интегральной величиной, данный метод обладает большой погрешностью и не позволяет исследовать отдельные стадии процесса рекомбинации.

Более универсальными являются методики, требующие дополнительных измерений, обычно концентрации реагирующих частиц. К ним относят видоизмененные методы на базе метода Смита, методы, основанные на реакции хемиллюминесценции, волюмометрический метод, а также спектральные методы (эмиссионная спектроскопия, масс-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия) и другие.

В частности, совмещение манометрического метода с методом Смита создало большое количество калориметрических методов (КМ). В работах [4-6] к системе присоединяют два манометра Вреде-Хартека (диафрагма Вреде) с манометрами Пирани. Атомы, проходя через диафрагму Вреде, ширина которой меньше длины свободного пробега, рекомбинируют на ее стенках. Давление в объеме до диафрагмы Вреде создается атомами и молекулами газа, в объеме за диафрагмой присутствует только молекулярный газ. Объемы соединяются с двойным манометром Мак-Леода или Пирани, с помощью которого проводится измерение давлений. Однако применение диафрагмы Вреде для определения концентрации атомов приводит к большим погрешностям.

Использование волюмометрического метода (ВМ) позволяет определять не только коэффициенты рекомбинации, но и выделять отдельные стадии процесса. Данный метод основан на измерении скорости падения давления газа в замкнутом сосуде при поглощении генерируемых атомов в результате их адсорбции и реакции на исследуемой поверхности.

Метод хемиллюминесцентного титрования позволяет следить за концентрацией химически активных частиц – атомов и радикалов. Часто изучение реакций атомов и радикалов проводят так. Активные частицы получают в электроразрядной трубке, а затем «вытягивают» из зоны разряда по длинной стеклянной трубе, присоединен-

ной одним концом к разрядной трубке, а другим – к насосу. Например, при разряде в кислороде получают атомы кислорода. Сбоку к трубе припаяны вводы, через них можно подавать вещество, реакцию которого с активными частицами (в данном случае атомами кислорода) исследуют. Чем быстрее идет эта реакция, тем резче снижается концентрация атомов кислорода вдоль трубы.

По хемилюминесценции с большой точностью удается определить концентрацию атомов как функцию расстояния от места введения реагента. Для этого через дополнительные вводы, расположенные один за другим вдоль трубы, подают окись азота. Взаимодействие окиси азота с атомами кислорода дает молекулы двуокиси азота:



Энергия, выделяющаяся в реакции, достаточна для возбуждения электронных уровней  $\text{NO}_2$ . Возбужденная двуокись азота обнаруживается по характерному желто-зеленому свечению; его интенсивность пропорциональна концентрации атомов кислорода в месте введения  $\text{NO}$ . Это позволяет проследить за тем, как меняется концентрация кислорода вдоль трубы.

Окисью азота можно титровать и атомы азота; при этом соломенно-желтое свечение реакции



заменяется синей хемилюминесценцией возбужденной молекулы окиси азота, появляющейся в результате следующих реакций, протекающих одна за другой



В то же время, следует отметить, что рассмотренные методы не позволяют исследовать влияние на величину вероятности гетерогенной рекомбинации всех возможных активационных механизмов, так как в данном случае поверхность, на которой протекает процесс рекомбинации, находится вне зоны плазмы, т.е. в зоне послесвечения (табл. 1-3).

Таблица 1

**Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов N в зоне послесвечения**

Table 1. The probabilities of heterogeneous recombination of N atoms in a flow afterglow zone

Материал	$\Gamma_{\text{поверхности}}, \text{K}$	Условия	$\gamma$	Источник
Стекло				
Кварц		ЭПР смесь $\text{H}_2+\text{N}_2$ , 66-400 Па, 20-100 мА	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	[7]
	295	ЭПР, 66-533 Па, 10-80 мА	$(0,4-14) \cdot 10^{-5}$	[7]
Кварц + $\text{H}_2\text{O}$		ЭПР	$(1,6-2,0) \cdot 10^{-5}$	[8]

Кварц + NaCl		ЭПР	$5,1 \cdot 10^{-5}$	
Пирекс	300	КМ, 13,3 Па	$(3-9) \cdot 10^{-6}$	[9]
		ХМЛ, 13,3 – 1600 Па	$(1,4-3,0) \cdot 10^{-6}$	[10]
Стекло молибденовое	293	ХМЛ, 145-465 Па	$(0,7-1,3) \cdot 10^{-4}$	[10]
Металлы				
Ag	293	КМ, 10 Па	$6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	[11]
	293	ХМЛ	$(1,5-10) \cdot 10^{-3}$	
Al		ЭС, 0,1 Па	$(4,0-9,0) \cdot 10^{-2}$	[10]
Cu	293	ХМЛ	$(2,5-15) \cdot 10^{-3}$	[11]
		КМ, 10 Па	$5 \cdot 10^{-2}$	
Fe	293	ХМЛ	$4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	[11]
Ni	293	ХМЛ, 145-465 Па	$(1,3-4,3) \cdot 10^{-3}$	[10]
	293	КМ, 10 Па	$3 \cdot 10^{-5}$	[11]
Mo	293	ХМЛ, 187-480 Па	$(1,9-2,3) \cdot 10^{-3}$	[10]
Pd	293	ХМЛ	$6 \cdot 10^{-5}$	[11]
Pt	293	ХМЛ	0,4–1,0	[11]
Ti	293	ХМЛ, 200-480 Па	$(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$	[10]
Оксиды				
CuO	293	КМ, 13,3-660 Па	$(1,4-20) \cdot 10^{-3}$	[10]
TiO <sub>2</sub>	293	ХМЛ, 480 Па	0,05	[10]
		КМ, 640 Па	0,18	

Таблица 2

**Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов H в зоне послесвечения**

Table 2. The probabilities of heterogeneous recombination of H atoms in a flow afterglow zone

Материал	$\Gamma_{\text{поверхности}}, \text{K}$	Условия	$\gamma$	Источник
Стекло				
Кварц	295-465	ЭПР, 100-400 Па, 10-120 мА	$(1,5-13,5) \cdot 10^{-5}$	[12, 13]
	293	ЭПР смесь $\text{H}_2+\text{N}_2$ , 66-400 Па, 20-100 мА	$4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$	[7]
	300	ЭПР, смесь $\text{H}_2+\text{Ar}$ , 50-400 Па, 5-100 мА	$(0,8-2,2) \cdot 10^{-5}$	[13]
Кварц + $\text{H}_2\text{O}$		ЭПР	$(1,14-2,0) \cdot 10^{-5}$	[8]
Кварц с алмазоподобным покрытием	298	ЭПР	$(5,5-1,0) \cdot 10^{-5}$	[14]
Стекло молибденовое	298	ЭПР, 200 Па	$6,8 \cdot 10^{-5}$	[12]
	298	ЭПР, покрытие Ф-10 (фоторопласт)	$1,42 \cdot 10^{-5}$	[14]

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	γ	Источник
Пирекс	300	КМ	$(0,75-4,6) \cdot 10^{-5}$	[15]
	298	КМ	$(5-9) \cdot 10^{-4}$	[16]
	215-453	КМ, 12 Па	$9 \cdot 10^{-6}-1 \cdot 10^{-4}$	[17]
Пирекс + H <sub>2</sub> O(2%)	200-900	КМ, 10 Па	$2 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-3}$	[15]
Металлы				
Ag	77-300	КМ	$2,5 \cdot 10^{-3}-1,5 \cdot 10^{-1}$	[11]
Au	77-340	КМ	$3 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-1}$	[11]
Cu	77-693	ВМ	$2 \cdot 10^{-3}-1,5 \cdot 10^{-1}$	[11]
Fe	293		0,02	[11]
Ni	215-453	КМ, ЭПР	$1 \cdot 10^{-4}-1,2 \cdot 10^{-1}$	[11, 17]
Pd	293		$10^{-3}-10^{-2}$	[11]
Pt	293		0,09-0,4	[11]
W	293-1600		$2 \cdot 10^{-4}-1,8 \cdot 10^{-1}$	[11]
Оксиды				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ	$(2,2-3,3) \cdot 10^{-1}$	[15]
		КМ, H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O(2%)	$9,0 \cdot 10^{-2}$	
Галогениды				
KCl	300	КМ	$0,2 \cdot 10^{-4}$	[15]
Керамика				
22ХС	300	ЭС, 266 Па, 50 мА	$3,7 \cdot 10^{-4}$	[18]

Таблица 3

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов О в области послесвечения  
**O** в области послесвечения  
**Table 3. The probabilities of heterogeneous recombination of O atoms in a flow afterglow zone**

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	γ	Источник
Стекло				
Кварц		ЭС	$3 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-4}$	[19]
	293-873	КМ	$1,6 \cdot 10^{-4}-1,4 \cdot 10^{-2}$	[4, 5]
	300	ЭС, 133 Па	$8,6 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$	[20]
	295	ЭПР смесь O <sub>2</sub> +Ar 50-300 Па, 10-80 мА	$7 \cdot 10^{-5}-10^{-4}$	[21]
	293	ЭПР, воздух, 50-320 Па, 5-100 мА	$2 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-4}$	[22]
			ЭПР, NaCl	$(1,00-2,83) \cdot 10^{-5}$
Пирекс	298	КМ	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	[6, 23]
		ХМЛ, 133 Па	$(5,6-9,2) \cdot 10^{-5}$	[24]
		ЭС	$(2,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	[25]
	300	КМ, HF, 6 Па	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[26]
	300	КМ, HNO <sub>3</sub> , 6 Па	$4,5 \cdot 10^{-5}$	[26]

Металлы				
Ag	293-375	КМ	0,12-1,00	[11]
Al	293	КМ	$6,8 \cdot 10^{-3}$	[11]
	293	ХМЛ, 133 Па	$(2,9-4,4) \cdot 10^{-3}$	[24]
Al + Ni (8 мкм)		ХМЛ, 133 Па	$3,6 \cdot 10^{-3}$	[24]
Al + тефлон (30 мкм)		ХМЛ, 133 Па	$2,0 \cdot 10^{-3}$	[24]
Au	293-347	КМ	$3 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-2}$	[11]
		ХМЛ, 133 Па	$(1,9-3,2) \cdot 10^{-3}$	[24]
Co	293	КМ	$5 \cdot 10^{-3}$	[11]
Cr	308-356	КМ	$2 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-1}$	[11]
Cu	293-373	КМ	$(3-17) \cdot 10^{-2}$	[11]
	293	ХМЛ, 133 Па	$(1,9-2,6) \cdot 10^{-2}$	[24]
		ХМЛ, 100 Па	$2,3 \cdot 10^{-1}$	[27]
Fe	293-298	КМ	$(2-4) \cdot 10^{-2}$	[11]
		ХМЛ, 100 Па	$4,1 \cdot 10^{-1}$	[27]
Mg	293	КМ	$3 \cdot 10^{-3}$	[11]
		ХМЛ, 133 Па	$(1,2-2,3) \cdot 10^{-3}$	[24]
Nb		ХМЛ, 100 Па	$9,0 \cdot 10^{-2}$	[27]
Ni	293	КМ	$8 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-2}$	[11, 27]
		ХМЛ, 100 Па	$2,7 \cdot 10^{-1}$	[27]
Pd		КМ	$3 \cdot 10^{-4}-1,4 \cdot 10^{-2}$	[11]
Pt	293	ХМЛ, 133 Па	0,2	[11]
			$(1,6-2,7) \cdot 10^{-3}$	[24]
Ta	293	КМ	0,3	[11]
W	293	КМ	$(2-12) \cdot 10^{-2}$	[11]
Неметаллы				
Sb	298	КМ	$8,2 \cdot 10^{-4}$	[6]
As			$4,6 \cdot 10^{-4}$	
Se			$1,7 \cdot 10^{-4}$	
Оксиды				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ХМЛ, 133 Па	$(1,3-1,7) \cdot 10^{-3}$	[24]
	298	КМ, 6 Па	$(1,8-3,4) \cdot 10^{-3}$	[6, 26]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[6]
		КМ, 6 Па	$6,3 \cdot 10^{-5}$	[26]
CaO	300	КМ, 6 Па	$1,6 \cdot 10^{-3}$	[26]
CdO	300	КМ	$1,6 \cdot 10^{-3}$	[4]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300	КМ	$2,5 \cdot 10^{-3}$	[4]
CoO	300	КМ, 6 Па	$4,9 \cdot 10^{-3}$	[26]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ, 6 Па	$(2-2,5) \cdot 10^{-4}$	[4, 26]
Cu <sub>2</sub> O	300	КМ	$1,1 \cdot 10^{-1}$	[4]
CuO	300	КМ, 6 Па	$(2-4,5) \cdot 10^{-2}$	[4, 6, 26]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ, 6 Па	$(5,2-8,5) \cdot 10^{-3}$	[4, 6, 26]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ, 6 Па	$1,3 \cdot 10^{-4}$	[26]
GeO <sub>2</sub>	300	КМ, 6 Па	$1,3 \cdot 10^{-4}$	[26]
MoO <sub>3</sub>	300	КМ, 6 Па	$1 \cdot 10^{-3}$	[26]

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	$\gamma$	Источник
MgO	300	КМ, 6 Па	$(1,1-2,5) \cdot 10^{-2}$	[4, 26]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	КМ	$2 \cdot 10^{-3}$	[4]
	300	КМ, 6 Па	$1,3 \cdot 10^{-2}$	[26]
NiO	300	КМ, 6 Па	$(1,5-8,9) \cdot 10^{-3}$	[4, 6, 26]
PbO	300	КМ, 6 Па	$(5,8-6,3) \cdot 10^{-3}$	[6, 26]
SiO <sub>2</sub>	298	КМ	$7,1 \cdot 10^{-4}$	[6]
SnO <sub>2</sub>	300	КМ, 6 Па	$1 \cdot 10^{-3}$	[26]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	300	КМ, 6 Па	$4,8 \cdot 10^{-4}$	[26]
WO <sub>3</sub>	300	КМ, 6 Па	$1,7 \cdot 10^{-2}$	[26]
ZnO	300	КМ, 6 Па	$(4,4-5,9) \cdot 10^{-4}$	[6, 26]
Галогениды				
LiCl	298	КМ	$1,9 \cdot 10^{-3}$	[6]
KBr	298	КМ	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
KI	298	КМ	$7,4 \cdot 10^{-4}-3,5 \cdot 10^{-3}$	
BaCl <sub>2</sub>	298	КМ	$5,7 \cdot 10^{-4}-1,9 \cdot 10^{-3}$	
NaCl	298	КМ	$9,4 \cdot 10^{-4}$	
KF	298	КМ	$9,2 \cdot 10^{-4}$	
KCl	298	КМ	$7,8 \cdot 10^{-3}$	
RbCl	298	КМ	$4,5 \cdot 10^{-4}-2,4 \cdot 10^{-3}$	
CsCl	298	КМ	$3,4 \cdot 10^{-4}-1,6 \cdot 10^{-3}$	
Полимеры				
ПВХ	295	ЭПР	$(50-60) \cdot 10^{-5}$	[28]
ПАК	295	ЭПР	$(5,0-6,0) \cdot 10^{-5}$	
ПИБ	295	ЭПР	$(10-20) \cdot 10^{-5}$	
ПВС	295	ЭПР	$(20-30) \cdot 10^{-5}$	
ПТФЭ	293	ХМЛ, 133 Па	$(6,4-7,3) \cdot 10^{-5}$	[24, 26]
	295	ЭПР	$(4,4-4,8) \cdot 10^{-5}$	[28]
Керамика				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ХМЛ, 133 Па	$(1,1-2,0) \cdot 10^{-3}$	[24]

Примечание: ПАК – полиакриловая кислота, ПИБ – полиизобутилен, ПВС – поливиниловый спирт  
 Note: ПАК – polyacrylic acid, ПИБ – polyisobutylene, ПВС – polyvinyl alcohol

Существует ряд методов, предусматривающих определение концентрации атомов, а, следовательно, и коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов не только вне зоны разряда, но и непосредственно в нем. К ним относят спектральные методы (эмиссионный, метод электронного парамагнитного резонанса и масс-спектрометрический).

Эмиссионный спектральный анализ (ЭС) является одним из самых распространенных методов исследования гетерогенных плазменных процессов. В основе метода лежит регистрация собственного излучения возбужденных частиц плазмы и установление корреляций между интенсивностью излучения, концентрациями активных частиц и гетерогенных процессов с их участием.

Частным случаем эмиссионной спектроскопии является актинометрия. Суть данного метода состоит в том, что измеряется отношение интенсивностей излучения двух типов частиц, причем концентрация одного из компонентов заведомо известна или может быть легко определена независимым способом. В качестве последнего обычно выступает инертный газ-актинометр, вводимый в разряд в количестве 3 – 5%. Аналитические максимумы (актинометрические пары) выбираются таким образом, чтобы пороговые энергии и функции (сечения) возбуждения были как можно более близки, а само возбуждение излучающих состояний происходило прямым электронным ударом. Однако метод эмиссионной спектроскопии позволяет измерять концентрации не собственно атомов, а их излучающих состояний, что требует достаточно глубокого знания механизма их возбуждения и тушения.

Наличие парамагнитных свойств у атомов газов позволяет использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который является наиболее чувствительным для определения концентрации частиц в объеме. Метод ЭПР имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами измерения скоростей рекомбинации: прямое определение относительной и абсолютной концентрации атомарных частиц, быстрое действие. Особенно важным преимуществом является то, что в нем измерительный инструмент не вносит возмущений в исследуемую систему. Вместе с тем, метод ЭПР, вероятно, единственный, который позволяет измерять концентрации атомов в основном состоянии непосредственно, что делает его довольно привлекательным, хотя он и требует сложного аппаратного оформления.

В случае рекомбинации полиатомных свободных радикалов, в результате которой получается несколько стабильных продуктов, единственным возможным методом исследования является масс-спектрометрия. Этот метод обладает преимуществом возможности определения количества не только свободных атомов и радикалов, но также стабильных и нестабильных молекул, образующихся при рекомбинации этих частиц. Кроме того, масс-спектрометрия – единственная методика, позволяющая работать при низких давлениях ( $10^{-4} - 10^{-6}$  мм рт.ст.).

В табл. 4-6 приведены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота, водорода и кислорода на материалах, расположенных в зоне плазмы. Представленные данные могут быть полезны при численном моделировании процессов в условиях неравновесной плазмы пониженного давления.

Таблица 4

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов N в зоне плазмы

Table 4. The probabilities of heterogeneous recombination of N atoms in a plasma zone

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	$\gamma$	Источник
Стекло молибденовое	300-425	ЭПР, 66-533 Па, 10-80 мА	$(1,8-2,0) \cdot 10^{-3}$	[29]
	380	ЭПР смесь H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> 266 Па, 50 мА	$1 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-3}$	[29]

Таблица 5

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов Н в зоне плазмы

Table 5. The probabilities of heterogeneous recombination of H atoms in a plasma zone

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	$\gamma$	Источник
Стекло				
Стекло молибденовое		КМ, 60-280 Па	$3,2 \cdot 10^{-3}$	[30]
	305-410	ЭПР, ЭС, 33-400 Па, 10-150 мА	$(1,0-10) \cdot 10^{-4}$	[12, 18, 31]
	380	ЭПР смесь H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> 266 Па, 50 мА	$1 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-3}$	[7]
Металлы				
Al	380	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(5,6-8,4) \cdot 10^{-2}$	[18]
Al + W (10 нм)		КМ, 60-280 Па	$2,5 \cdot 10^{-3}$	[30]
Al + C (10 нм)			$4,3 \cdot 10^{-3}$	
Ni	370	ЭС, 266 Па, 50 мА	$3 \cdot 10^{-2}$	[18]
Ta	370	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(3,2-5,0) \cdot 10^{-2}$	[18]
Ti	370	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(4,0-6,0) \cdot 10^{-2}$	[18]
C(графит)	380	ЭС, 266 Па	$(5,2-7,8) \cdot 10^{-2}$	[18]
Неметаллы				
Ge	353	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	[18]
Si	353	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	[18]
LiNbO <sub>3</sub>	350	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	[18]
Полимеры				
Тефлон		КМ, 60-280 Па	$(0,4-5,8) \cdot 10^{-3}$	[30]
Лавсан	315	ЭС, 266 Па, 15 мА	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	[18]
Полиимид	315	ЭС, 266 Па, 15 мА	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	[18]
Керамика				
Поликорунд	350	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(9,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$	[18]
Алунд	350	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(7,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	[18]
22ХС	350	ЭС, 266 Па, 50 мА	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	[18]

Таблица 6

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов О в зоне плазмы

Table 6. The probabilities of heterogeneous recombination of O atoms in a plasma zone

Материал	T <sub>поверхности</sub> , К	Условия	$\gamma$	Источник
Стекло				
Стекло молибденовое	300-650	ЭПР, 200 Па	$(0,85-5,6) \cdot 10^{-3}$	[21, 32]
	300-650	ЭПР, смесь O <sub>2</sub> +Ar, 200 Па	$(0,4-4,5) \cdot 10^{-3}$	
	298	O <sub>2</sub> +Ar, 10-30 Па	$1,9 \cdot 10^{-4}$	[33]
Пирекс	300-500	ЭС, 48-266 Па	$2,5 \cdot 10^{-3}-4 \cdot 10^{-2}$ $0,94 \exp(-1780/T)$	[34]
Металлы				
Al	290-310	МС, ВЧ разряд, 1,34 Па	$(3,5-6,2) \cdot 10^{-1}$	[35]
		МС, ВЧ разряд, 0,16-2,67 Па	$(2,5-8) \cdot 10^{-2}$	[36, 37]
		ВЧ разряд, 3-67 Па	$1 \cdot 10^{-2}-4 \cdot 10^{-1}$	[38]
Полимеры				
ПВХ		ЭС, 20-220 Па	$(1,5-6,5) \cdot 10^{-3}$	[39, 40]
ПТФЭ		ЭС, 20-220 Па	$(0,1-0,6) \cdot 10^{-3}$	[39, 40]
ПЭ		ЭС, 20-220 Па	$(4-13) \cdot 10^{-3}$	[39, 40]
ПЭТФ		ЭС, 20-220 Па	$(0,5-5,8) \cdot 10^{-3}$	[39, 40]
Керамика				
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900-2400	ЭС, воздух, 300 Па	$(29-197) \cdot 10^{-3}$	[41]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + AlN	900-2400	ЭС, воздух, 300 Па	$(12-115) \cdot 10^{-3}$	[41]
ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> + CaO ZrO <sub>2</sub> + MgO	900-2500	ЭС, воздух, 200 Па	$8 \cdot 10^{-2}-2 \cdot 10^{-1}$	[42]
$\beta$ -кристаллит	1000	ЭС, воздух+5% Ar, 200 Па	$2,7 \cdot 10^{-2}$	[43]
$\beta$ -кварц	1000	ЭС, воздух+5% Ar, 200 Па	$8 \cdot 10^{-3}$	[43]

Примечание: ПВХ – поливинилхлорид, ПТФЭ – политетрафторэтилен (тефлоновая пленка), ПЭ – полиэтилен низкого давления, ПЭТФ – полиэтилентерефталат

Note: ПВХ – polyvinylchloride, ПТФЭ – polytetrafluoroethylene (Teflon film), ПЭ – low pressure polyethylene, ПЭТФ – polyethylene terephthalate

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wolf R., Sparavigna A.C. // Engineering. 2010. V. 2. P. 397-402.
2. Kuvaldina E.V. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2008. V. 44. N 2. P. 127-132.
3. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат. 1994. 399 с.; Berkut V.D., Doroshenko V.M., Kovtun V.V., Kudryavtsev N.N. Non-equilibrium physical and chemical processes in hypersonic aerodynamics. M.: Energoatomizdat. 1994. 399 p. (in Russian).
4. Dickens P.G., Sutcliffe M.B. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 1272-1285.

5. Greaves J.C., Linnet J.W. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1355-1361.
6. Greaves J.C., Linnet J.W. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 1323-1330.
7. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 386-389;  
Brovikova I.N., Galiaskarov E.G. // Khimiya vysokikh energiy. 2003. V. 37. N 5. P. 386-389 (in Russian).
8. Бровикова И.Н. Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газоразрядной плазме. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТИ. 1980. 161 с.;  
Brovikova I.N. Dissociation of inorganic molecules and recombination of atoms in a nonequilibrium gas discharge plasma. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. IKhTI. 1980. 161 p. (in Russian).
9. Rahman M.L., Linnet J.W. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 170-178.
10. Воробьев В.П., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. // Кинетика и катализ. 1989. № 6. С. 1326-1331;  
Vorob'ev V.P., Kovtun V.V., Kudryavtsev N.N. // Kinetika i kataliz. 1989. N 6. P. 1326-1331 (in Russian).
11. Кислюк М.У. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 59-72;  
Kislyuk M.U. // Khimicheskaya fizika. 1989. V. 8. N 1. P. 59-72 (in Russian).
12. Абрамов В.Л., Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 3. С. 87-91;  
Abramov V.L., Brovikova I.N., Galiaskarov E.G. // Fizika i khimiya obrabotki materialov. 1993. N 3. P. 87-91 (in Russian).
13. Бровикова И.Н. // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 2. С. 305-316;  
Brovikova I.N. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2008. V. 46. N 2. P. 305-316 (in Russian).
14. Бровикова И.Н., Абрамов В.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 4. С. 110-112;  
Brovikova I.N., Abramov V.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 4. P. 110-112 (in Russian).
15. Smith W.V. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. N 3. P. 110-125.
16. Melin G.A., Madix R.J. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 2711-2719.
17. Yabloński A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans1. 1977. V. 73. P. 111-120.
18. Галиаскаров Э.Г., Абрамов В.Л. // Электронная обработка материалов. 2001. № 5. С. 71-74;  
Galiaskarov E.G., Abramov V.L. // Elektronnaya obrabotka materialov. 2001. N 5. P. 71-74 (in Russian).
19. Полак Л.С., Словецкий Д.И., Тодесайте Р.Д. // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 2. С. 142-148;  
Polak L.S., Slovetskiy D.I., Todesaiyte R.D. // Khimiya vysokikh energiy. 1975. V. 9. N 2. P. 142-148 (in Russian).
20. Carty G., Magne L., Cernogora G. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. L53-L56.
21. Холодкова Н.В., Холодков И.В., Бровикова И.Н. // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. № 3. С. 473-480;  
Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Brovikova I.N. // High Temperature. 2009. V. 47. N 3. P. 448-451.
22. Бровикова И.Н. // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 6. С. 869-872;  
Brovikova I.N. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2004. V. 42. N 6. P. 869-872 (in Russian).
23. Melin G.A., Madix R. // Trans Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 198-211.
24. Wickramanayaka S., Meikle S., Kobayashi T., Hosokawa N., Hatanaka Y. // J. Vac. Sci. and Technol. A. 1991. V. 9. N 6. P. 2999-3002.
25. Magne L., Coitout H., Cernogora G., Cousset G. // J. Phys. III France. 1993. V. 3. N 9. P. 1871-1889.
26. Greaves J.C., Linnet J.W. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1346-1354.
27. Mozetic M., Gvelbar U. // Intern. Journal of Nanoscience. 2007. V. 6. N 2. P. 121-124.
28. Менагаришвили В.М. Кинетика и механизм взаимодействия активного кислорода с пленками полимеров. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТИ. 1990. 186 с.;  
Menagarishvili V.M. The kinetics and mechanism of interaction of active oxygen with polymer films. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. IKhTI. 1990. 186 p. (in Russian).
29. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г. // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 6. С. 873-878;  
Brovikova I.N., Galiaskarov E.G. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2001. V. 39. N 6. P. 873-878 (in Russian).
30. Drenik A., Vesel A., Mozetic M. Measurements of probability for heterogeneous recombination of hydrogen atoms on surface of fusion relevant materials // 33rd EPS Conf. on Plasma Phys. Rome. 19-23 June 2006. ECA V. 301. P-5.170.
31. Светцов В.И., Рыбкин В.В., Чеснокова Т.А. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 6. С. 526-531;  
Svetsov V.I., Rybkin V.V., Chesnokova T.A. // Khimiya vysokikh energiy. 1988. V. 22. N 6. P. 526-531 (in Russian).
32. Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2011. V. 47. N 2. P. 167-169.
33. Hest M.F.A.M. van, Haartsen J.R., Weert M.H.M. van, Schram D.C., Sanden M.C.M. van de // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. N 4. P. 539-553.
34. Pagnon D., Amorim J., Nahorny J., Touzeau M., Vialle M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V. 28. P. 1856-1868.
35. Kurunzi P.F., Guha J., Donnelly V.M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20989-20998.
36. Guha J., Kurunzi P., Stafford L., Donnelly V.M., Yi-Kang Pu // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 8963-8968.
37. Stafford L., Guha J., Khare R., Mattei S., Boudreault O., Clain B., Donnelly V.M. // Pure Appl. Chem. 2010. V. 82. N 6. P. 1301-1315.
38. Gomez S., Steen P.G., Graham W.G. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 19-21.
39. Александрова С.Н., Гриневич В.И., Чеснокова Т.А. // Журн. прикладной спектроскопии. 1993. Т. 58. № 5-6. С. 473-477;  
Alexandrova S.N., Grinevich V.I., Chesnokova T.A. // Zhurn. prikladnoy spektroskopii. 1993. V. 59. N 5-6. P. 473-477 (in Russian).
40. Александрова С.Н., Гриневич В.И., Чеснокова Т.А. // Сб. тр. Межд. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии "ИТАРС - 95". Иваново. 1995. С. 15-17;  
Alexandrova S.N., Grinevich V.I., Chesnokova T.A. // Proceedings of Int. Symp. Theor. Appl. Plasmachemistry. ISTAPC-95. Ivanovo. 1995. P. 15-17 (in Russian).
41. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P. // Chem. Phys. 2007. V. 340. P. 217-226.
42. Balat-Pichelin M., Passarelli M., Vesel A. // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 123. P. 40-46.
43. Bedra L., Rutigliano M., Balat-Pichelin M., Cacciatore M. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 7208-7216.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 546.650 : 547.77 : 548.3 : 535.375

О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин, В.В. Минин, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАДОЛИНИЯ С ДИАЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ  
3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

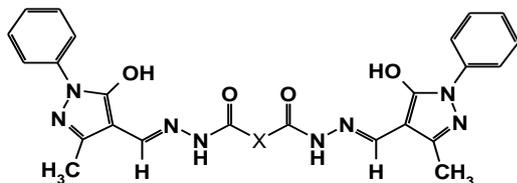
(Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского)  
e-mail: vshul@crimea.edu

*Описаны координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы имеют биядерное строение и содержат катионы гадолиния, связанные тремя бинуклеирующими лигандами. Данные магнетохимического эксперимента показывают наличие слабого антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. В спектрах ЭПР исследуемых комплексов наблюдается интенсивный симметричный синглет с  $g \approx 2,0$  и слабый сигнал запрещенного перехода с  $g \approx 4,0$ .*

**Ключевые слова:** гадолиний, диацилдигидразоны, 4-формилпиразол-5-он, кристаллическая структура, ЭПР, магнетохимия

Координационные соединения лантанидов с 4-ацилпиразол-5-онами и их производными привлекают постоянный интерес в связи с возможностями их использования в качестве рабочих материалов электролюминесцентных и телекоммуникационных устройств, а также новых магнитных материалов. Перспективны комплексы лантанидов в качестве высокоэффективных люминесцентных меток и зондов в медицине и биологии [1-4]. Ранее нами были описаны структура и люминесцентные свойства комплексов самария и неодима на основе диацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот с разной длиной алифатического спейсера [5].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию особенностей строения и магнитных свойств биядерных комплексов гадолиния с диацилдигидразонами дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.



X =  $-(CH_2)_n-$  (n = 1 – 4), NH-, -O-, -S-  $H_4L^{1-4}$ ,  $H_4L^{NH}$ ,  $H_4L^O$ ,  $H_4L^S$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. К раствору 3 ммоль 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [6] в 20 мл этилового спирта добавили 1,5 ммоль гидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 2 ч. К образовавшейся суспензии добавили 10 мл пиридина и 1 ммоль хлорида гадолиния в 15 мл спирта. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе до постоянной массы. Получены мелкокристаллические вещества светло-желтого цвета. Выход комплекса составил 70 - 85 %. По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формуле  $[Gd_2(H_2L)_3] \cdot Solv$ .

$[Gd_2(H_2L^1)_3] \cdot 8H_2O \cdot Me_2SO$  (I). Найдено, %: C 46,28; H 4,52.

Для состава  $C_{77}H_{88}N_{24}O_{28}SGd_2$  вычислено, %: C 45,54; H 4,34.

$[Gd_2(H_2L^2)_3] \cdot 12H_2O \cdot 3Me_2SO$  (II). Найдено, %: C 45,65; H 5,09.

Для состава  $C_{84}H_{114}N_{24}O_{27}S_3Gd_2$  вычислено, %: C 44,64; H 5,05.

$[Gd_2(H_2L^3)_3] \cdot 7H_2O \cdot 4Me_2SO$  (III). Найдено, %: C 45,44; H 5,04.

Для состава  $C_{89}H_{116}N_{24}O_{23}S_4Gd_2$  вычислено, %: С 45,84; Н 4,98.

$[Gd_2(H_2L^4)_3] \cdot 7H_2O \cdot 4Me_2SO$  (IV). Найдено, %: С 45,75; Н 4,69.

Для состава  $C_{92}H_{124}N_{24}O_{24}S_4Gd_2$  вычислено, %: С 46,19; Н 5,18.

$[Gd_2(H_2L^{NH})_3] \cdot 17H_2O$  (V). Найдено, %: С 42,41; Н 5,14.

Для  $C_{78}H_{109}N_{27}O_{29}Gd_2$  вычислено, %: С 42,53; Н 4,94

ИК спектр ( $\bar{\nu}_{\max.}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1642, 1622, 1538, 1500.

$[Gd_2(H_2L^O)_3] \cdot 18H_2O$  (VI). Найдено, %: С 42,17; Н 5,16.

Для  $C_{78}H_{108}N_{24}O_{33}Gd_2$  вычислено, %: С 42,12; Н 4,86.

ИК спектр ( $\bar{\nu}_{\max.}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1642, 1622, 1530, 1502.

$[Gd_2(H_2L^S)_3] \cdot 11H_2O$  (VII). Найдено, %: С 43,54; Н 4,61.

Для  $C_{78}H_{94}N_{24}O_{23}S_3Gd_2$  вычислено, %: С 43,67; Н 4,38.

ИК спектр ( $\bar{\nu}_{\max.}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1628, 1620, 1534, 1500.

Термогравиметрические записаны на Q-дери- вагографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статиче- ской воздушной атмосфере, скорость нагревания  $10^\circ C/мин$ , держатель образца – керамический ти- гель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия.

ИК спектры образцов, спрессованных с КВг, исследовали в диапазоне  $4000-400\text{ см}^{-1}$  на Фу- рье-спектрофотометре *Perkin Elmer Spectrum BX*.

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на ав- томатизированном комплексе для измерения фи- зических свойств с опцией измерения АС и ДС- намагниченности РРМС-9 фирмы «Quantum Design» в Центре коллективного пользования фи- зическими методами исследования ИОНХ РАН. Измерения зависимости намагниченности от тем- пературы проводили при напряженности внешне- го магнитного поля  $H=5000\text{ Э}$  в процессе охлаж- дения (интервал температур 2–300 К). Получен- ные данные исправлены с учетом диамагнетизма лигандов с использованием аддитивной схемы Паскаля [7].

ЭПР-спектры поликристаллических образ- цов получены на радиоспектрометре “ELEXSYS” E-680X в X-диапазоне при  $T = 293\text{ К}$ .

Монокристаллы комплексов выращены перекристаллизацией из смеси диметилсульфо- сид – метанол (1:1 по объему). РСА выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудо- ванном CCD-детектором и источником монохро-

матического излучения ( $MoK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [8]. Структуры расшиф- рованы прямым методом и уточнены в полномат- ричном анизотропном приближении для всех не- водородных атомов. Атомы водорода генерирова- ны геометрически и уточнены в модели “наездни- ка”. Расчеты проведены с использованием про- грамм SHELXL97 [9]. Детали рентгенографиче- ского эксперимента представлены в табл. 1. Пол- ный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структур- ных данных.

Таблица

Кристаллографические данные для комплексов Va и VIa

Table. Crystallographic data for Va and VIa complexes

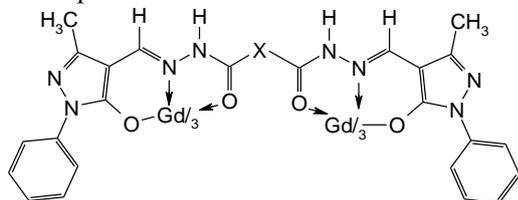
Параметр	Va	VIa
Брутто-формула	$C_{93}H_{129}Gd_2N_{24}O_{30}S_3$	$C_{93}H_{132}Gd_2N_{27}O_{27}S_3$
Размеры кристалла, мм	$0,25 \times 0,22 \times 0,07$	$0,25 \times 0,22 \times 0,07$
$M_r$	2473,88	2470,94
Сингония	ромбоэдрическая	ромбоэдрическая
Пр. гр.	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
$a$ (Å)	17,2731	17,3545
$c$ (Å)	66,569	66,034
$\alpha$ (град)	90	90
$\gamma$ (град)	120	120
$Z$	6	6
$V$ (Å <sup>3</sup> )	17201	17223,5
Температура (К)	173	173
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	1,28	1,28
$d$ (выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,433	1,429
варьирование $\theta$ (град)	2,4–21,8	2,4–24,0
Диапазон изменения индексов	$-18 \leq h \leq 23$ $-23 \leq k \leq 23$ $-90 \leq l \leq 71$	$-23 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 23$ $-84 \leq l \leq 88$
Измерено рефлексов	27565	31401
Число независимых отражений	9415	6646
R	0,068	0,062
$R_w$	0,240	0,217
GOOF	1,001	1,001
$\Delta\rho$ , max., min. ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	2,19; -0,93	1,87; -1,80

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что диацилгидра- зоны, полученные конденсацией гидразидов пре- дельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил- 4-формилпиразол-5-она, являются эффективными бинуклеирующими лигандами. Взаимодействуя с катионами лантанидов, они приводят к образова- нию биядерных комплексов, в которых координа-

ционные полиэдры связаны тремя углеводородными мостиками [5].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие хлорида гадолиния с диацилгидразонами дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она приводит к образованию комплексов аналогичного строения.



**I-VII**

При образовании координационных соединений **I-VII** в ИК спектрах наблюдается смещение в область  $1628 - 1642 \text{ см}^{-1}$  полосы «амид I», которая регистрируется для свободных лигандов при  $1668 \text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от  $1612$  к  $1620 - 1622 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при  $1594 \text{ см}^{-1}$ . При координации данная полоса смещается в область  $1530 - 1538 \text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания NNN исследуемых ацилгидразонов проявляются при  $1494 - 1500 \text{ см}^{-1}$  и при комплексообразовании практически не смещаются, что указывает на сохранение амидной формы гидразонного фрагмента.

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплексов **I-VII** происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при  $100 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ . В области  $150 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$  на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до  $300 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при  $400 - 440 \text{ }^\circ\text{C}$  и заканчивается при температуре  $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией соединений **V** и **VI** из смеси ДМСО – метанол. При этом сольватный состав комплекса меняется, но лигандный состав остается неизменным.

Установлено, что комплексы  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**Va**) и

$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**VIa**) имеют биядерное строение и содержат катионы гадолиния, расположенные на оси симметрии третьего порядка на расстоянии  $8,181 \text{ \AA}$  и  $8,217 \text{ \AA}$  друг от друга соответственно. Общий вид молекул, нумерация атомов и длины наиболее важных связей комплекса **I** представлены на рис. 1. Молекулы диметилсульфоксида, метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

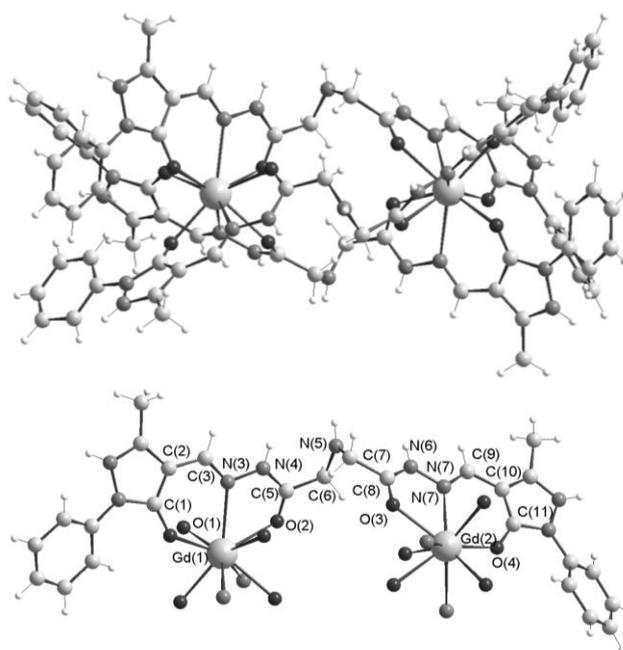


Рис. 1. Общий вид комплекса  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{LN})_3]$  и фрагмент молекулярной структуры с нумерацией атомов. Длины связей, образованных с участием катионов гадолиния ( $\text{\AA}$ ): Gd(1)-O(1) 2,344(4); Gd(1)-O(2) 2,497(5); Gd(1)-N(3) 2,615(6); Gd(2)-O(4) 2,320(5); Gd(2)-O(3) 2,455(6); Gd(2)-N(7) 2,603(7)

Fig. 1. The complex  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{LN})_3]$  view and part of molecule structure and atoms numbers. Bond length at gadolinium cations ( $\text{\AA}$ ): Gd(1)-O(1) -2.344(4); Gd(1)-O(2) -2.497(5); Gd(1)-N(3) -2.615(6); Gd(2)-O(4) -2.320(5); Gd(2)-O(3) -2.455(6); Gd(2)-N(7) -2.603(7)

Координационные полиэдры имеют геометрию трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями. Катионы гадолиния в комплексе **Va** структурно неэквивалентны за счет заметно различающихся длин связей с донорными атомами. Так, длины связей енольных атомов кислорода с атомами Gd(1) и Gd(2) заметно отличаются друг от друга ( $2,344(4)$  и  $2,320(5) \text{ \AA}$  соответственно) и связей с атомами кислорода гидразонного фрагмента ( $2,497(5)$  и  $2,455(6) \text{ \AA}$  соответственно). Связи катионов гадолиния с атомами азота имеют большую длину и практически не различаются в пределах ошибки эксперимента ( $2,615(6)$

и 2,607(3) Å для Gd(1) и Gd(2) соответственно). Заметные различия наблюдаются для длин связей внутри хелатофорных группировок координационных полиэдров, например, O(1)-C(1) 1,281(9) и O(4)-C(11) 1,252(9) Å, C(1)-C(2) 1,401(11) и C(10)-C(11) 1,398(12) Å, C(2)-C(4) 1,437(10) и C(9)-C(10) 1,440(12) Å. Различаются также связи O(2)-C(5) 1,211(10) и O(3)-C(8) 1,219(11) Å. В то же время связи азот-азот практически одинаковы (N(1)-N(2) 1,381(9) и N(6)-N(7) 1,403(10) Å).

В комплексе **VIa** катионы гадолиния структурно эквивалентны, хотя несколько отличаются длинами связей в пределах координационного полиэдра – Gd(1)-O(1) 2,359(5), Gd(2)-O(4) 2,307(5) Å и Gd(1)-O(2) 2,471(5), Gd(2)-O(3) 2,448(5) Å. Незначительно отличаются также длины связей гадолиний-азот (2,583(7) и 2,629(6) Å для Gd(1) и Gd(2) соответственно). Различия в длинах связей в пределах хелатофорной группировки лиганда лежат в пределах ошибки эксперимента, исключая связи пиразольного и формильного атомов углерода (C(2)-C(4) 1,446(10) и C(9)-C(10) 1,404(10) Å) и связи азот-азот (N(3)-N(4) 1,408(7) и N(6)-N(7) 1,375(8) Å). Длины связей и валентные углы остальной части органического лиганда близки к обычным величинам [10].

Плоскости пяти- и шестичленных хелатных циклов слегка повернуты друг относительно друга, причем углы поворота для разных координационных полиэдров незначительно отличаются и варьируют в диапазоне от 4,6 до 8,3°. Плоскости фенильных заместителей повернуты относительно плоскости пятичленного хелатного цикла на 23,1 – 36,7°.

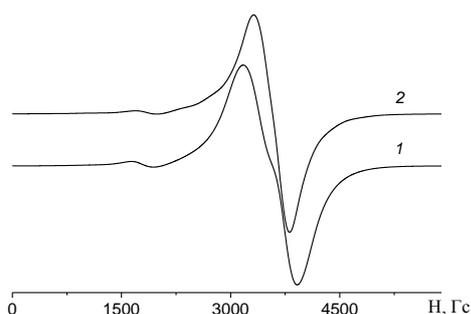


Рис. 2. Спектры ЭПР поликристаллических образцов соединений I(1) и IV(2) при комнатной температуре  
Fig. 2. ESR spectra of I(1) and IV(2) solid samples at ambient temperature

Все исследованные димеры дают идентичные спектры ЭПР в виде интенсивного симметричного синглета с  $g \approx 2,0$  и слабого синглета в приблизительно «половинном» поле (рис. 2). По аналогии с димерными комплексами меди (II),

этот переход можно отнести к «запрещенному» переходу, характерному для обменно-связанных димеров. Однако следует отметить, что появление этого перехода может быть связано со специфической электронной структурой высокоспиновых ионов [11].

Наблюдаемые спектры удовлетворительно моделируются спиновым гамильтонианом с тонким взаимодействием, имеющим ромбическую симметрию:

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

где  $S$  – полный спин комплекса,  $S = 7/2$ ;  $S_x, S_y, S_z$  – проекции полного спина на оси  $x, y, z$  соответственно;  $D, E$  – компоненты тензора тонкого взаимодействия,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля. Спин-гамильтониан был диагонализирован с помощью метода Белфорда [12] с параметрами  $D = 0,0187 \text{ см}^{-1}$ ,  $E = 0,004 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 1,993$ .

Температурная зависимость  $\chi_M T$  и  $\chi_M^{-1}$  для комплекса I представлена на рис. 3. Величина эффективного магнитного момента при комнатной температуре составляет 11,26 М.Б., медленно увеличивается до 11,39 М.Б. при понижении температуры до 25 К и падает до 10,55 М.Б. при 2 К.

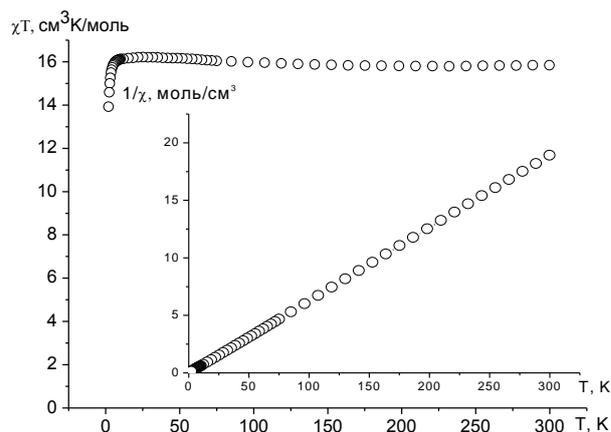


Рис. 3. Температурная зависимость  $\chi_M T$  и  $\chi_M^{-1}$  для комплекса I  
Fig. 3. Plot  $\chi_M T$  and  $\chi_M^{-1}$  vs T for I complex

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами  $C = 15,81 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\theta = 0,44 \text{ К}$ . Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведено в рамках модели изотропного обмена ( $\hat{H} = -J S_{Gd1} S_{Gd2}$ ) с использованием уравнения (2).

$$\chi_M = \left( \frac{2N\theta^2 g^2}{kT} \right) x \left( e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x} \right) / \left( 1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x} \right), \quad (2)$$

где  $x = J/kT$ , остальные параметры имеют обычные значения [13].

При фиксированном значении  $g=2,0$  наилучшее приближение достигается при величине параметра обменного взаимодействия  $J = -0,022(1)$  см<sup>-1</sup>. Использование фиксированного значения  $g$ -фактора 1,993, рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину  $J$ , равную  $-0,020(1)$  см<sup>-1</sup>. Оба результата указывают на реализацию очень слабого антиферромагнитного взаимодействия между катионами гадолиния, а полученные значения обменного параметра попадают внутрь диапазона от  $-0,04$  до  $-0,11$  см<sup>-1</sup>, характерного для димерных комплексов гадолиния [14]. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению абсолютного значения величины обменного параметра от  $-0,022(1)$  при  $n=1$  до  $-0,031(1)$  при  $n=4$ . Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к уменьшению величины  $J$  до  $-0,078(2)$ .

#### ВЫВОДЫ

Ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она являются удобными бинуклеирующими лигандами, позволяющими проводить целенаправленный синтез биядерных комплексов гадолиния.

В биядерных комплексах гадолиния с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, интенсивность которых слабо зависит от длины углеводородного спейсера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2909-2945.
2. Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Sanchez A., Sordo J., Touceda A. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 1561-1589.
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарева М.Н. // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 12. С. 1193-1215; Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkareva M.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. N 12. P. 1089-1110.
4. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // *Журн. неорганической химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 80-96; Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 51. N 1. P. 73-89.
5. Shulgin V.F., Bekirova Z.Z., Konnik O.V. Lanthanides complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acylhydrazones // *Abstracts of International Conference "Functional Materials" ICFM' 2013, Simferopol: DIYPY.* 2013. P. 364.
6. Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А. // *Журн. орган. химии.* 1964. Т. 34. № 9. С. 3005-3012; Kvitko I.Ya., Poray-Koshiz B.A. // *Zhurn. Org. Khimii.* 1964. V. 34. N 9. P. 3005-3012 (in Russian).
7. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. С-Пб.: Наука. 1994. 272 с.; Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T. *Modern magnetochemistry.* St-P.: Nauka. 1994. 272 p. (in Russian).
8. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software. Version 5.0. Bruker AXS Inc., Madison(WI). 1997.
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2008. V. A64. P. 112-122.
10. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1987. N 12. P. S1-S19.
11. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука. 1993. 399 с.; Rakitin Yu.V., Larin G.M., Minin V.V. *Interpretation of ESR Spectra of Coordination Compounds.* M.: Nauka. 1993. 399 p. (in Russian).
12. Belford G., Belford R.L., Burkhaven J.F. // *J. Magn. Res.* 1973. V. 251. P. 2749-2752.
13. Panagiotopoulos A., Zafiroopoulos T.F., Perlepes S.P., Bakalbassis E., Masson-Ramade I., Kahn O., Terzis A., Raptopoulou C.P. // *Inorg. Chem.* 1995. 34. P. 4918 - 4920.
14. Wörl S., Fritsky I.O., Hellwinkel D., Pritzkow H., Krämer R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 759 - 765.

Кафедра общей и физической химии

А.Е. Киселев, Л.С. Кудин, А.П. Ильин

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . I. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ $K_2O-Fe_2O_3$

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: kudin@isuct.ru

*Охарактеризованы процессы, протекающие при вакуумном отжиге механоактивированной смеси  $K_2CO_3$  и  $Fe_2O_3$ . Обнаружено изменение состава пара в процессе восстановления двойного оксида  $K_2O - Fe_2O_3$  и сформулирована гипотеза о контролируемой оксидом калия структурной перестройке кристаллической решетки катализатора.*

**Ключевые слова:** механоактивация, каталитическая система  $K_2CO_3 - Fe_2O_3$ , масс-спектр, состав пара, высокотемпературная масс-спектрометрия, термовакуумный отжиг

### ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы шпинельного типа на основе оксида железа (III), ввиду их низкой стоимости, находят широкое применение в химической технологии, в частности, в крупнотоннажных производствах основных продуктов органического и неорганического синтеза [1,2]. Поиск и разработка новых эффективных каталитических систем является приоритетным направлением современной химической технологии. В последнее время в производство катализаторов интенсивно внедряется механохимическая активация (МХА) [3], но при этом ее влияние на термическую стабильность и термодинамические характеристики контактов не изучено. Поэтому авторами двух статей, представленных ниже, впервые предпринята попытка прояснить эти вопросы на примере каталитической системы оксидов  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ .

Принципиальной новизной работы является: 1) привлечение метода высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) для качественного и количественного анализа состава пара и определения энтальпий сублимации основных компонентов пара; 2) установление, на основе результатов ВТМС и исследования каталитической активности, корреляции между термодинамическими характеристиками процесса сублимации промотора  $K_2O$  и каталитическими свойствами восстановленной структуры катализатора.

В первой статье основное внимание уделяется описанию высокотемпературных процессов, протекающих при вакуумном отжиге механоактивированной смеси  $K_2CO_3$  и  $Fe_2O_3$ . Во второй статье приводятся результаты термодинамического исследования сублимации синтезированных прекурсоров контакта на основе шпинели.

*I. Состав пара чистых компонентов системы оксидов  $K_2O - Fe_2O_3$*

*I.1. Система  $K_2O_{(ТВ)}$  – пар.* Согласно данным авторов [4,5], в паре над  $K_2O_{(ТВ)}$  присутствуют атомы К, молекулы  $O_2$  и оксиды калия вида  $K_2O$ ,  $K_2O_2$ , КО. Наибольшим парциальным давлением, как видно из таблицы, обладают молекулы  $K_2O$ . Авторы [4, 5] отмечают, что в исследованном температурном интервале масс-спектры с течением времени не изменялись.

*Таблица*

**Состав пара и парциальные давления компонентов над  $K_2O_{(ТВ)}$  [4]**

**Table. Vapor composition and components partial pressure over "potassium - oxygen" system [4]**

$T=1060\text{ K}$	$p_{\text{общ}}$	$p(O_2)$	$p(K)$	$p(K_2O)$	$p(K_2O_2)$	$p(KO)$
$p, \text{ Па}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Состав, %	100	3,4	27,1	63,3	$8,0 \cdot 10^{-4}$	6,2

*I.2. Система  $Fe_2O_3_{(ТВ)}$  – пар.* Испарение гематита [4-6] в интервале температур 910–990 К сопровождается выделением в газовую фазу только молекулярного кислорода, причем при постоянной температуре количество выделяющегося  $O_2$  со временем уменьшается, что соответствует образованию магнетита в пределах области гомогенности гематит-магнетитового раствора [7]. Максимальное количество магнетита, соответствующее условию гомогенности, составляет ~14 масс.% [8]. При дальнейшем нагревании в области 1030–1200 К в газовую фазу вновь начинает переходить молекулярный кислород [4, 6], но уже из образованного гематит-магнетитового твердого раствора. Конечным продуктом восстановления гематита является  $Fe_3O_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. *Механохимический синтез.* Образцы, подобные калий-железооксидным катализаторам, синтезировались из смесей карбоната калия и оксида железа (III) ("ч.д.а.") в соотношениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=6,3,1$  мольных долей. Данные соотношения выбраны в связи с интересом процессов испарения данных систем с технологической точки зрения. МХА проводилась в течение 30 мин в ролико-кольцевой вибротельнице лабораторного назначения VM-4 (ЧССР). Масса мелющих тел (материал – железо) составляла: 1194 г (кольцо) и 100 г (цилиндр); масса измельчаемого материала – 100 г. Далее проводилась термообработка (ТО) в керамических капсулах в течение 6 часов при температурах 500, 700 и 900°C. Продолжительность МХА и ТО выбраны в соответствии с методиками синтеза, изложенными в [9,10]. Авторами этих работ подобраны условия для наиболее полной ферритизации  $\text{K}_2\text{O}$  в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , достигающей при 900°C, по оценке авторов, 70 – 85 %. Полученные по этой технологии ферриты изучены в работах [11-19].

2. *Высокотемпературная масс-спектрометрия*

*Аппаратура.* Работа проводилась на установке, созданной на базе серийного магнитного масс-спектрометра секторного типа МИ-1201 ( $\angle 90^\circ$ , радиус кривизны 200 мм), переоборудованного для высокотемпературных исследований. Источник ионов оригинальной конструкции [20] позволяет работать в режимах ионизации электронами (ИЭ) и термической эмиссии (ТЭ) и исследовать нейтральные и заряженные компоненты пара. В режиме ИЭ масс-спектры измерялись при энергии ионизирующих электронов  $E_e = 50$  эВ и токе эмиссии с катода  $I_e = 1$  мА. Для отделения полезного сигнала от фона остаточных газов использовалась подвижная заслонка, расположенная между ячейкой и ионизационной камерой. Регистрация ионных токов осуществлялась вторичным электронным умножителем и цифровым пикоамперметром Keithley 6485. Чувствительность схемы регистрации ионных токов в режиме измерения по постоянному току составляла  $10^{-17}$  А. Молибденовая эффузионная ячейка нагревалась печью сопротивления до требуемой температуры, измеряемой калиброванной (ГОСТ 8.585-2001, тип А-1) вольфрам-рениевой термопарой. Показания термопары корректировались введением поправки, определенной в точках плавления реперных веществ (NaBr и Ag). Константы чувствительности прибора определялись в отдельном эксперименте по испарению металлического серебра. Программный модуль [21] позволял в процессе

измерения автоматически записывать ионный ток, температуру ячейки и энергию ионизирующих электронов.

*Методические аспекты.* Метод ВТМС является одним из самых эффективных современных методов физико-химического анализа вещества [22]. Он представляет собой сочетание интегрального метода определения давления пара (эффузионный метод Кнудсена) с масс-спектрометрическим методом анализа продуктов испарения и позволяет проводить качественный и количественный анализ состава пара и следить за его динамикой с изменением температуры и времени и, таким образом, определять термодинамические и кинетические параметры протекающих процессов. Поскольку состав пара зависит не только от температуры, но и от состава твердой фазы, то в изотермических экспериментах по изменению состава пара можно следить и за изменением состава твердой фазы и определять активности независимых компонентов многокомпонентной системы.

Основное уравнение эффузионного метода Кнудсена, связывающего количество испарившегося вещества  $\nu$  (моль) с равновесным давлением пара  $p$  внутри ячейки, имеет вид

$$p = \frac{\nu}{s_{\text{эф}} t} \sqrt{2\pi MRT}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – число молей,  $s_{\text{эф}}$  – площадь эффузионного отверстия,  $t$  – время,  $M$  – молярная масса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

В масс-спектрометрии расчет парциальных давлений ( $p_j$ ) составляющих пара проводится по стандартной методике с ионизацией продуктов испарения электронами на основе соотношения

$$p_j = \frac{kT}{\sigma_j} \sum_{i=1}^j \frac{I_{ij}}{a_i \gamma_i} = \frac{k}{\sigma_j} IT, \quad (2)$$

где  $\sigma_j$  — полное сечение ионизации молекулы  $j$ ,

$I = \sum_{i=1}^j \frac{I_{ij}}{a_i \gamma_i}$  – суммарный ионный ток всех сортов  $i$ -х

ионов из  $j$ -молекулы,  $a_i$  – природная распространенность  $i$ -го изотопа,  $\gamma_i$  – коэффициент ионно-электронной конверсии  $i$ -го иона (обычно принимают  $\gamma \sim M^{-1/2}$  [23]). Сечение ионизации молекулы ( $\sigma^{\text{мол}}$ ) рассчитываются по правилу аддитивности на основе сечений ионизации атомов ( $\sigma^{\text{ат}}$ ) [24]. В данной работе, в соответствии с рекомендацией авторов справочника [25], принималось:  $\sigma^{\text{мол}} = 0,75 \sum \sigma_i^{\text{ат}}$ .  $k$  – константа чувствительности прибора (определяется по методике внутреннего стандарта или методом полного изотермического испарения).

Температурные зависимости парциальных давлений компонентов пара позволяют проводить

расчеты по уравнению Вант-Гоффа («расчет по II закону термодинамики»)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_s H^\circ(T)}{RT^2} \quad (3)$$

и определять энтальпии сублимации  $\Delta_s H^\circ(T)$  при температуре эксперимента. Пересчет к стандартной температуре (298,15 К) производится с помощью функций энтальпии по соотношению

$$\Delta_s H^\circ(298,15) = \Delta_s H^\circ(T) - \Delta_s [H^\circ(T) - H^\circ(298,15)] \quad (4)$$

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех синтезированных образцов проведено масс-спектрометрическое исследование процесса сублимации в интервале температур 600 – 1200 К, в ходе которого измерялись временные и температурные зависимости ионных токов.

Начиная с температуры ~600 К, в масс-спектре ионизации электронами регистрировались слабо перекрывающиеся заслонкой ионы  $O_2^+$  и  $O^+$ , являющиеся продуктами прямой и диссоциативной ионизации молекулы  $O_2$ . В интервале 600 – 700 К выделение молекулярного кислорода обусловлено десорбцией слабо связанного  $O_2$  с внешней и внутренней поверхностью межблочных границ микрокристаллов образцов ферритов. Интенсивность ионных токов со временем монотонно уменьшалась до приборного фона.

В интервале температур 720 – 840 К наблюдалось интенсивное выделение  $CO_2$ . Отметим, что количество выделяющегося  $CO_2$  зависело от температуры отжига  $T$  на стадии синтеза, уменьшаясь с увеличением  $T$ . При постоянной температуре ячейки ионный ток  $CO_2^+$  монотонно уменьшался в течение 1÷1,5 часов до уровня фона. Это свидетельствует о том, что в ячейке протекает процесс ферритообразования, который не был завершен на стадии синтеза. По всей видимости, более глубокой ферритизации способствует низкое давление  $CO_2$  над твердой фазой. Исчезновение в масс-спектре иона  $CO_2^+$  указывает на то, что степень ферритизации достигает практически 100%.

Начиная с температуры ~890 К, в масс-спектре регистрировался ион  $K^+$ . Анализ формы кривой эффективности ионизации (КЭИ) и энергии появления иона  $K^+$  [26], показал, что до начала восстановления  $Fe_2O_3$  в гетерогенной области (1030 – 1200 К) [6] ион  $K^+$  образуется в результате диссоциативной ионизации молекулы  $K_2O$  [27]. При этом молекулярный ион  $K_2O^+$  из-за его низкой интенсивности, как следствие высокой степени диссоциативной ионизации, в изученном интервале температур (890 – 1030 К) обнаружен не был. Отметим, что состав пара в рассматриваемом случае отличается от состава пара над чистым  $K_2O$

(см. раздел I.1.). По-видимому, это связано с формированием характерной кристаллической решетки для орто- и/или гекса-феррита калия, препятствующей образованию  $KO$  и  $K_2O_2$  в поверхностном слое, в отличие от чистого  $K_2O$  [28].

В интервале температур 910 – 990 К в масс-спектре регистрировались ионы  $O_2^+$  и  $O^+$ , свидетельствующие о появлении кислорода, как следствие восстановления гематита. Период гомогенного восстановления образцов оксида железа, допированных оксидом калия, при массе навесок порядка 0,5 г, по нашим данным, не превышал 30 мин, в то время как для чистого гематита длительность этого процесса при массе навески 5 мг составляла около 1,5 ч [4], т.е. скорости восстановления допированного и чистого гематита отличаются, как минимум, на три порядка. Поскольку температурные границы гомогенного и гетерогенного восстановления  $Fe_2O_3$  совпадают, мы приходим к выводу, что в рассматриваемом случае магнетит также образует гомогенную систему [4, 6]. В указанном интервале температур состав паровой фазы представлен только оксидом калия, несмотря на то, что в конденсированной фазе происходит образование магнетита в составе твердого раствора. Этот факт служит указанием того, что молекулы  $K_2O$  сублимируют непосредственно из окружения гематита.

В диапазоне температур 1030 – 1200 К вновь в масс-спектре появляются продукты ионизации  $O_2$ , что мы также связываем с восстановлением остатка  $Fe_2O_3$  в гетерогенной области с образованием фазы  $K_2O \cdot mFe_2O_3 \cdot Fe_3O_4$  ( $m$  – количество невосстановленного гематита при формировании остаточного соотношения  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  (определение значения  $m$  является предметом дальнейших исследований). Согласно [4, 6], при  $T=1150$  К восстановление в гетерогенной области при навеске в 5 мг длится 11–12 ч, тогда как длительность этого же процесса для образцов, промотированных  $K_2O$ , массой 0,5 г при той же температуре в нашем случае составляла около 2 ч, т.е. скорости гетерогенного восстановления допированного и чистого гематита отличаются приблизительно в 500 раз.

На стадии гетерогенного восстановления на КЭИ иона  $K^+$  появлялся низкоэнергетический хвост (1030 – 1050 К) с пороговой энергией вблизи 4,5 эВ, свидетельствующий об образовании его в процессе прямой ионизации атомов  $K$  [27]. В этот период (начиная с температуры ~1050 К) состав паровой фазы заметно изменялся: появлялся и впоследствии доминировал процесс сублимации атомарного  $K$  с полным прекращением сублимации в форме  $K_2O$ . Динамика этого изменения контролировалась съемкой КЭИ ( $T = 1100$  К), форма

которых непосредственно характеризует происходящий процесс. Расшифровка КЭИ по методике, изложенной в [27], позволила получить временные зависимости вкладов в измеряемый ионный ток  $K^+$  от диссоциативной ионизации молекул  $K_2O$  и прямой ионизации атомов  $K$  и по уравнению (2) рассчитать парциальные давления  $K_2O$  и  $K$ . В соответствии с изложенным, мы полагаем, что процесс восстановления и изменения состава пара тесно связаны между собой. На основании функций  $p_K = f(t)$  ( $T = \text{const}$ ) построены кинетические кривые восстановления  $Fe_2O_3$ , которые имеют сигмоидную форму, характерную для гетерогенных реакций [29] (результаты кинетических исследований будут изложены в следующих публикациях).

Для интерпретации явления изменения состава пара была выдвинута гипотеза о структурной перестройке решетки контакта при его активационной разработке, регулируемой структурным промотором. В результате такой перестройки радикально изменяется взаимодействие оксида калия с основой контакта: с гематитом  $K_2O$  образует ряд химических соединений (ферритов  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ ), а с магнетитом – систему  $Fe_3O_4 - K_2O \cdot mFe_2O_3$ . Предполагается, что регулирование конечного соотношения  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  связано непосредственно с содержанием  $K_2O$  [30]: локализованный в окружении атомов щелочных металлов ион  $Fe^{3+}$  труднее подвергается восстановлению и при достижении остаточного соотношения  $Fe_2O_3:K_2O = m:1$ , оксид калия начинает препятствовать дальнейшему восстановлению. С другой стороны, атом щелочного металла в окружении  $Fe_2O_3$  вызывает электростатическое напряжение и создает высокоионизированную область в ковалентном оксиде железа [31,32], что приводит к ускорению восстановления [33]. Влияние электронного облака атома щелочного металла на прочность связей  $Fe - O$  вокруг окислительно-восстановительной пары  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  приводит к интенсификации электронных переходов в элементарном каталитическом акте, и, как следствие, к увеличению каталитической активности.

Таким образом, выдвинутая гипотеза нам представляется весьма перспективной для понимания механизма формирования активных центров катализатора и выяснения механизма воздействия промотора на каталитическую активность. Решение этих вопросов открывает нам, по существу, путь к целенаправленному синтезу эффективных контактов с заданными свойствами. Естественно поэтому, что для тщательной проверки выдвинутой гипотезы требуется проведение дополнительных исследований.

## ВЫВОДЫ

Описаны процессы, протекающие при вакуумном отжиге механоактивированной смеси  $K_2CO_3$  и  $Fe_2O_3$ .

Обнаружено изменение состава пара в процессе восстановления двойного оксида  $K_2O - Fe_2O$  и сформулирована гипотеза о контролируемой оксидом калия структурной перестройке кристаллической структуры катализатора. Выдвинутая гипотеза способствует более глубокому пониманию механизма формирования активных центров и механизма влияния промотора на каталитическую активность катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгантен М.Г. Общая химическая технология: уч. для техн. вузов. 2-е изд. испр. и доп. М.: Высшая школа. 1990. 520 с.;
2. Кутепов А.М., Бондарев Т.И., Беренгантен М.Г. General chemical technology. Textbook for Tech. Universities. 2nd ed., Rev. and add. М.: Vyssh. Shkola. 1990. 520 p. (in Russian).
3. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. 1998. 334 с.;
4. Широков Ю.Г. Theoretical Foundations of Technology of Inorganic Substances: tutorial. Иваново: ISUCT. 1998. 334 p. (in Russian).
5. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Иваново: ИГХТУ. 2005. 350 с.;
6. Широков Ю.Г. Mechanochemistry in technology of catalysts. Иваново: ISUCT. 2005. 350 p. (in Russian).
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 480 с.;
8. Kazenass E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of evaporation of oxides. М.: Publishing House LCI. 2008. 480 p. (in Russian).
9. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. М.: Наука. 1976. 342 с.;
10. Kazenass E.K., Chizhikov D.M. The pressure and composition of the vapor over the oxides of chemical elements. М.: Nauka. 1976. 342 p. (in Russian).
11. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 3. С. 55-61.;
12. Chizhikov D.M., Tsvetkov Yu.V., Kazenass E.K. // Izv. AN USSR Metallurgy. 1971. N 3. P. 55-61. (in Russian).
13. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 6. С. 1577.;
14. Chizhikov D.M., Tsvetkov Yu.V., Kazenass E.K. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1972. V. 46. N 6. P. 1577 (in Russian).
15. Третьяков Д.Ю., Граник В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические основы термообработки ферритов. Изд-во МГУ. 1973. 203 с.;
16. Tretyakov D.Yu., Granik V.A., Oleynikov N.N. Physical-chemical basis of the heat treatment of ferrites. М.: Moscow State University Press. 1973. 203 p. (in Russian).
17. Судзиловская Т.Н., Степанов Е.Г., Котельников Г.Р., Струнникова Л.В. Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль. 1985. С. 85 – 91.;
18. Sudzilovskaya T.N., Stepanov E.G., Kotelnikov G.R., Strunnikova L.V. General organic synthesis and petrochemistry. Yaroslavl. 1985. P. 85 – 91 (in Russian).
19. Плясова Л.М., Андрушкевич М.М., Котельников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 750 – 757.;

- Plyasova L.M., Andrushkevich M.M., Kotelnikov G.R.** // *Kinetika i Kataliz.* 1976. V. 17. N 3. P. 750 - 757. (in Russian).
11. **Нипан Г.Д.** Электрохимическое и термодинамическое исследование полиферрита калия со структурой бета-глинозема. М.: МГУ. 1977 г.;  
**Nipan G.D.** Electrochemical and thermodynamic study of potassium polyferrite of beta-alumina structure. M.: Moscow State University. 1977. (in Russian).
  12. **Scholder R., Mansmann M.** // *Zeits. für anorg. und allgem. Chem.* 1963. Bd. 321. P. 246–261.
  13. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Смирнова Е.А., Струнникова Л.В.** // *Вопросы кинетики и катализа.* 1986. С. 110 – 114;  
**Dvoretzkiy N.V., Stepanov E.G., Smirnova, E.A., Strunnikova L.V.** // *МшзкшынProblems of Kinetics and Catalysis.* 1986. P. 110 - 114. (in Russian).
  14. **Новосадова Е.Б., Белоусов А.Г., Пашкова Е.В.** // *Укр. Хим. журнал.* 1986. Т. 52. № 7. С. 704 – 708;  
**Novosadova E.B., Belousov A.G., Pashkov E.V.** // *Ukr. Khim. Zhurn.* 1986. V. 52. N 7. P. 704 - 708. (in Russian).
  15. **Rooymans C.J.M., Langereis C., Schulkes J.A.** // *Solid State Commun.* 1965. V. 4. P. 85-87.
  16. **Громов О.Г., Кузьмин А.П., Кунина Г.Б.** // *ЖПХ.* 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 237-241;  
**Gromov O.G., Kuzmin A.P., Kunina G.B.** // *Zhurn. Prikl. Khimii.* 2000. T. 73. N 2. P. 237 – 241 (in Russian).
  17. **Takahashi T., Kuwabara K., Kase J.** // *Denki Kagaku.* 1975. V. 43. P. 273-277.
  18. **Takahashi T., Kuwabara K.** // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. N 1. P. 27-34.
  19. **Takahashi T., Kuwabara K., Kase J.** // *Nippon Kagaku Kaissi.* 1975. № 8. P. 1305-1310.
  20. **Pogrebnoi A.M., Kudin L.S, Kuznetsov A.Y., Butman M.F.** // *Rapid Communications in Mass Spectrometry,* 11 (1997) 1536-1546.
  21. **Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73-77;  
**Dunaev A.M., Kryuchkov A.S., Kudin L.S., Butman M.F.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. Iss. 8. P. 73-77 (in Russian).
  22. **Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.** *Масс-спектральные термодинамические исследования.* М.: Изд-во МГУ. 1985. 208 с.;  
**Sidorov L.N., Korobov M.V., Zhuravleva L.V.** *Mass spectral thermodynamic study.* M.: Moscow State University Press. 1985. 208 p. (in Russian)
  23. **Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.** // *Pure Appl. Chem.* 2005. V. 77. N 4. P. 683.
  24. **Mann J.B.** *Recent Developments in Mass Spectrometry.* / Ed. K. Ogata, T. Haykawa. University of Tokyo Press. 1970. P. 814 – 819.
  25. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное изд. / Под ред. Глушко В.П. в 4 т. 3-е изд. перераб. и расшир. М.: Наука. 1978–1984;*  
*Thermodynamic properties of individual substances: Handbook. Ed. Glushko V.P. M.: Nauka. 1978-1984. (in Russian).*
  26. **Кудин Л.С.** *Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I-III группы и термодинамические характеристики газообразных положительных и отрицательных ионов.* Дис.... д.х.н. Иваново. ИГХТА. 1994. 547 с.  
**Kudin L.S.** *Thermal emission of ions of inorganic metal of compounds I-III group and thermodynamic properties of gaseous positive and negative ions.* Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo, ISACT.1994 547 p. (in Russian).
  27. **Киселев А.Е.** *Исследование состава паровой фазы над полиферритами калия методом высокотемпературной масс-спектрометрии.* Магистер. дисс. ИГХТУ. Иваново. 2012. 114 с.;  
**Kiselev A.E.** *Study of the composition of the vapor phase over poly ferrite potassium by the high temperature mass spectrometry method.* Master's thesis. ISUCT. Ivanovo. 2012. 114 p. (in Russian).
  28. **Vyker H.J., Eliezer I., Howald R.C., Ehlert. T.C.** // *High Temperature Science.* 1979. V. 11. P. 153 – 170.
  29. **Дельмон Б.** *Кинетика гетерогенных реакций.* Пер. с франц. / Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир. 1972. 554 с.;  
**Delmon B.** *Kinetics of heterogeneous reactions.* М.:Mir. 1972. 554 p. (in Russian).
  30. **Дворецкий Н.В.** *Физико-химические основы синтеза и модифицирования каталитически активных ферритных систем.* Дисс. ... д.х.н. ЯГТУ. Ярославль. 2011 г., 222 с.  
**Dvoretzkiy N.V.** *Physico-chemical basis of the synthesis and modification of the catalytic active ferrite systems.* Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Yaroslavl State Technical University. Yaroslavl. 2011. 222 p. (in Russian).
  31. **Lee E.H.** // *Catalysis Reviews.* 1973. V. 8. N 2. P. 285 – 305.
  32. **Vijh A.K.** // *J.Chim.Phys., Phys. Chim.Biolog.* 1975. V. 72. N 1. P. 5 – 8.
  33. **Степанов Е.Г.** *Дезинтеграторная технология в производстве свежих и переработке дезактивированных катализаторов нефтехимических процессов.* Дис. ... д.т.н. ЯГТУ. Ярославль. 2005. 249 с.;  
**Stepanov E.G.** *Disintegrator technology in a production of fresh and processing of deactivated catalysts of petrochemical processes.* Dissertation for doctor degree on technical sciences. Yaroslavl State Technical University. Yaroslavl. 2005. 249 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра физики,  
кафедра технологии неорганических веществ

А.А. Кяров, И.И. Хочуев, Р.М. Эльмесова, Р.С. Мирзоев, М.Х. Лигидов

РАСТВОРИМОСТЬ МОЛИБДАТА ЦЕЗИЯ И СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ  
В СИСТЕМЕ  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  ПРИ 25 °С

(Кабардино-Балкарский государственный университет)

e-mail: kyarov.aslan@mail.ru

*Изучена растворимость в системе  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  при 25 °С. Показано, что в данной системе не происходит образования новых соединений, но присутствие этилового спирта приводит к резкому понижению растворимости молибдата цезия в воде и расслаиванию растворов в широком концентрационном интервале на две жидкие фазы. На бинадальной кривой отмечается критическая точка (К), где составы двух сопряженных жидких фаз ( $L_1$  и  $L_2$ ) становятся одинаковыми по составу и физико-химическим свойствам, т.е. в этой точке существует одна жидкая фаза состава (мас. %): 15,42  $Cs_2MoO_4$ ; 25,30  $C_2H_5OH$  и 59,28  $H_2O$ . Сопряженные насыщенные жидкие фазы, находящиеся в невариантном равновесии с твердой фазой  $Cs_2MoO_4$  и паром, имеют состав (мас. %):  $L_{E1}$ – 79,72  $Cs_2MoO_4$ ; 1,61  $C_2H_5OH$  и 19,21  $H_2O$ ;  $L_{E2}$ – 0,0215  $Cs_2MoO_4$ ; 96,43  $C_2H_5OH$  и 3,56  $H_2O$ . Определены плотность, показатель преломления, динамическая вязкость, рассчитаны изотермы мольного объема, кинематической вязкости, ионной силы растворов, а также мольного объема суммы неводных компонентов (молибдата цезия и спирта) в этих растворах.*

**Ключевые слова:** растворимость, молибдат цезия, этанол, диаграмма растворимости, физико-химические свойства растворов

Нами проводятся систематические исследования растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов в системах из молибдатов щелочных металлов и смешанных водно-органических растворителей с целью выявления основных закономерностей изменения характера взаимодействия компонентов в этих системах в зависимости от параметров их состояния и особенно от физико-химических свойств исходных компонентов [1-3].

В настоящей работе представлены результаты, полученные авторами при исследовании насыщенных растворов в системе  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  при 25 °С.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования системы были взяты дважды перекристаллизованный молибдат цезия марки «х.ч.», содержащий 99,90 мас. %  $Cs_2MoO_4$ , бидистиллят и этиловый спирт марки «ч.д.а.», с содержанием (мас.%) нелетучих веществ 0,001; кислот 0,005; альдегидов 0,02.

Растворимость в системе  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  при 25 °С исследовали методом изотермического насыщения с помощью обычной установки, используемой при изучении растворимости в водно-солевых системах [3]. В установку загружали заранее рассчитанные количества на-

сыщенного (79,85%) водного раствора  $Cs_2MoO_4$ , этилового спирта и дважды дистиллированной воды до достижения общего объема смеси 200 мл и интенсивно перемешивали. Полное равновесие в системе устанавливалось в зависимости от состава в течение 10-15 ч непрерывного перемешивания.

Анализ жидких фаз и «остатков» проводили по сухому остатку  $Cs_2MoO_4$  от навески после упаривания при 90-95 °С и последующем прокаливании при 150 °С в течение 1 ч. В некоторых случаях для контроля определяли содержание  $MoO_4^{2-}$  гравиметрическим методом в виде  $PbMoO_4$  [4]. Из полученного при этом фильтрата удаляли избыток  $Pb^{2+}$  в виде  $PbSO_4$  осаждением серной кислотой. В пробах нижнего водного слоя, наряду с концентрацией  $Cs_2MoO_4$ , определяли содержание этилового спирта методом ацетилирования [5], в пробах верхнего спиртового слоя – содержание воды (с помощью реагента Фишера [5]) и  $Cs_2MoO_4$  по сухому остатку.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования растворимости в системе  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  при 25 °С (табл. 1 и рисунок) показывают, что в указанной системе не происходит образования новых соединений, но присутствие этилового спирта приводит к резкому понижению растворимости молибдата цезия в во-

де и расслаиванию растворов в широком концентрационном интервале на две жидкие фазы.

**Таблица 1**  
**Растворимость в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C**

**Table 1. Solubility in the  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  system at 25°C**

№ точки	Состав первой жидкой фазы $L_1$ , мас. %			Состав второй жидкой фазы $L_2$ , мас. %			Равновесные фазы
	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	
1	79,85	-	20,15	-	-	-	$L_1 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$
2	79,72	1,58	18,70	0,023	96,80	3,18	$L_1 + L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$
3	79,59	1,64	18,77	0,020	96,05	3,93	-//-
4	79,15	1,72	19,13	0,019	95,23	4,75	-//-
5	74,88	2,28	22,84	0,022	92,75	7,23	$L_1 + L_2$
6	66,85	3,15	30,00	0,26	86,80	12,94	То же
7	62,09	3,76	34,15	0,35	83,32	16,33	-//-
8	55,78	3,87	40,35	0,55	75,30	24,15	-//-
9	47,02	5,17	47,81	1,05	66,02	32,93	-//-
10	37,63	7,19	55,18	2,67	55,95	58,62	-//-
11	27,70	12,90	59,40	7,44	42,45	49,89	-//-
12	21,53	18,54	59,93	11,15	31,12	57,73	-//-
13	15,42	25,30	59,28	15,42	25,30	59,28	-//-
14	-	-	-	0,012	97,92	2,068	$L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$
15	-	-	-	-	99,20	0,80	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

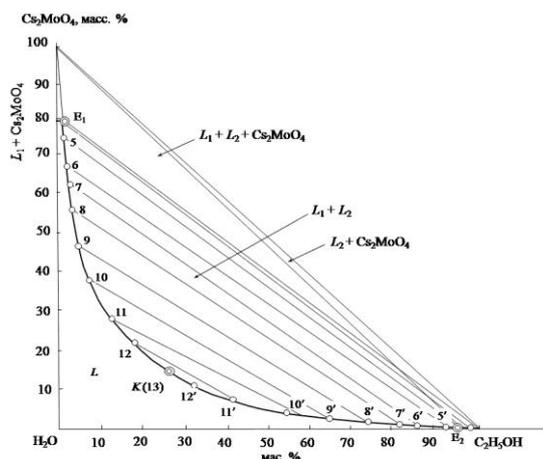


Рис. Изотерма (25°C) растворимости в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

Fig. The solubility isotherms (25°C) in the  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  system

Растворимость молибдата цезия в воде при 25 °C, по нашим данным, равна 79,85 мас. %, а в 99,20%-ном спирте – 0,012 мас. %  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

Кривая растворимости молибдата цезия в водных растворах этилового спирта ( $A L_{E_1}, L_{E_2} B$ ) пересекает область расслоения растворов и делится в точках  $L_{E_1}$  и  $L_{E_2}$  на три участка: первый участок  $A L_{E_1}$  – изменение растворимости  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  в воде в присутствии этанола (моновариантное равновесие  $L_1 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{тв.})$ ), второй большой уча-

сток –  $L_{E_1} L_{E_2}$  – отвечает невариантному трехфазному равновесию ( $L_1 + L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ), третий участок –  $L_{E_2} B$  – моновариантному равновесию двух фаз ( $L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ).

В невариантном состоянии в равновесии с твердой фазой ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) находятся две несмешивающиеся насыщенные жидкие фазы: нижний (более тяжелый) водный слой ( $L_{E_1}$ ) и верхний – этаноловый ( $L_{E_2}$ ).

Геометрический анализ диаграммы растворимости (рисунок) показывает, что данная система относится к типу, где область расслоения в жидком состоянии ограничена, то есть нет полного разрыва сплошности растворов. На диаграмме растворимости выделяется большая область расслоения растворов, не насыщенных молибдатом цезия. Граница этой области определяется положением бинадальной кривой  $L_{E_1} K L_{E_2}$ , которая делится критической точкой K на две ветви, отвечающие растворимости этанола в водных растворах молибдата цезия и растворимости воды в этанольных растворах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . В этой области расслоения ненасыщенных молибдатом цезия показаны положения коннод – параллельных прямых, соединяющих фигуративные точки двух сопряженных жидких фаз  $L_1$  и  $L_2$ , находящихся в равновесии.

Указанные кривые растворимости и треугольник коннод ( $L_{E_1} - L_{E_2} - \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) делят всю диаграмму растворимости на пять полей: одно трехфазное поле – треугольник коннод  $L_{E_1} - L_{E_2} - \text{Cs}_2\text{MoO}_4$  изображает невариантное равновесие переменных количеств указанных трех фаз ( $L_1 + L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ), три двухфазных поля, отвечающих моновариантным равновесиям ( $L_1 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $L_2 + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $L_1 + L_2$ ), и одно однофазное поле ненасыщенных растворов, соответствующее дивариантному состоянию системы ( $L$ ).

Особенностью бинадальной кривой  $L_{E_1} K L_{E_2}$  является то, что на ней отличается критическая точка K, где составы двух сопряженных жидких фаз ( $L_1$  и  $L_2$ ) становятся одинаковыми по составу и физико-химическим свойствам, т.е. в этой точке существует одна жидкая фаза.

Состав жидкой фазы в этой точке составляет в мас. %: 15,42  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ; 25,30  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 59,28  $\text{H}_2\text{O}$ . Выявленные невариантные точки  $L_{E_1}$  и  $L_{E_2}$  соответствуют следующим составам, мас. %: 79,49  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , 1,65  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 18,87  $\text{H}_2\text{O}$  (точка  $L_{E_1}$ ); 0,02  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , 96,02  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 3,95  $\text{H}_2\text{O}$  (точка  $L_{E_2}$ ).

Полученные нами данные по составам равновесных фаз в пограничных системах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  (табл. 1) близки к литературным [6,7]. Сведения о растворимости  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  нами не обнаружены.

*Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С.* В настоящей работе экспериментальное определение и расчеты свойств насыщенных растворов проводили по методикам, описанным в [1, 7, 8]. Экспериментально определены плотность ( $\rho$ ), динамическая вязкость ( $\eta$ ), показатель преломления ( $n_D$ ) и на основе этих данных рассчитаны удельный ( $v$ ) и мольный ( $V$ ) объемы, кажущийся мольный объем суммы неводных компонентов ( $v_{\sum i}$ ), кинематическая вязкость ( $\nu$ ) и ионная сила ( $I$ ) растворов. Кроме того, для определения степени отклонения экспериментальных данных от аддитивности по правилу смешивания рассчитаны аддитивные значения свойств ( $\rho_p$ ,  $\nu_p$ ,  $V_p$ ,  $v_{\sum i p}$ ,  $\eta_p$ ,  $n_{Dp}$  и  $\nu_p$ ) насыщенных растворов:

$$y_p^0 = \sum y_i^0 X_i$$

где  $y_p^0$  – рассчитанные аддитивные значения свойства;  $X_i$  – концентрация  $i$ -того компонента в насыщенном растворе тройной системы, выраженная в мольных долях для мольных свойств, а для удельных – в массовых или объемных долях;

$y_i^0$  – кажущаяся величина свойства  $i$ -того компонента в исходной бинарной системе.

Расчет  $y_i^0$  проводили по формуле:

$$y_i^0 = \frac{(y_0 - y_{\text{H}_2\text{O}}^0 X_{\text{H}_2\text{O}})}{X_i}$$

где  $y_0$  – величина свойства насыщенного раствора исходной бинарной системы;  $y_{\text{H}_2\text{O}}^0$  – величина свойства чистого растворителя в исходной бинарной системе;  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $X_i$  – мольные доли воды и  $i$ -того компонента ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) в бинарном растворе.

Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных аддитивных значений выражены в относительных процентах:

$$y_{\text{отн}} = 100(y_{\text{эксп}} - y_p)/y_p$$

Результаты исследования физико-химических свойств насыщенных растворов системы представлены в табл. 2 и 3.

Как показывают эти данные, все свойства двух сопряженных жидких фаз ( $L_1$  и  $L_2$ ) изменяются вполне закономерно в соответствии с изменением их состава и характера взаимодействия компонентов в системе.

Характер изменения удельного объема ( $v$ ) показывает, что он является аддитивным свойством, то есть величина удельного объема первой жидкой фазы складывается аддитивно, исходя из кажущихся величин удельного объема молибдата цезия в исходных двойных системах (спирт – вода, молибдат цезия – вода).

Таблица 2

Состав и физико-химические свойства первой жидкой фазы  $L_1$  (нижнего водного слоя) в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°С

Table 2. Composition and physical-chemical properties of first liquid phase  $L_1$  (the lower water layer) in the  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  system at 25°С

№ точки	Состав фазы $L_1$						Свойства					
	мол. %			С, кмоль/м <sup>3</sup>	С, кмоль-экв/м <sup>3</sup>	Ионная сила, I	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu \cdot 10^3$ , м <sup>2</sup> /кг	$V \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> /кмоль	$n_D$	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с	$\nu \cdot 10^4$ , м <sup>2</sup> /с
	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$									
1	14,34	–	85,66	5,138	10,227	15,415	2,7398	0,3649	27,925	1,5080	6,884	2,5126
2	14,95	2,10	82,95	5,058	10,116	15,174	2,7013	0,3702	29,368	1,5082	7,435	2,7523
3	14,87	2,17	82,96	5,049	10,099	15,150	2,6913	0,3702	29,255	1,5081	7,380	2,7320
4	14,55	2,24	83,21	5,000	10,000	15,000	2,6895	0,3781	28,910	1,5070	7,241	2,6923
5	11,86	2,56	85,58	4,243	8,487	12,730	2,4127	0,4144	27,733	1,4856	4,115	1,7055
6	8,37	2,80	88,83	3,312	6,625	9,937	2,1096	0,4740	25,051	1,4560	2,520	1,1940
7	6,93	2,97	90,10	2,839	5,678	8,518	1,9468	0,5136	24,174	1,4417	2,154	1,1064
8	5,30	2,61	92,09	2,326	4,652	6,977	1,7752	0,5633	22,928	1,4235	1,929	1,086
9	3,87	3,02	93,11	1,733	3,466	5,199	1,5692	0,6372	22,135	1,4032	1,901	1,2114
10	2,70	3,66	93,64	1,226	2,452	3,679	1,3874	0,7208	21,773	1,3934	1,878	1,3534
11	1,82	6,01	92,17	0,805	1,611	2,416	1,2380	0,8077	22,157	1,3842	2,311	1,8667
12	1,37	8,38	90,25	0,582	1,165	1,747	1,1517	0,8682	22,951	1,3768	2,391	2,0760
13	0,97	11,24	87,79	0,394	0,788	1,183	1,0891	0,9182	23,667	1,3740	2,570	2,3590
14	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Состав и физико-химические свойства второй жидкой фазы  $L_2$  (верхнего спиртового слоя) в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$   
 Table 3. Composition and physical-chemical properties of second liquid phase  $L_2$  (the top alcohol layer) in the  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$

№ точки	Состав фазы $L_2$					Свойства						
	мол. %			$C_m$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$C$ , кмоль- экв/м <sup>3</sup>	Ионная сила, I	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$V \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> /кмоль	$n_D$	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с	$\nu \cdot 10^4$ , м <sup>2</sup> /с
	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$									
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,02368	92,25	7,745	$4,364 \cdot 10^{-4}$	$8,728 \cdot 10^{-4}$	$1,309 \cdot 10^{-3}$	0,8078	1,2379	54,269	1,3610	1,950	2,414
3	0,0020	90,53	9,466	$3,791 \cdot 10^{-4}$	$7,582 \cdot 10^{-4}$	$1,137 \cdot 10^{-3}$	0,8070	1,2391	53,726	1,3515	1,923	2,383
4	0,0019	88,69	11,305	$3,601 \cdot 10^{-4}$	$7,202 \cdot 10^{-4}$	$1,080 \cdot 10^{-3}$	0,8069	1,2393	53,094	1,3620	1,896	2,350
5	0,0021	83,38	16,611	$4,203 \cdot 10^{-4}$	$8,407 \cdot 10^{-4}$	$1,261 \cdot 10^{-3}$	0,8135	1,2292	50,837	1,3614	1,912	2,350
6	0,0237	73,41	26,563	$5,043 \cdot 10^{-3}$	$1,008 \cdot 10^{-2}$	$1,513 \cdot 10^{-2}$	0,8259	1,2108	46,453	1,3604	2,061	2,495
7	0,0302	66,61	33,361	$6,861 \cdot 10^{-3}$	$1,372 \cdot 10^{-2}$	$2,058 \cdot 10^{-2}$	0,8346	1,1981	44,061	1,3604	2,190	2,623
8	0,0243	54,93	45,023	$1,098 \cdot 10^{-2}$	$2,197 \cdot 10^{-2}$	$3,295 \cdot 10^{-2}$	0,8504	1,1759	39,461	1,3612	2,475	2,910
9	0,0754	43,92	55,995	$2,169 \cdot 10^{-2}$	$4,338 \cdot 10^{-2}$	$6,508 \cdot 10^{-2}$	0,8796	1,1368	34,797	1,3598	2,591	2,946
10	0,1400	27,15	72,705	$5,737 \cdot 10^{-2}$	$1,147 \cdot 10^{-1}$	$1,721 \cdot 10^{-1}$	0,9148	1,0931	24,404	1,3592	2,823	3,086
11	0,4699	24,99	74,537	$1,723 \cdot 10^{-1}$	$3,445 \cdot 10^{-1}$	$5,168 \cdot 10^{-1}$	0,9859	1,0143	27,277	1,3581	2,687	2,725
12	0,6698	17,30	82,027	$2,756 \cdot 10^{-1}$	$5,513 \cdot 10^{-1}$	$8,270 \cdot 10^{-1}$	1,0526	0,9500	24,297	1,3574	2,682	2,548
13	0,9335	14,17	84,889	$4,019 \cdot 10^{-1}$	$8,039 \cdot 10^{-1}$	1,2058	1,1098	0,9011	23,225	1,3594	2,675	2,410
14	0,0012	94,87	5,120	$2,246 \cdot 10^{-4}$	$4,493 \cdot 10^{-4}$	$6,739 \cdot 10^{-4}$	0,7970	1,2547	55,923	1,3623	2,088	2,620
15	0	97,98	2,019	—	—	—	0,7925	1,2618	57,017	1,3625	2,056	2,594

Если бы расчет этой величины велся исходя из свойств чистых компонентов, а не из кажущихся значений этих величин, то изотерма удельного объема сильно отрицательно отклонялась бы от аддитивной прямой.

Однотипно с изменением содержания  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  в растворе изменяются плотность, показатель преломления и вязкость растворов.

При этом особую близость в изменении величин обнаруживают плотность и показатель преломления как функции состава смешанного растворителя, представляющие собой небольшие отрицательные отклонения от линейной зависимости при выражении состава в массовых долях, и почти прямые линии – в объемных долях. Максимальное отклонение экспериментальных данных  $\rho_{\text{экс}}$ ,  $n_{D\text{экс}}$  от аддитивности, достигаемое вблизи точек 8 и 9 на изотермах не превышает +0,455 отн. % и +0,15 отн. %.

Изотерма мольного объема ( $V$ ) резко отличается от изотерм вышеуказанных свойств. Она представляет собой более отрицательную кривую с минимумом и нагляднее отображает характер изменения растворимости в системе, особенно нелинейный характер изменения концентрации этилового спирта в насыщенных им растворах системы при увеличении содержания молибдата цезия. Отклонение мольного объема  $L_1$  от аддитивности в точке минимума на изотерме  $\Delta V = -0,001$  отн. %, а максимальное отклонение ( $\Delta V = -0,800$  отн. %) достигается вблизи точки 13, что указывает

на отсутствие корреляции между формой изотермы данного свойства и отклонением экспериментальных данных от аддитивности.

Изотерма кажущегося мольного объема суммы неводных компонентов имеет противоположный характер, но в областях незначительного содержания этилового спирта эта величина практически не меняется, тогда как рост содержания спирта приводит к увеличению указанной величины.

Плотность ( $\rho$ ) является обратной величиной по отношению к удельному объему, следовательно, ее изотерма представлена как отрицательная кривая. Максимальное отклонение наблюдается вблизи критической точки.

Показатель преломления ( $n_D$ ) изменяется аналогично плотности, то есть, представлен отрицательной кривой.

Изотерма кинематической вязкости ( $\nu$ ) представлена сильно отрицательной кривой, что указывает на серьезные структурные изменения растворов при увеличении содержания  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , так как происходит переход от разбавленных к концентрированным растворам. Резкое увеличение кинематической вязкости можно связать с ростом подвижности молекул воды вначале при добавлении электролита ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ). При этом происходит переход от ион-дипольного к ион-ионному взаимодействию, то есть структура раствора определяется структурой добавляемой соли.

Характер изменения динамической вязкости ( $\nu$ ) во второй жидкой фазе резко отличается от

такового в первой жидкой фазе, что отмечается минимумом. Расчетные данные показывают, в этой точке минимальное отклонение от аддитивной прямой. Это указывает на изменение структуры спиртового слоя системы. Как и кинематическая вязкость, она представлена положительной кривой (максим. откл. +0,85 отн. %), что можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием молекул спирта и воды.

Экспериментальные изотермы  $n_D$ ,  $\rho$ ,  $v$  мало отличаются от расчетных значений, полученных путем аддитивного сложения кажущихся величин свойств воды и молибдата цезия в исходных двойных системах  $H_2O - C_2H_5OH$  и  $H_2O - Cs_2MoO_4$ ,  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH$ .

Изотерма мольного объема ( $V$ ) для спиртовых растворов изменяется линейно, как и для первой жидкой фазы ( $L_1$ ), обнаруживая такой же минимум вблизи критической точки. Такой вид изотермы можно объяснить разрыхляющим действием растворенного электролита на структуру смешанного растворителя.

Таким образом, результаты исследования растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов в системе однозначно указывает на сложный характер взаимодействия ионов  $Cs^+$  и  $MoO_4^{2-}$  с молекулами воды и спирта в смеси этих растворителей. Наиболее существенным является резкое изменение растворимости молибдата цезия в воде в присутствии этанола и расслоение растворов молибдата цезия на две жидкие ( $L_1$  и  $L_2$ ) фазы в большой области системы, что, видимо, связано с усилением гидрофобного взаимодействия молекул этанола в водном растворе в присутствии ионов  $Cs^+$  и  $MoO_4^{2-}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Каров З.Г., Тхашоков Н.И., Шаков З.М., Нагоева Р.Х.** // Журн. неорган. химии. 1999. V. 44. № 4. С. 665-671;  
**Karov Z.G., Tkhashokov N.I., Shakov S.M., Nagoeva R.H.** // Zhurn. Neorg. Khim. 1999. V. 44. N 4. P. 665- 671 (in Russian).
2. **Каров З.Г., Кяров А.А., Шогенова З.Х., Высоцкая Е.А., Вальяшко Е.М.** // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1390-1396;  
**Karov Z.G., Kyarov A.A., Shogenova S.H., Vysotskaya E.A., Valyashko E.M.** // Zhurn. Neorg. Khim. 2001. V. 46. N 8. P. 1390-1396 (in Russian).
3. **Кяров А.А., Каров З.Г., Хочуев И.И., Жилова С.Б., Мирзоев Р.С., Шаваев М.И.** // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 508-512;  
**Kyarov A.A., Karov Z.G., Khochuev I.I., Zhilova S.B., Mirzoev R.S., Shavaev M.I.** // Zhurn. Neorg. Khim. 2007. V. 52. N 3. P. 508-512 (in Russian).
4. **Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.** Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. С. 361;  
**Hillebrand W.F., Lundell G.E., Bright H.A., Hoffman D.I.** Applied Inorganic Analysis: With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks. 2nd ed. Wiley, New York, 1953. М.: Химия. 1966. P. 361 (in Russian).
5. **Губен-Вейль.** Методы органической химии. Т. II. Методы анализа. М.: Химия. 1963. С. 331, 344;  
**Houben-Weyl.** Methods of Organic Chemistry. V. 2. Methods of analysis. М.: Химия. 1963. P. 322, 344 (in Russian).
6. **Каров З.Г., Мохосоев М.В.** Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама: Справочник / Отв. ред. А.Н. Киргинцев. Новосибирск: Наука. 1993. С.39;  
**Karov Z.G., Mokhosoev M.W.** Solubility and properties of solutions of the compounds of molybdenum and tungsten. Handbook Contributing Editor A.N. Kirgintsev. Novosibirsk: Nauka. 1983. P. 39 (in Russian).
7. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1961. Т. 1;  
Chemical Encyclopedia. М.: Sovetskaya Entsiklopedia. 1961. V. 1. (in Russian).
8. **Каров З.Г., Мирзоев Р.С., Дохова Н.М., Жилова С.Б.** // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 34. №2. С. 377-381;  
**Karov Z.G., Mirzoev R.S., Dokhova N.M., Zhilova S.B.** // Zhurn. Neorg. Khim. 1993. V. 34. N 2. P. 377-381 (in Russian).

Кафедра неорганической и физической химии

М.А. Лазов\*, Н.В. Алов\*\*, А.А. Ищенко\*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И ТОЛЩИНЫ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(\*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

e-mail: aischenko@yasenevo.ru

*При окислении вольфрама ионами  $O_2^+$ , анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал наличие оксидных форм  $W(IV)$ ,  $W(V)$ ,  $W(VI)$ , которые были заданы в виде гомогенных слоев. Проведена деконволюция серии спектров окисления вольфрама с учетом линии малой интенсивности  $W 5p_{3/2}$  для повышения качества аппроксимации сложных спектров линии  $W 4f$ . Определены дозовые зависимости концентраций оксидов, вычислены толщины оксидных слоев, средняя степень окисления вольфрама и стехиометрия в окисленном слое и на всей анализируемой толщине образца. Количество оксидов и толщина соответствующих слоев монотонно увеличивалось от нуля при увеличении дозы облучения ионами  $O_2^+$  с энергией 3 кэВ.*

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оксидные наноструктуры вольфрама, тонкие плёнки, ионно-лучевая обработка поверхности

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие оксидные пленки вольфрама находят применение в таких физико-химических приложениях, как гетерогенный катализ, электрохромные устройства, газовые сенсоры. Свойства тонких оксидных пленок в значительной степени зависят от структуры, морфологии и химического состава, от способа их получения [1-5].

Ионное облучение используют для послойного анализа поверхностных слоев и для модифицирования поверхности твердого тела. Так, установлено, что в результате ионного облучения поверхности металлов и оксидов происходит окисление или восстановление поверхности [6-9].

Целью настоящей работы является определение стехиометрии и толщины оксидных наноструктур вольфрама, синтезированных в результате облучения поверхности металла ионами кислорода в вакууме, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение поверхности металлического вольфрама ионами  $O_2^+$  и определение состава поверхностных слоев методом РФЭС проводили при комнатной температуре *in situ* в высоком вакууме на электронном спектрометре Leybold LHS-10 (Германия). В качестве объектов исследования использовали тонкую металлическую фольгу вольфрама, предварительно очищенную от поверхностных загрязнений ионным травлением.

Образец площадью 0.5 см<sup>2</sup> помещали в камеру предварительной обработки электронного спектрометра и облучали по нормали поверхность ионами  $O_2^+$  с энергией 3 кэВ. Доза облучения составила  $7.5 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. После облучения образец через вакуумный шлюз перемещали в камеру анализа электронного спектрометра, где методом РФЭС определяли состав измененной поверхности.

РФЭС-спектры измеряли в режиме постоянного абсолютного энергетического разрешения электростатического полусферического анализатора при энергии пропускания 50 эВ. В качестве источника возбуждения спектров использовали рентгеновское облучение Mg  $K_\alpha$  ( $E = 1253.6$  эВ). Калибровку анализатора энергий проводили по характеристической линии стандартного образца золота Au  $4f_{7/2}$  ( $E = 83.9$  эВ). Точность измерения энергии связи фотоэлектронов составила 0.1 эВ. Вакуум в камере спектрометра достигал значения  $2 \cdot 10^{-7}$  Па. Разложение сложных спектров на составляющие после вычитания фона проводили с применением смешанной функции суммы Гаусса-Лоренца с использованием пакета программного обеспечения XPSPEAK 4.1 [10] без предварительного сглаживания. Далее находили общую стехиометрию и проводили расчет толщины оксидных пленок.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Деконволюция спектров окисления вольфрама. Интервал энергий связи определяли из ли-*

тературных данных. Нелинейный фон вычитали с применением функции Ширли, для описания формы линий использовали встроенную в программу XPSPEAK 4.1 асимметричную функцию суммы Гаусса-Лоренца, для линий металлического вольфрама вводили коэффициент асимметрии.

Для устранения расхождения формы синтезированной и экспериментальной огибающей при высоких энергиях связи, помимо дублетов W 4f в анализ вводили синглетные пики W 5p<sub>3/2</sub> со смещением в 5.45 эВ (найденно из разложения спектра металлического вольфрама). Для низших оксидов и металла эта компонента попадает в область разложения всегда, для высшего оксида – только в случае его большого содержания. Рассчитанное отношение площадей пиков (W 4f)/(W 5p<sub>3/2</sub>) при энергии рентгеновской линии Mg K<sub>α</sub> равно 15.82.

На рис. 1 приведены спектры поверхности металлической фольги вольфрама при увеличении дозы облучения ионами кислорода. При облучении качественно изменяется форма спектров, уменьшается количество металлической составляющей и возрастают количества оксидов. Полученные при разложении энергии связи отдельных пиков, помимо пика металлической формы, позволяют их отнести к состояниям W(IV), W(V), W(VI), где W(IV) и W(VI) соответствуют оксидам WO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>, а наличие W(V), для которого не существует соответствующего оксида определенного состава, может быть объяснено образованием так называемых фаз Магнели в окисленном слое.

*Определение стехиометрии оксидных наноструктур вольфрама.* Обычно при расчете степени окисления или определении стехиометрии анализируемый образец рассматривают как аморфный или поликристаллический, гомогенный по составу в пределах глубины определения. Также образец должен обладать плоской поверхностью, с пренебрежимо малым отражением и преломлением рентгеновских лучей. Площадь рентгеновского пучка должна превышать детектируемую площадь образца. Интенсивность фотоэлектронов экспоненциально затухает с глубиной без упругого рассеяния. Такая модель имеет недостаток, заключающийся в занижении вычисленного количества вещества, находящегося непосредственно на поверхности.

Стехиометрия поверхностного оксидного слоя может быть вычислена двумя различными способами. Первый из них основан на расчете общей степени окисления или стехиометрии по отношению площадей компонентов линии W 4f, полученных из разложения спектров. Для окисления вольфрама, когда измененная форма – окси-

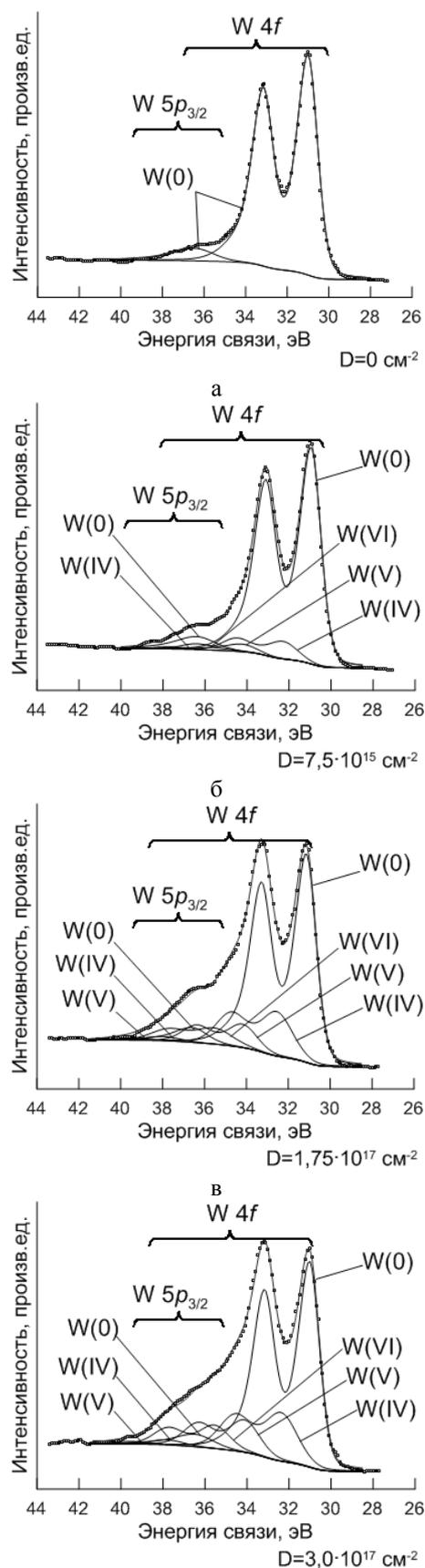


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности вольфрама до и после облучения ионами кислорода  
 Fig. 1. X-ray photoelectron spectra of the tungsten surface before and after irradiation by O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions

ды, выражение для средней степени окисления слоя  $WO_{n/2}$  записывают следующим образом:

$$n = \sum_{i=4,5,6} i \cdot I(WO_{i/2}) / \sum_{j=4,5,6} I(WO_{j/2}) \quad (1)$$

При расчете средней стехиометрии всего образца интенсивность линии металлического вольфрама также учитывают. Расчет по формуле (1) позволяет определить общие тенденции изменения содержания тех или иных оксидов в поверхностном слое [7,11].

Второй способ вычисления стехиометрии основан на отношении интенсивностей линий восстановленного кислорода ( $O^{2-}$ ) и окисленного вольфрама ( $W^{n+}$ ,  $n \neq 0$ ) с учетом факторов чувствительности и средней длины свободного пробега фотоэлектронов:

$$n = \frac{I(O\ 1s)}{I(W\ 4f)} \cdot \frac{\lambda(W\ 4f)}{\lambda(O\ 1s)} \cdot \frac{\sigma(W\ 4f)}{\sigma(O\ 1s)} \quad (2)$$

При этом возможно вычислять стехиометрию как всего анализируемого слоя (с учетом металлического вольфрама), так и только измененного слоя без учета вклада от подложки.

Более сложная формула учитывает также толщину слоев и затухание сигнала подложки. Таким образом, для тонкой пленки среднего состава  $WO_n$  толщиной  $d$  получаем уравнение:

$$n = \frac{I(O1s)}{I(W4f)} \cdot \frac{\lambda(W4f)}{\lambda(O1s)} \cdot \frac{\sigma(W4f)}{\sigma(O1s)} \cdot \frac{[1 - \exp(-d/\lambda(W4f))]}{[1 - \exp(-d/\lambda(O1s))]} \quad (3)$$

Для вычислений по этой формуле учитывают только сигналы, исходящие от слоя поверхности, а сигнал подложки вычитают. Толщину окисленного слоя вычисляют по затуханию сигнала подложки:

$$d = \lambda \cdot \ln(I_0(W^0)/I(W^0)), \quad (4)$$

где  $\lambda$  – усредненная длина свободного пробега в окисленном слое.

Уравнение (4) приводит к достоверным результатам только в том случае, когда оксидный слой представлен соединением среднего состава и не содержит компонента подложки, что достигнуто при электрохимическом осаждении или окислении в мягких условиях. Эти уравнения можно использовать в системе для расчета по слоистой модели, где состав каждого оксидного слоя известен и фазы разделены [12].

Основы расчетов по слоистой модели заложены в [13,14]; приведены расчеты с ее использованием. Профили по концентрации были получены ионным распылением. В статьях [15-17] приведены примеры вычисления концентраций компонентов в многослойных пленках, полученных различными способами, и толщин этих пленок с применением фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Облучение вольфрама ионами кислорода приводит к окислению с умеренным распылением поверхности. Выход содержаний оксидных форм и средней степени окисления на стационарные прямые объясняют наступлением равновесия процессов ионного окисления, распыления, частичного столкновительного восстановления и незначительного внедрения кислорода в объем образца.

Слоистую модель применяют в тех случаях, когда глубина проникновения реагирующих молекул/ионов в образец незначительна по сравнению с общей толщиной анализируемого слоя, и коэффициент диффузии мал, что обеспечивает раздельное существование тонких пленок компонентов определенного состава. В случаях, когда применяют высокоэнергетические ионы, или мишень мало устойчива, можно использовать сравнение общих интенсивностей сигналов, которые будут пропорциональны содержанию компонентов. Так можно описывать окисление или восстановление поверхностей, коррозию, бомбардировку поверхности низкоэнергетическими ионами.

*Определение толщины оксидных наноструктур вольфрама.* Расчет толщин основан на том, что интенсивность сигнала пропорциональна концентрации атомов выбранного элемента в нужной форме в данном веществе, и средней длине свободного пробега, и убывает экспоненциально по глубине, согласно уравнению:

$$I_x = I' F \sigma_x(h\nu) \int_0^{d_n} N_x(x) \exp\left(\frac{-x}{\lambda(E_x) \cos \theta}\right) dx, \quad (5)$$

где  $d_n$  – толщина пленки вещества, индекс  $n$  в  $\lambda(E_x)$  указывает на вещество, для которого вычислена СДСП электронов со средней кинетической энергией электронов  $E_x$ .

При расчетах использовали сечения фотоионизации, приведенные в работе [18], дополненные уточненными данными со значениями энергий связи для разных типов источников излучения из программы CasaXPS последних версий [19].

Для возбуждающего излучения Mg  $K_\alpha$  сечения фотоионизации, нормированные на  $\sigma(C\ 1s)$ , равны:

$$\sigma(W\ 4f_{5/2}) = 4.52, \sigma(W\ 4f_{7/2}) = 5.75, \sigma(W\ 4f) = 10.3. \\ \sigma(O\ 1s) = 2.85, \sigma(C\ 1s) = 1.00.$$

По этим данным отношение сечений фотоионизации составляет:

$$\sigma(W\ 4f) / \sigma(O\ 1s) = 3.614.$$

Отношение интенсивностей линий W  $4f$  и O  $1s$ , рассчитанное по уравнению (5) с учетом средней длины свободного пробега фотоэлектронов в образце, при равной атомной концентрации, составило 5.291. Таким образом, рассчитывают атомные концентрации кислорода и вольфрама в тонких пленках в [20].

Концентрацию атомов рассчитывали, исходя из плотности вещества и молярной массы по формуле:

$$N_w(WO_x) = \frac{\rho(WO_x)}{M(WO_x)} \text{ (моль/м}^3\text{)},$$

$$N_o(WO_x) = \frac{\rho(WO_x) \cdot X}{M(WO_x)} \text{ (моль/м}^3\text{)} \quad (6)$$

Толстому слою вещества (например, подложке) соответствует интенсивность:

$$I = I' F \sigma_x(h\nu) \cdot N_x \lambda_n(E_x) \cdot \exp(-\sum_{i=1}^n d_i / \lambda_i), \quad (7)$$

где индекс  $i$  соответствует номеру слоя над исследуемым веществом.

При окислении вольфрама оксидные слои в порядке следования от подложки к поверхности имели следующий состав:  $WO_2$ ,  $WO_x$  ( $2 < x < 3$ , или  $x=2.5$ ),  $WO_3$ .

По интенсивностям линий вольфрама в соответствующих степенях окисления были определены толщины (молекулярно чистых) слоев отдельных оксидных форм:

$$I = K \cdot \sigma_x(h\nu) N_x \lambda_n(E_x) \cdot \exp(-\sum_{i=1}^n d_i / \lambda_i) \quad (8)$$

$$d_x = -\lambda_x \cdot \ln \left( 1 - I_x \cdot \exp \left[ \sum_{i=1}^{x-1} d_i / \lambda_i \right] / K \cdot \rho_x \cdot \lambda_x \cdot \sigma_x \right) \quad (9)$$

Так как функция спектрометра для всех форм одинакова, по рассчитанным атомным концентрациям и СДСП электронов в слоях, из интенсивностей вычисляли толщины слоев. Также, исходя из известной начальной интенсивности сигнала от определенной формы вещества (металлического вольфрама или высшего оксида), находили аппаратную постоянную и сверяли общее затухание сигнала в оксидных слоях. Интенсивности линии  $O 1s$  использовали для проверки толщин слоев, соблюдения распределения форм по глубине, расчета средней стехиометрии.

**Таблица**

**Расчеты по формуле Танумы-Пауэлла-Пенна [12]\***  
**Table. Results of calculations based on Tanuma-Powell-Penn equation [12]\***

	W	WO <sub>2</sub>	WO <sub>x</sub>	WO <sub>3</sub>
$P$ (г/см <sup>3</sup> )	19.25	12.1	9.6	7.2
$M$ (г/моль)	183.84	215.84	223.84	231.84
$E_g$ (эВ)	0	0.6	1.6	2.6
$E_p$ (эВ)	22.83	16.70	14.61	12.43
$\lambda W 4f$ (нм)	1.74	2.33	2.62	3.05
$\lambda O 1s$ (нм)	1.20	1.58	1.77	2.05

Примечание: \*Обозначения указаны в тексте (см. уравнение 10)

Note: \*Designations are showed in a text (see equation 10)

Реальные толщины слоев могут не совпадать с вычисленными, так как вследствие ионного травления происходит распыление, разрушение и вбивание атомов, изменение плотности слоя ве-

щества и его аморфизация. Однако, на интенсивность сигнала это не влияет: значение имеет только общее количество атомных слоев.

При расчетах исходили из численных данных [21]. Среднюю длину свободного пробега электронов в веществе определяли по уравнению Танума, Пауэлла, Пенна (TRP.2M) [12]:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \cdot [\beta \cdot \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}, \quad (10)$$

где  $\beta = -0.10 + 0.944/(E_p^2 + E_g^2) + 0.069\rho^{0.1}$ ,  $\gamma = 0.191\rho^{0.5}$ ;  $C = 1.97 - 0.91 \cdot U$ ;  $D = 53.4 - 20.8 \cdot U$ ;  $U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829.4$ ;  $E_p = 28.8 \cdot (N_v \rho / M)^{0.5}$ .

Здесь  $E$  – кинетическая энергия электронов (эВ),  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $U$  – вычисляемые параметры,  $E_p$  – энергия плазмонов в веществе (эВ),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны (эВ),  $N_v$  – число валентных электронов.

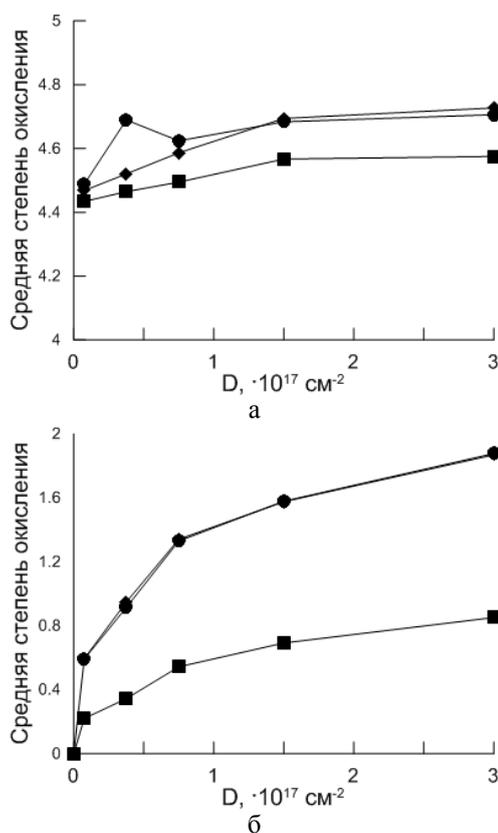


Рис. 2. Дозовые зависимости средней степени окисления вольфрама в измененном слое и во всем образце до глубины анализа. Круглыми символами обозначены величины, рассчитанные из отношения интенсивностей оксидных форм вольфрама; ромбическими – из отношения интенсивностей линий кислорода и вольфрама, квадратными – найденные по слоистой модели

Fig. 2. Dose dependences of the average oxidation degree of tungsten in the modified layer and throughout the sample to a depth of analysis. Values calculated from the ratio of the intensities of the tungsten oxide forms are designate with circles; rhombus - the ratio of oxygen and tungsten lines intensities; square - found on a layered model

Из полученных данных следует, что отно-

шение средних длин свободного пробега линий W 4f и O 1s различается в 1.45–1.49 раза, что подтверждает необходимость учета существенного различия затухания указанных линий при расчетах.

На рис. 2 представлены результаты расчетов средней степени окисления вольфрама в измененном и в анализируемом слое, рассчитанные из отношения площадей пиков вольфрама в различных степенях окисления, из отношения площадей пиков W 4f и O 1s и по слоистой модели. Можно отметить, что результаты для тонкого оксидного слоя (порядка десятых СДСП электронов) незначительно отличаются от расчетов по стандартным формулам, в то время как при нахождении средней степени окисления и стехиометрии до анализируемой глубины возникают существенные расхождения, связанные с неомогенностью образца и экспоненциальным затуханием сигнала.

На рис. 3 приведены дозовые зависимости рассчитанной суммарной толщины оксидного слоя над металлическим вольфрамом. Происходит монотонный рост толщины, причем вследствие диффузии и перемешивания атомов сначала возрастают количества низшего оксида, далее – промежуточного и высшего. Это может свидетельствовать о том, что окисление вольфрама происходит последовательно с образованием промежуточных оксидных форм.

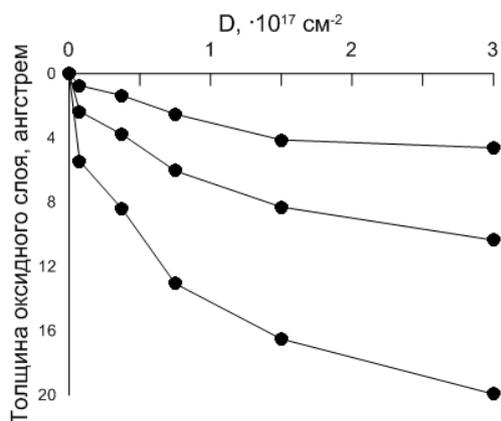


Рис. 3. Дозовая зависимость суммарной толщины оксидного слоя (последовательность слоев сверху вниз:  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{WO}_2$ )

Fig. 3. The dose dependence of the total thickness of the oxide layer (layer sequence from top to bottom:  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{WO}_2$ )

### ВЫВОДЫ

При окислении вольфрама ионами  $\text{O}_2^+$ , анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал наличие оксидных форм W(IV), W(V), W(VI), которые были заданы в виде гомогенных

слоев. Проведена деконволюция серии спектров окисления вольфрама с учетом линии малой интенсивности W 5p<sub>3/2</sub> для повышения качества аппроксимации сложных спектров линии W 4f. Проведены расчеты состава оксидных наноструктур вольфрама, полученных ионным облучением поверхности металлической фольги на основе слоистой модели. Определены дозовые зависимости концентраций оксидов. Вычислены толщины оксидных слоев, средняя степень окисления вольфрама и стехиометрия в окисленном слое и на всей анализируемой толщине образца. Количество оксидов и толщина соответствующих слоев монотонно увеличивались от нуля при увеличении дозы облучения ионами  $\text{O}_2^+$  с энергией 3 кэВ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Vasilopoulou M., Palilis L.C., Georgiadou D.G. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5748–5753.
2. Deki S., Béléké A.B., Kotani Y., Mizuhata M. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 123. P. 614–619.
3. Soto G., Cruz W., Diaz J.A. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 218. P. 281–289.
4. Romanyuk A., Melnik V., Oelhafen P. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 232. P. 358–361.
5. Green S.V., Kuzmin A., Purans J. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 2062–2066.
6. Khanuja M., Sharma H., Mehta B.R., Shivaprasad S.M. // J. Electron Spectrosc. 2009. V. 169. P. 41–45.
7. Alov N.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 256. P. 337.
8. Alov N., Kutsko D., Spirovova I., Bastl Z. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1628.
9. Алов Н.В., Куцко Д.М., Бордо К.В. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. нейтрон. исслед. 2008. №3. С. 17–22; Alov N.V., Kutsko D.M., Bordo K.V. // Poverkhnost, Rentgen, Sinkhrotron, Neiytr. Issled. 2008. N 3. P. 17–22 (in Russian).
10. <http://xpspeak.software.informer.com/download>.
11. Silversmit G., Depla D., Poelman H. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 3512–3517.
12. Powell C.J., Jablonski A. // J. Electron. Spectrosc. 2010. V. 178–179. P. 331–346.
13. Seah M.P., Dench W.A. // Surf. Interface Anal. 1979. V. 1. P. 2–11.
14. Hofmann S. // Prog. Surf. Sci. 2003. V. 36. P. 35–87.
15. Olsson C.-O.A., Landolt D. // Corros. Sci. 2004. V. 46. P. 213–224.
16. Morant C., Sanz J.M., Galan L. // Surf. Sci. 1989. V. 218. P. 331–345.
17. Bastl Z., Senkevich A.I., Spirovova I., Vrtlkova V. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 477–480.
18. Scofield J.H. // J. Electron. Spectrosc. 1976. V. 8. P. 129–137.
19. <http://www.casaxps.com>.
20. Soto G., Cruz W., Diaz J.A. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 218. P. 281–289.
21. <http://www.wolframalpha.com>.

И.С. Ворохобин, И.А. Вязенова, В.А. Таранушич

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА АММОНИЯ С ХЛОРИДОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

(Южно-Российский государственный политехнический университет,  
Новочеркасский политехнический институт)  
e-mail: vorbios@gmail.com

*В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств формируемых твердых фаз системы нитрат аммония – хлорид калия – вода при замене части растворителя на этанол. Показано, что введение органической фазы приводит к изменению состава и закономерностей формирования кристаллической структуры осадка.*

**Ключевые слова:** газогенерирующие конденсированные системы, окислитель, нитрат аммония, хлорид калия, нитрат калия, сокристаллизация, модифицирующая добавка, полиморфный переход, органический растворитель

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве окислителя современных газогенерирующих конденсированных систем (ГКС) различного назначения рассматривают легкоплавкие эвтектики, твердые растворы, двойные соли, которые получают методом сокристаллизации из расплава или водного раствора основного компонента совместно с модификатором. Основой такого окислителя могут быть соединения металлов (перхлораты, нитраты, азиды), нитрат аммония или стехиометрически сбалансированные смеси органических веществ [1-3]. Технологические основы получения таких окислителей подчиняются закономерностям массовой кристаллизации из расплавов или растворов, а регулирование таким процессом возможно за счет изменения способа создания пересыщенных растворов, который, в свою очередь, зависит от природы растворителя, используемого в процессе кристаллизации. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии органических растворителей на свойства конечных твердых фаз, формируемых во взаимной системе нитрат аммония – хлорид калия – вода, поэтому были исследованы сокристаллизаты нитрата аммония и хлорида калия из водно-этанольной среды.

Целью настоящей работы было выявление влияния этанола на конечные свойства твердых фаз в системе нитрат аммония – хлорид калия – вода.

### МЕТОДИКА ЭСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали нитрат аммония (НА) марки «ч.д.а» и хлорид калия (ХК) марки «ч», образцы получали методом изотермической кристаллизации при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  по методике, опи-

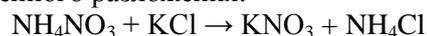
санной в [4] из водного и водно-этанольного раствора (массовое соотношение вода : спирт = 1 : 1). Полученные твердые фазы сушили в вакууме при  $t = 105^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, фракцию менее 500 мкм исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале температур от комнатной ( $+20^{\circ}\text{C}$ ) до  $+300^{\circ}\text{C}$ . Датчиком служила комбинированная хромель-копелевая термопара, навеска для анализа около 0,1 г, скорость нагрева – 5 град/мин. Температуру плавления образцов определяли методом визуально-политермического анализа (ВПА) [5].

По кривой ДТА рассчитывали энергию активации и константу скорости термического разложения полученных образцов [6]. Содержание иона  $\text{Cl}^{-}$  определяли аргентометрическим методом, содержание иона  $\text{K}^{+}$  – пламенно-фотометрическим методом [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ХК в качестве модифицирующей добавки свойств НА обусловлен двумя причинами: хлориды – катализаторы термического разложения НА, то есть будет расти скорость горения ГКС на основе полученного окислителя, а нитрат калия (НК), образовавшийся в процессе ионного обмена, позволит получить фазостабильный НА в интервале температур от минус 50 до плюс  $90^{\circ}\text{C}$  [8].

В системе НА – ХК – вода протекает реакция обменного разложения:



Конечный продукт состоит из двух эвтектик: нитрат аммония – хлорид аммония с температурой плавления  $140^{\circ}\text{C}$  при содержании 17,6%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нитрат аммония – нитрат калия –  $157^{\circ}\text{C}$  при содержании НК 16%, а также двойных солей

$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$  и твердых растворов на основе НА и НК [9], а соотношение этих фаз обуславливает конечные свойства образцов. В связи с тем, что идентификация твердых фаз системы – сложная задача, предварительно были синтезированы двойные соли и исследованы методом ДТА (рис., кр. 9,10).

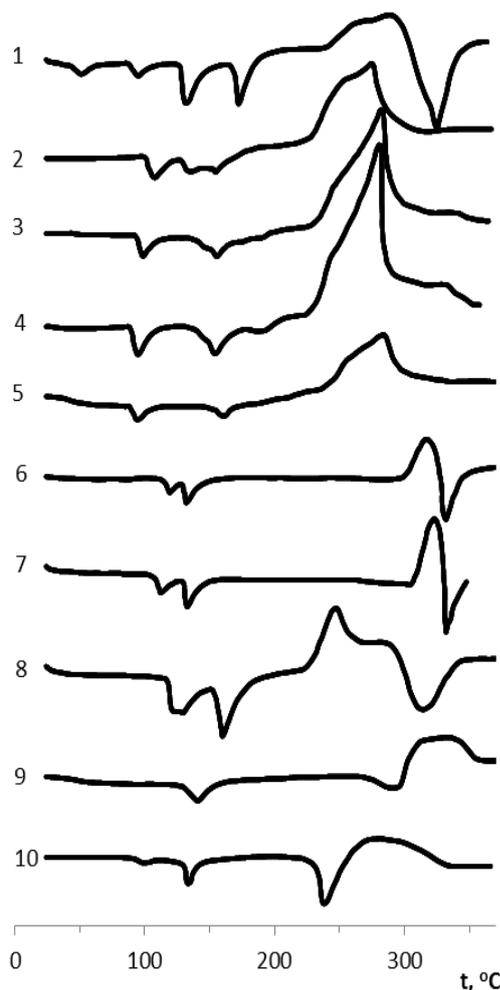


Рис. Кривые ДТА твердых фаз системы НА – КХ – растворитель: 1 – НА; сокристаллизация из водного раствора: 2 – 2,95%  $\text{K}^+$  и 1,88%  $\text{Cl}^-$ ; 3 – 9,91%  $\text{K}^+$  и 2,80%  $\text{Cl}^-$ ; 4 – 11,63%  $\text{K}^+$  и 3,05%  $\text{Cl}^-$ ; 5 – 12,23%  $\text{K}^+$  и 1,43%  $\text{Cl}^-$ ; сокристаллизация из водно-этанольной среды: 6 – 32,82%  $\text{K}^+$  и 1,52%  $\text{Cl}^-$ ; 7 – 36,41%  $\text{K}^+$  и 0,52%  $\text{Cl}^-$ ; 8 – 5,43%  $\text{K}^+$  и 2,76%  $\text{Cl}^-$ ; 9 – двойная соль  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$ ; 10 – двойная соль  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$

Fig. Differential thermal analysis curves of solid phases of nitrate ammonium(NA) – potassium chloride(PC)-solvent system. 1 – NA; co-crystalization from water solution: 2 – 2.95% of  $\text{K}^+$  and 1.88% of  $\text{Cl}^-$ ; 3 – 9.91% of  $\text{K}^+$  and 2.80% of  $\text{Cl}^-$ ; 4 – 11.63% of  $\text{K}^+$  and 3.05% of  $\text{Cl}^-$ ; 5 – 12.23% of  $\text{K}^+$  and 1.43% of  $\text{Cl}^-$ ; co-crystalization from water ethanol medium: 6 – 32.82% of  $\text{K}^+$  and 1.52% of  $\text{Cl}^-$ ; 7 – 36.41% of  $\text{K}^+$  and 0.52% of  $\text{Cl}^-$ ; 8 – 5.43% of  $\text{K}^+$  and 2.76% of  $\text{Cl}^-$ ; 9 – double salt  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$ ; 10 – double salt  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$

Анализ результатов исследования образцов различного состава, полученных методом изотермической сокристаллизации, показал, что на кривых ДТА (рис., кр. 6,7) отсутствует эффект

плавления при  $157^\circ\text{C}$  (эвтектика при содержании НК 16%), то есть образовавшийся НК полностью связан или в двойную соль, или в твердый раствор с НА.

Кривая 9 – это двойная соль  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$ , полученная методом изотермической кристаллизации из воды при температуре  $90^\circ\text{C}$ , которая имеет полиморфное превращение при  $125^\circ\text{C}$  и плавление при  $275^\circ\text{C}$  с последующим экзотермическим разложением – характер эффектов близок к НК (128 и  $330^\circ\text{C}$ ). Кривая 10 – это двойная соль  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ , которая имеет полиморфные превращения при 90,  $158^\circ\text{C}$  и плавление при  $210^\circ\text{C}$  (подтверждено методом ВПА).

Анализ ДТА образцов, полученных из водной среды (кр. 2-5), показал, что двойных солей в составе образующихся твердых фаз нет, эвтектика нитрат аммония – хлорид аммония не наблюдается.

Фазовой стабильностью (до  $100^\circ\text{C}$ ) обладает образец 2, в котором минимальное количество иона  $\text{K}^+$  – 2,95%, а рост содержания  $\text{K}^+$  до 9,91; 11,63; 12,23% приводит к снижению температурного диапазона стабильности твердых фаз (до 95, 90,  $85^\circ\text{C}$  соответственно). Такая зависимость свойств образующихся твердых фаз при росте содержания иона  $\text{K}^+$  может быть связана с образованием твердого раствора НА и двойной соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{KNO}_3$ , о чем свидетельствует появление эндоэффекта при  $110^\circ\text{C}$  во всех образцах.

Известно, что кинетические параметры роста и формирования структуры твердой фазы в процессе кристаллизации зависят от температуры (изменяется вязкость среды, удельная энергия на границе раздела фаз, растворимость компонентов и степень переохлаждения системы) то есть, скорость формирования кристалла имеет сложную функциональную зависимость от температуры, а использование органического растворителя способствует изменению таких параметров, как растворимость компонентов в воде, диэлектрическая проницаемость и, в конечном итоге, может оказать влияние на физико-химические свойства формируемых кристаллов [10]. Исходя из этого, были проведены исследования по кристаллизации системы с заменой части водного раствора на 25, 50 и 75% этанолом. При использовании 25 и 75% этанола возникли сложности с получением однородной кристаллической фазы: в первом случае резко увеличилась растворимость системы, а во втором – кристаллический продукт комковался, поэтому дальнейшие исследования осуществляли при замене 50% воды на этанол. В табл. 1 приведены справочные данные по растворимости компонентов исследуемой системы в воде и этаноле [9, 11, 12].

Таблица 1

Растворимость компонентов системы в воде и этаноле  
 Table 1. Solubility of components of system in water and ethanol

Вещество	Температура, °С	Растворимость в этаноле, %	Растворимость в воде, %
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0	-	33,72
	19	0,6	-
	25	1,27	68,19
	100	-	44,01
KNO <sub>3</sub>	25	Не растворим	27,2
KCl	25	0,127	26,4

На рисунке кривые ДТА образцов 6, 7, 8 – твердые фазы, полученные из водно-этанольной среды. Использование водно-этанольного раствора приводит к значительным изменениям в составе формируемых твердых фаз: в основном, кристаллизуется НК, так как он не растворим в этаноле и только снижение исходного содержания ХК приводит к образованию твердой фазы с содержанием ионов Cl<sup>-</sup> – 1,88% и K<sup>+</sup> – 2,95%.

Как видно из результатов ДТА (рисунок), образцы 6 и 7 с содержанием иона K<sup>+</sup>, соответственно, 32,82 и 36,41% не имеют термоэффектов НК, что свидетельствует об образовании в системе твердых растворов между двойной солью NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·3KNO<sub>3</sub> и НА. Образец 8 с минимальным содержанием иона K<sup>+</sup> обладает фазовой стабильностью до температуры плюс 107°С.

В табл. 2 приведены значения энергии активации (E<sub>a</sub>) и константы скорости (K<sub>v</sub>) процесса термораспада образцов, рассчитанные по результатам ДТА.

Таблица 2

Энергия активации и константа скорости процесса термораспада образцов  
 Table 2. Activation energy and rate constant of thermal decomposition of samples

№ образца	Содержание K <sup>+</sup> , %	Содержание Cl <sup>-</sup> , %	E <sub>a</sub> , кДж/моль	K <sub>v</sub> , с <sup>-1</sup>
1	-	-	123	12,11
2	2,95	1,88	33	11,04
3	9,91	2,80	41	19,14
4	11,63	3,05	40	14,48
5	12,23	1,43	47	17,57
6	32,82	1,52	233	89,19
7	36,41	0,52	207	93,42
8	5,43	2,76	114	41,34

Энергия активации процесса термораспада окислителя, полученного из водно-этанольной среды (кривые 6 и 7 – содержание иона K<sup>+</sup>–32,82% и 36,41%) имеет значение в 2 раза выше, чем у НА (E<sub>на</sub> = 123 кДж/моль), а при содержании K<sup>+</sup> – 5,43% – 114 кДж/моль одновременно возрастает

константа скорости термического разложения образцов: НА – 12,11 с<sup>-1</sup>, образцы 6, 7, 8 – 89,19; 93,42; 41,34 с<sup>-1</sup> соответственно. Такие изменения в процессе термораспада окислителя, полученного в процессе сокристаллизации из водно-этанольной среды связаны с формированием в твердой фазе сложной наноконпозиции и соотношением в ней компонентов, содержащих в своей структуре ионы K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

## ВЫВОДЫ

Результаты исследования твердых фаз системы НА – ХК – растворитель при кристаллизации из водно-этанольной среды показали, что замена 50% воды на этанол приводит к существенным изменениям в закономерностях формирования кристалла и образованию окислителя с новыми физико-химическими свойствами: кристаллы имеют высокое содержание иона калия, который образует двойную соль и далее твердый раствор с НА, а содержание иона хлора в твердой фазе резко снижается, так как хлориды аммония и калия растворимы в этаноле.

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что использование органического растворителя при кристаллизации твердых фаз системы НА – ХК дает возможность направленно регулировать состав и свойства формируемого окислителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Милехин Ю.М., Парфенов Н.Н., Меркулов В.М., Ларионов Б.И., Банзула Ю.Б. Ракетные двигатели и проблемы освоения космического пространства. Сборник статей. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2005. С. 231-232; Milekhin Yu.M., Parfenov N.N., Merkulov V.M., Larionov B.I., Banzula Yu.B. Raketnye dvigateli i problemy osvoeniya kosmicheskogo prostranstva. Collection of articles. M.: TORUS PRESS. 2005. P. 231-232 (in Russian).
2. Шинсуки Т., Казуя С., Катсишико Т. Патент США №6846373. 2005; Shinsuke T., Kazuya S., Katsuhiko T. USA Patent N 6846373. 2005.
3. Машковцев В.Н., Попок В.Н., Еремина Л.Е., Лукина Н.В., Дудалова З.В. Патент РФ №2425821. 2011; Mashkovtsev V.N., Popok V.N., Eremina L.E., Lukina N.V., Dudalova Z.V. RF Patent N 2425821. 2011 (in Russian).
4. Заявка №2013113022 РФ. Дата поступления: 22.03.2013; Application №2013113022 of RF. Date of receipt: 22.03.2013.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Уч. пособие. М: Высш. Школа. 1981. 335 с.; Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Methods of the physical and chemical analysis of knitting substances: Tutorial. M.: Vysshaya shkola. 1981. 335 p. (in Russian).
6. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука. 1976. 264 с.; Glazkova A.P. Catalysis of combustion of explosives. M.: Nauka. 1976. 264p. (in Russian).

7. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия. 1973. 144 с.;  
Susel'nikova V.M., Kiseleva E.K.. Guide to preparation of titration solutions. L.: Khimiya. 1973. 144 p. (in Russian).
8. Brian K., Aaron J. Norman H. Патент США №6673172. 2004;  
Brian K., Aaron J. Norman H. USA Patent N 6673172. 2004.
9. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные. М-Л.: АН СССР. 1961. Т. 2. 585 с.;  
Voskresenskaya N.K. The handbook on fusibility of systems from waterless inorganic salts. Systems threefold, threefold, mutual and more complexe one. M-L.: AN USSR. 1961. V.2. 585 p. (in Russian).
10. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия. 1979. 344 с.;  
Khamskiy E.V. Crystallization in the chemical industry. M.: Khimiya. 1979. 344 p. (in Russian).
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров М.Л. Справочник по растворимости: Бинарные системы. М-Л.: АН СССР. Т. 1. кн. 2. 1963. 1120 с.;  
Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov M.L. Handbook on solubility: Binary systems. M.-L.: AN USSR. 1963. V. 1. Book 2. 1120 p. (in Russian).
12. Никольский Б.П. Справочник химика: химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. М.: Химия. 1965. 1008 с.;  
Nikol'skiy B.P. Handbook of chemist: chemical equilibrium and kinetics, properties of solutions, electrode processes. M. Khimiya. 1965. 1008 p. (in Russian).

Кафедра технологии неорганических и органических веществ

УДК 661.872:536.5+544.77+538.9

В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев, Г.Г. Михайлов

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОЙ «ЖЕЛЕЗНОЙ СЛЮДКИ»

(Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет))  
e-mail: mirasov@gmail.com

*Изучены фазовые превращения оксигидроксидов железа(III), образующихся при взаимодействии перекиси водорода с растворами  $FeSO_4$  и (или) суспензиями  $Fe(OH)_2$ , в процессе гидротермальной обработки ( $150\div 220^\circ C$ ) в растворах гидроксида калия с концентрацией  $1\div 5$  М. Обобщены зависимости фазового состава формирующихся продуктов, а также размера и морфологии кристаллов  $\alpha-Fe_2O_3$  от параметров термообработки и фазового состава исходного  $FeOOH$ . Уточнены условия получения синтетической «железной слюдки».*

**Ключевые слова:** окисление; оксигидроксиды железа(III); гидротермальная обработка; фазовые превращения; «железная слюдка»

### ВВЕДЕНИЕ

Оксигидроксиды и оксиды железа(III) находят применение в качестве сорбентов, неорганических пигментов, полировальных и магнитных материалов [1]. Так, оксид железа (III)  $\alpha$ -модификации с пластинчатой формой кристаллов, известный в промышленности как «железная слюдка» (ЖС), применяется в качестве термостойкого антикоррозионного пигмента в грунтовках и красках

[2]. Известна природная и синтетическая ЖС. Природная ЖС характеризуется высокой полидисперсностью и содержит примесные фазы. Синтетическая ЖС гораздо более однородна по фазовому и дисперсному составу, благодаря чему имеет более высокие функциональные свойства.

Среди известных способов синтеза нанодисперсных оксидов металлов, в том числе оксида железа (III) [3, 4], большое развитие получил гид-

ротермальный синтез [4-8], отличающийся меньшей продолжительностью и позволяющий получать высокодисперсные оксидные материалы с узким распределением частиц по размерам и более высоким качеством. В [9] описана технология получения ЖС, включающая две стадии: а) окисления в квазистационарных условиях ( $t$ , pH const) железа (II) в водных растворах  $\text{FeSO}_4$  и (или) суспензиях  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; б) гидротермальной обработки (ГТО) полученных оксигидроксидов железа (III) в растворах гидроксида натрия, в ходе которой различные модификации  $\text{FeOON}$  испытывают превращение в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Данная технология имеет два существенных недостатка. Во-первых, на стадии окисления в качестве побочного продукта на 1 тн пигмента образуется  $\sim 1,7$  тн  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , который в настоящее время не имеет широкого спроса. Поэтому замена в данной технологии  $\text{NaOH}$  на  $\text{KOH}$  привлекательна тем, что  $\text{K}_2\text{SO}_4$  далее может использоваться в качестве калийного удобрения. Во-вторых, получаемая ЖС имеет размер кристаллов в плоскости пластины не менее 3 мкм, что из-за быстрой седиментации не позволяет использовать данный пигмент в связующих с низкой вязкостью, например, в воднодисперсионных антикоррозионных красках. Учитывая корреляцию размера кристаллов ЖС от размера исходных кристаллов  $\text{FeOON}$  [9,10], целесообразно применить на стадии окисления окисляющий агент с большей активностью, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Целью данной работы являлось изучение влияния температуры и pH на фазовый и дисперсный состав осадка, образующегося в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ , и последующие превращения  $\text{FeOON}$  при гидротермальной обработке в растворах  $\text{KOH}$ ; определение факторов, влияющих на размер и морфологию кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза использовали реагенты квалификации "х.ч." в виде растворов в дистиллированной воде: 1,1 М  $\text{FeSO}_4$ , 3,8 М  $\text{KOH}$  и 0,9 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Окисление проводили в реакторе объемом 0,5 дм<sup>3</sup>, снабженном мешалкой, системами термостатирования и непрерывного дозирования растворов  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и измерения pH среды. Во всех экспериментах поддерживали постоянными скорость окисления ионов железа (II) –  $15 \pm 1$  ммоль/(дм<sup>3</sup>·мин) и концентрацию Fe (II) в исходном растворе (суспензии) –  $0,51 \pm 0,02$  моль/ дм<sup>3</sup>, а варьировали температуру  $t$  (от 20 до 85 °С) и величину pH реакционной среды (от 4,0 до 13,0), при которых проводились эксперименты. Подробности методики были описаны ранее [11].

Укрупненные образцы  $\text{FeOON}$  получали аналогично при следующих параметрах ( $t$ ; pH): образец 1 – (20; 7,0); образец 2 – (15; 11,0). Осадки отмывали от маточного раствора, после чего репульпировали в дистиллированной воде или водных растворах  $\text{KOH}$  с концентрацией ( $C_{\text{KOH}}$ ) от 1 до 5 М (концентрация железа в суспензии во всех опытах составляла 50 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Суспензии  $\text{FeOON}$  заливали в стальные автоклавы объемом 0,07 дм<sup>3</sup>, футерованные фторопластом (коэффициент заполнения автоклава – 0,8). Автоклавы устанавливали на вращающуюся раму для перемешивания суспензии, которую помещали в предварительно нагретый термошкаф. ГТО проводили при 150, 175, 200 и 220 °С в течение 2,0 ч. Время нагрева автоклавов до заданной температуры не превышало 0,5 ч, точность поддержания температуры  $\pm 5$  °С. Полученные образцы отмывали водой и высушивали до постоянной массы на воздухе при 105 °С.

Структуру образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для цифровой регистрации данных. Средний размер  $d$  кристаллов рассчитывали по формуле Дебая. В качестве аналитических были выбраны не накладывающиеся рефлексы фаз с кристаллографическими индексами ( $hkl$ ):  $\alpha\text{-FeOON}$  – (110);  $\gamma\text{-FeOON}$  – (120);  $\delta\text{-FeOON}$  – (101);  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – (220);  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – (012). Массовую долю фаз  $\alpha\text{-FeOON}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образцах, подвергнутых ГТО, рассчитывали из интегральных интенсивностей рефлексов этих фаз. Образцы исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РСА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80, а также методами термогравиметрии и термоанализа на синхронном ТГ/ДСК анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos для анализа состава выделяющихся газов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Фазы, образующиеся в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ .*

По данным РФА, в зависимости от параметров процесса окисления, в исследованной системе могут образовываться оксигидроксиды железа(III)  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификаций, а также оксид железа(III)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты РФА приведены в табл.1, из которой следует, что фаза  $\alpha\text{-FeOON}$  формируется во всем исследованном интервале pH;  $\gamma\text{-FeOON}$  – в интервале pH 5,5 ÷ 8,5;  $\delta\text{-FeOON}$

– при  $\text{pH} \geq 10,5$ ; а фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – в интервале  $\text{pH} 5,5 \div 13,0$ . С ростом температуры или  $\text{pH}$  отмечено уменьшение полуширины рентгеновских рефлексов всех синтезированных фаз, что свидетельствует об увеличении среднего размера  $d$  кристаллов, причем при фиксированном значении одного из параметров ( $t = \text{const}$  или  $\text{pH const}$ ) величина  $d$  монотонно возрастает с ростом другого (табл. 1).

**Таблица 1**

**Фазовый и дисперсный составы осадка, образующегося в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$**

**Table 1. The phase and disperse composition of obtained samples of  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$  system**

pH	Температура $t$ , °C			
	20	40	60	85
4,0	$\alpha(100)$ 9	$\alpha(100)$ 12	$\alpha(100)$ 19	$\alpha(100)$ 40
5,5	$\alpha(40)+\gamma(60)$ 8 7	$\alpha(80)+\gamma(20)$ 12 9	$\alpha(95)+\gamma(5)$ 18 12	$\alpha(5)+\gamma^*(95)$ – 23
6,5	$\alpha(50)+\gamma(50)$ 8 7	$\alpha(100)$ 10	$\alpha(40)+\gamma^*(60)$ 12 20	$\gamma^*(100)$ 27
8,5	$\alpha(80)+\gamma(20)$ 9 10	$\gamma^*(100)$ 20	$\gamma^*(100)$ 23	$\gamma^*(100)$ 30
10,5	$\alpha(10)+\gamma^*(90)$ 10 20	$\gamma^*(100)$ 23	$\gamma^*(100)$ 25	$\gamma^*(100)$ 40
13,0	$\delta(100)$ 8	$\alpha(40)+\delta(60)$ 10 10	$\alpha(40)+\delta(60)$ 15 16	$\alpha(45)+\gamma^*(45)+\delta(10)$ 15 50 –

Примечание: Условные обозначения:  $\alpha$  – фаза  $\alpha\text{-FeOOH}$ ;  $\gamma$  – фаза  $\gamma\text{-FeOOH}$ ;  $\delta$  – фаза  $\delta\text{-FeOOH}$ ;  $\gamma^*$  – фаза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . После символа фазы в скобках приведено ее содержание в образцах в масс. %. Под символом фазы приведен средний размер ее кристаллов (нм) по данным рентгенофазового анализа

Note: designation:  $\alpha$  –  $\alpha\text{-FeOOH}$  phase;  $\gamma$  –  $\gamma\text{-FeOOH}$  phase;  $\delta$  –  $\delta\text{-FeOOH}$  phase;  $\gamma^*$  –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase. After the phase symbol the mass fraction of phase in a sample (wt. %) is presented in bracket. Under phase symbol the average crystal size  $d$  (nm) is presented on the X-Ray diffraction data

Найденная зависимость фазового и дисперсного состава осадка, формирующегося в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ , от параметров процесса окисления согласуется с результатами исследования аналогичных систем [10-14] и свидетельствует о том, что рост кристаллов при окислении железа(II) в водных растворах его солей и (или) в суспензиях гидроксида железа(II), особенно в области низких температур, протекает в условиях высоких пересыщений. Вследствие этого, уменьшается средний размер кристаллов осадков, возрастает их дефектность, образуются фазы с менее упорядоченной кристаллической структурой, в частности  $\delta\text{-FeOOH}$ .

Для последующего изучения превращений фаз в процессе ГТО были дополнительно синтези-

рованы два укрупненных образца  $\text{FeOOH}$ . По данным РФА образец № 1 представляет собой смесь фаз  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-FeOOH}$  с массовой долей каждой из фаз около 50 мас. % и средним размером кристаллов 7 и 4 нм, соответственно, а образец № 2 представлен фазой  $\delta\text{-FeOOH}$  со средним размером кристаллов 14 нм. По результатам РСА, ТГ- и масс-спектрометрического анализов эти воздушно-сухие образцы характеризуются эмпирическим составом:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,97\text{H}_2\text{O} \cdot 0,08\text{SO}_3$  (образец № 1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,46\text{H}_2\text{O}$  (образец № 2).

*Превращения образцов  $\text{FeOOH}$  при ГТО.*

По данным РФА образец № 1 ( $\alpha$ - +  $\gamma\text{-FeOOH}$ ), подвергнутый ГТО в дистиллированной воде при 150 °C, представляет собой смесь  $\alpha\text{-FeOOH}$  (35 мас. %) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (65 мас. %) со средним размером кристаллов, соответственно, 10 и 13 нм (табл. 2). Таким образом, в данных условиях фазы  $\gamma$ - и частично  $\alpha\text{-FeOOH}$  испытывают превращение в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В образцах, подвергнутых ГТО в воде при более высоких температурах, возрастает массовая доля фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вплоть до 100 мас. % при  $t \geq 200$  °C. Фаза  $\delta\text{-FeOOH}$  (образец № 2), подвергнутая ГТО в дистиллированной воде, во всем температурном интервале (150 – 220 °C), испытывает превращение в фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , являющуюся, таким образом, наиболее термодинамически устойчивой в данных условиях. Следует отметить, что средний размер получающихся при ГТО кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  почти не зависит от температуры гидротермальной обработки и составляет около 16 нм (табл. 2).

При ГТО образца № 1 при температуре 150 °C в растворах KOH с концентрацией от 1 до 5 М протекает превращение из  $\gamma$ - в  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Средний размер кристаллов  $\alpha\text{-FeOOH}$  увеличивается с ростом концентрации KOH. Образец № 1, подвергнутый ГТО в растворах KOH при температуре 175 °C, представляет собой смесь фаз  $\alpha\text{-FeOOH}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , причем массовая доля фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в этих образцах практически не зависит от концентрации  $C_{\text{KOH}}$  в растворе и составляет около 60 мас. %. В зависимости от концентрации щелочи при температурах 200 и 220 °C может образоваться как смесь  $\alpha\text{-FeOOH}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , так и однофазный оксид  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Из табл.2 следует, что массовая доля  $\alpha\text{-FeOOH}$  при заданной температуре с ростом концентрации щелочи изменяется не монотонно и имеет ярко выраженный максимум около 1 М. С увеличением температуры массовая доля  $\alpha\text{-FeOOH}$  в двухфазных образцах уменьшается и расширяется область концентраций щелочи, при которых формируются однофазные образцы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Закономерности превращений  $\delta$ -FeOOH (образец № 2) в растворах KOH при ГТО аналогичны вышеописанным. Отличия заключаются в снижении температуры образования  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сужении при фиксированной температуре ГТО интервала концентраций KOH, в котором образуется смесь  $\alpha$ -FeOOH и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оба эффекта мож-

но объяснить большей реакционной способностью  $\delta$ -FeOOH по сравнению с  $\gamma$ - и  $\alpha$ -FeOOH. Данные [13] свидетельствуют о том, что  $\delta$ -FeOOH в случае длительной термообработки в растворе FeSO<sub>4</sub> уже при 60 °C испытывает превращение в  $\alpha$ -FeOOH, а при  $t \geq 80$  °C – в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2

Фазовый и дисперсный составы осадка, полученного при ГТО образцов FeOOH в воде и растворах KOH  
Table 2. The phase and disperse composition of the samples obtained with the HTT in a water and KOH solutions

Образец	C <sub>KOH</sub> , М	Температура ГТО, °C			
		150	175	200	220
Образец № 1 ( $\alpha$ - + $\gamma$ -FeOOH)	0	$\alpha(35)+\alpha^*(65)$ 10(РФА)13(РФА)	$\alpha(10)+\alpha^*(90)$ – 10(РФА)	$\alpha^*(100)$ 21(РФА)	$\alpha^*$ 35(РФА)
	1	$\alpha(100)$ 13(РФА)	$\alpha(45)+\alpha^*(55)$ 10(РФА) 7(РФА)	$\alpha(35)+\alpha^*(65)$ 20(РФА) 57(РФА)	$\alpha^*(100)$ > 100(РФА)
	2	$\alpha(100)$ 15(РФА)	$\alpha(50) + \alpha^*(50)$ 13(РФА) 8(РФА)	$\alpha^*(100)$ > 100(РФА)	$\alpha^*(100)$ > 100(РФА) 350(РЭМ)
	3	$\alpha(100)$ 18(РФА)	$\alpha(50)+\alpha^*(50)$ 9(РФА) 6(РФА)	$\alpha^*(100)$ 4000x75(РЭМ)	$\alpha^*(100)$ 8000x100(РЭМ)
	5	$\alpha(100)$ 31(РФА) 250x15(РЭМ)	$\alpha(30)+\alpha^*(70)$ 9(РФА) 7(РФА)	$\alpha^*(100)$ 8000x100(РЭМ)	$\alpha^*(100)$ 8000x100(РЭМ)
Образец № 2 ( $\delta$ -FeOOH)	0	$\alpha^*(100)$ 16(РФА)	$\alpha^*(100)$ 16(РФА)	–	$\alpha^*(100)$ 17(РФА)
	1	$\alpha(100)$ 27(РФА)	$\alpha(60)+\alpha^*(40)$ 29(РФА) 7(РФА)	–	$\alpha^*(100)$ 40(РФА)
	2	$\alpha(100)$ 31(РФА)	$\alpha(65)+\alpha^*(35)$ 25(РФА) 15(РФА)	–	$\alpha^*(100)$ 35(РФА)
	3	$\alpha(75)+\alpha^*(25)$ 28(РФА) 18(РФА)	$\alpha(65)+\alpha^*(35)$ 27(РФА) 18(РФА)	–	$\alpha^*(100)$ 35(РФА)
	5	$\alpha^*(100)$ 27(РФА)	$\alpha^*(100)$ 30(РФА)	–	$\alpha^*(100)$ 35(РФА) 75 x15(РЭМ)

Примечание: Условные обозначения:  $\alpha$  – фаза  $\alpha$ -FeOOH;  $\alpha^*$  – фаза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После символа фазы в скобках приведено ее содержание в образцах в масс. %. Под символом фазы приведен средний размер ее кристаллов (нм) по данным рентгенофазового анализа (РФА) или растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Note: Designation:  $\alpha$  –  $\alpha$ -FeOOH phase;  $\alpha^*$  –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. After the index phase its mass fraction in the sample (wt. %) is shown. After the phase symbol the average crystal size  $d$  (nm) is shown on the X-Ray diffraction data (XRD) or scanning electron microscopy (SEM)

От параметров термообработки зависит не только фазовый состав, но и средний размер и габитус кристаллов образующихся фаз. Так,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующийся при ГТО образцов № 1 ( $\alpha$ - +  $\gamma$ -FeOOH) и № 2 ( $\delta$ -FeOOH) в дистиллированной воде, имеет изометричную форму кристаллов (рисунок а, в). С ростом концентрации KOH в интервале от 1 до 2 М линейные размеры кристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличиваются, ярче проявляется их огранка, а при C<sub>KOH</sub>  $\geq$  3 М изометричный габитус кристаллов сменяется пластинчатым (рисунок б). С ростом температуры или концентрации щелочи при фиксированном значении другого параметра происходит монотонное увеличение

среднего размера кристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в направлениях их преимущественного роста. При C<sub>KOH</sub>  $\geq$  3 М и  $t = \text{const}$  средние размеры кристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плоскости (001) D(001), образующиеся при ГТО фазы  $\delta$ -FeOOH, приблизительно в 100 раз меньше, чем в случае ГТО образца № 1. Например, при ГТО этих образцов (220 °C) в 5 М растворе KOH величина D(001) составляет 0,075 и 8 мкм соответственно (рисунок б, г). Очевидно, это является следствием более высокой реакционной способности  $\delta$ -FeOOH по сравнению с  $\gamma$ - и  $\alpha$ -FeOOH, что приводит к образованию большего числа зародышей  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

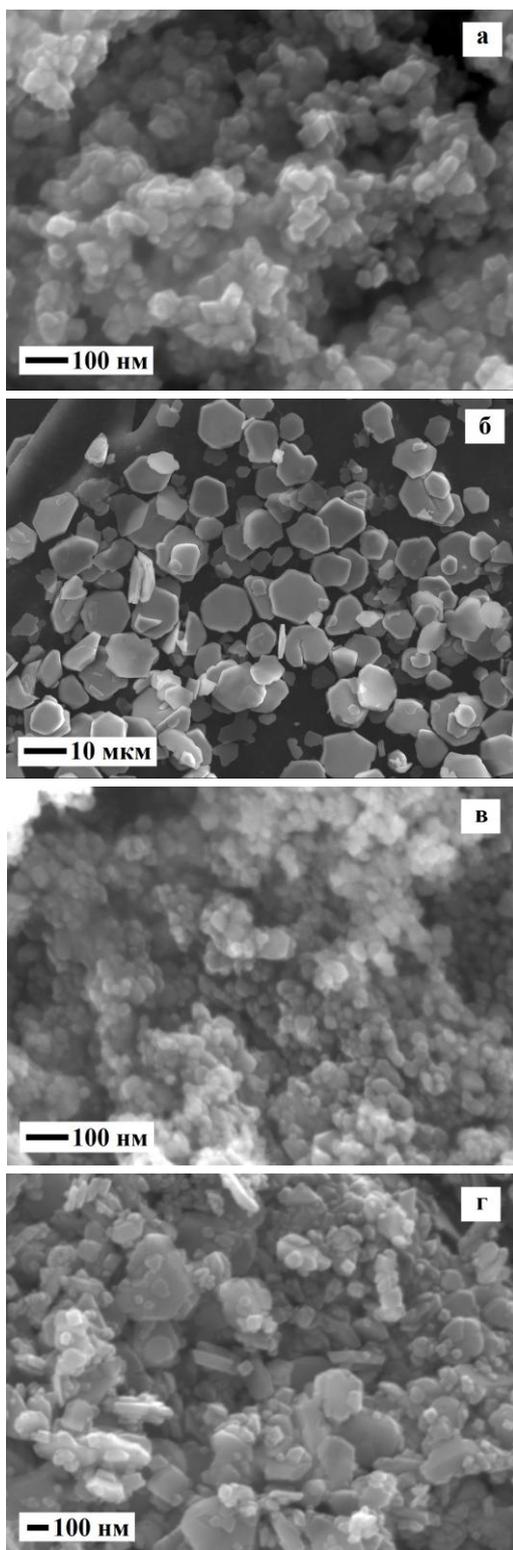


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения кристаллов  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных при различных параметрах ГТО образца № 1: [а – (200; 0), б – (220; 3)] и образца № 2: [в – (220; 0), г – (220; 3)]. В шифре образцов (а; б) величина а соответствует температуре ГТО в °С, б – молярная концентрация КОН в растворе

Fig. 1. SEM images of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  crystals being formed during HTT of sample N 1: [а – (200; 0), б – (220; 3)] and N 2: [в – (220; 0), г – (220; 3)]. In the sample code (а, б) the numbers а and б correspond to temperature of HTT (in °С) and  $C_{\text{KOH}}$  (in mol/l)

## ВЫВОДЫ

Обнаружено, что средний размер кристаллов фаз ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), образующихся в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ , при фиксированном значении pH увеличивается с ростом температуры, а при фиксированном значении t увеличивается с ростом pH.

Показано, что при гидротермальной обработке  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  в растворах КОН с концентрацией выше 3 М при температуре 220 °С образуется нанодисперсный  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с пластинчатой формой кристаллов, представляющий практический интерес как термостойкий, антикоррозионный пигмент типа «железная слюдка».

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Cornell R.M., Schwertmann U.** The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. 694 p.
2. **Яковлев А.Д.** Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат. 2008. 448 с.;  
**Yakovlev A.D.** Chemistry and technology of lacquer coating. SPb.: Khimizdat. 2008. 448 p. (in Russian).
3. **Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М.** Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. М.: АгроПрессДизайн. 2007. 102 с.;  
**Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M.** Nanomaterials. Classification, properties features, application and obtaining technology. M.: AgroPressDizaiyn, 2007. 102 p. (in Russian).
4. **Алымов М.И., Зеленский В.А.** Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ. 2005. 52 с.;  
**Alymov M.I., Zelenskiy V.A.** Methods of obtaining and physical-mechanic properties of volume nano crystal materials. M.: MIFI. 2005. 52 p. (in Russian).
5. **Вургупа К., Адшири Т.** // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007. V. 53. N 2. P. 117-120.
6. **Зима Т.М., Бакланова Н.И., Уткин А.В.** // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 935-940;  
**Zima T.M., Baklanova N.I., Utkin A.V.** // Inorg. mat. 2012. V. 48. N 8. P. 821-826 (in Russian).
7. **Мескин П.Е., Гаврилов А.И., Максимов В.Д., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р.** // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 11. С. 1755-1764;  
**Meskin P.E., Gavrillov A.I., Maksimov V.D., Ivanov V.K., Churagulov B.P.** // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. N 11. P. 1648-1656.
8. **Долгополова Е.А., Иванова О.С., Иванов В.К.** // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 10. С. 1387-1391;  
**Dolgopolova E.A., Ivanova O.S., Ivanov V.K.** // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. N 10. P. 1303-1307.
9. **Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г.** // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 1. С. 13-15;  
**Tolchev A.V., Bagautdinova R.R., Kleshhev D.G.** // Lakokrashochnye materialy i ikh primenenie. 2001. N 1. P. 13-15. (in Russian).
10. **Клещев Д. Г.** // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 1. С. 46-53;  
**Kleshhev D.G.** // Inorg. mat. 2005. V. 41. N 1. P. 42-49.

11. Tolchev A.V., Kleschov D.G., Bagautdinova R.R., Pervushin V.Yu. // Mat. Chem. & Phys. 2002. V. 74. N 3. P. 336-340;
12. Datta N.C. // J. Sci. Industr. Res. 1981. V. 40. N 9. P. 571-583.
13. Kijama M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. N 7. P. 1646-1650.
14. Чухров Ф.Е. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР. 1955. 225 с.;  
Chukhrov F.E. Colloids in Earth crust. M.: AN SSSR. 1955. 225 p. (in Russian).

Кафедра общей и экспериментальной физики

УДК 578.84: 541.138 : 66.097

О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, М.В. Ишуткина

### СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНДИОЛОВ ЭФИРАМИ ОРТО-ТИТАНОВОЙ И ОРТО-КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: helevina@yandex.ru

*Изучено структурирование жидких полидиметилсилоксандиолов эфирами орто-титановой и орто-кремниевой кислот. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Рассчитаны эффективные константы скоростей структурирования при температурах 130, 140, 150 и 160°C и величины энергий активации реакций.*

*Введение катализатора – фталоцианина олова приводит к существенному увеличению скорости структурирования. Высказаны соображения о механизме действия фталоцианина олова.*

*Материалы с вулканизированными покрытиями на основе жидких полидиметилсилоксандиолов обладают высокими физико-механическими свойствами и огнестойкостью.*

**Ключевые слова:** полидиметилсилоксандиолы, структурирование, эфиры орто-титановой и орто-кремниевой кислот, катализатор

Вулканизация полиорганосилоксанов с концевыми силанольными группами – эфирами орто-титановой кислоты изучена в работах [1-4]. При повышенных температурах (более 100°C) вулканизация идет со значительной скоростью и протекает по схеме:

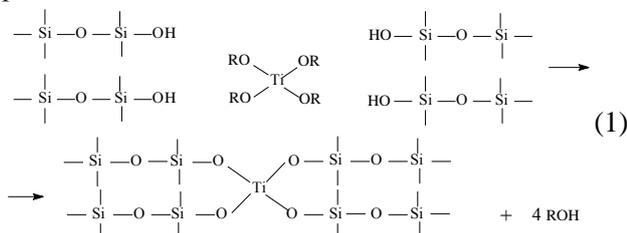


Схема (1) отражает лишь конечный результат структурирования. Реакция имеет ступенчатый характер и при комнатной температуре образуются растворимые полимеры [2]. Таким образом, эфиры орто-титановой кислоты на первых стадиях структурирования реагируют как бифункциональные соединения, увеличивая молеку-

лярную массу линейных молекул. Конденсация полисилоксандиолов с эфирами орто-титановой кислоты протекает через образование промежуточного комплекса двух молекул полисилоксандиола с одной молекулой эфира орто-титановой кислоты (RO)<sub>4</sub>Ti, что объясняется высокими координационными свойствами титана [5].

В отличие от структурирования полидиметилсилоксандиолов эфирами орто-титановой кислоты, протекающего при высоких температурах с большой скоростью, структурирование эфирами орто-кремниевой кислоты (тетраэтоксисиланом, этилсиликатом-40 и др.) даже при повышенных температурах без катализаторов идет медленно [6]. Повысить скорость структурирования полидиметилсилоксандиолов представилось возможным путем совместного использования эфиров орто-титановой и орто-кремниевой кислот. При этом улучшаются также некоторые свойства материалов с вулканизированными покрытиями на жидких полидиметилсилоксандиолах.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных вулканизации полиорганосилоксандиолов эфирами *орто*-титановой кислоты какие-либо сведения о совместном использовании для структурирования полидиметилсилоксандиолов эфиров *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот в литературе отсутствуют. Нет сведений о свойствах материалов с вулканизованными покрытиями на основе полидиметилсилоксандиолов.

Цель настоящей работы – изучение структурирования жидких полидиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот, а также свойств материалов с получаемыми вулканизованными покрытиями.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидких полидиметилсилоксандиолов были использованы жидкие низкомолекулярные силоксановые каучуки СКТН марок А и Г с молекулярной массой 20000-40000 и 80000-100000, соответственно, и отличающиеся друг от друга количеством силанольных групп. В жидкие силоксановые каучуки вводили эфиры *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот в количестве 5 масс. % каждого.

Композиции готовили путем смешения жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН и эфиров *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот до образования гомогенной массы.

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре AVATAR<sub>TM</sub> 360-FT-IR-ESP. Образцы готовили по стандартной методике табулирования в бромиде калия [7].

В качестве катализатора структурирования использовали фталоцианин олова (II), полученный сплавлением фталонитрила с хлоридом олова (II) [8].

Кинетика структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН марок А и Г эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот изучалась по содержанию гель-фракции. Количество гель-фракции в отвержденных силоксановых пленках определяли по методике, изложенной в работе [9].

Установлено, что при температурах 130, 140, 150 и 160°C реакция структурирования жидких каучуков описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Логарифмическое видоизменение этого уравнения имеет вид [9]:

$$-\lg(1-p/100) = (k_{эф}/2.303) \tau, \quad (2)$$

где  $p$  – содержание гель-фракции в отверждаемых образцах, %;  $k_{эф}$  – эффективная константа скоро-

сти структурирования каучуков,  $c^{-1}$ ;  $\tau$  – продолжительность структурирования, с.

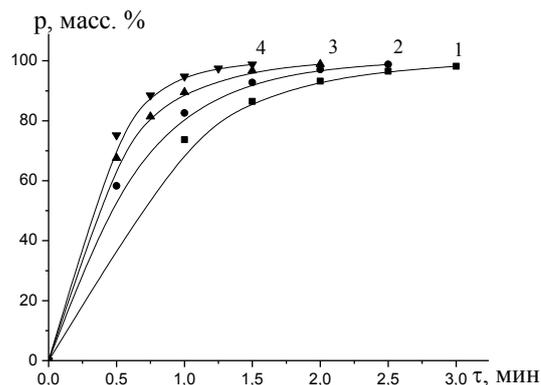


Рис. 1 а. Зависимость содержания гель-фракции от времени структурирования силиконового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтокситана и 5 масс. % этилсиликата-40, при температурах: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

Fig. 1 a. Dependence of gel-fraction content on the time of siloxane rubber SKTN –A structurization containing 5 mass. % of tetraethoxytitan and 5 mass. % of ethylsilicate -40 at temperatures of : 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

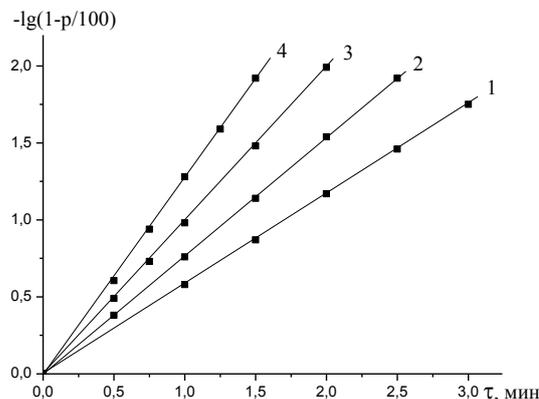


Рис. 1 б. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования силиконового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтокситана и 5 масс. % этилсиликата-40, при температурах: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

Fig. 1 б. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxane rubber SKTN –A structurization containing 5 mass. % of tetraethoxytitan and 5 mass. % of ethylsilicate -40, at temperatures of : 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

На рис. 1а представлены зависимости содержания гель-фракции ( $p$ , масс. %) от продолжительности структурирования жидкого силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтокситана и 5 масс. % этилсиликата-40 при температурах 130, 140, 150 и 160°C, а также логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования (рис. 1б). Из рис. 1б видно, что реакция структурирования удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Аналогичные закономерности наблюдаются и при структурировании жидкого силоксанового каучука СКТН-А тетрапропокситаном, тетрабутокситаном в

сочетании с этилсиликатом-40 и тетраэтоксисиланом, а также для реакции структурирования жидкого силоксанового каучука СКТН-Г эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот.

В табл. 1 приведены эффективные константы скоростей структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 масс. % эфира *орто*-титановой кислоты и 5 масс. % эфира *орто*-кремниевой кислоты, рассчитанные по уравнению (2), и величины энергий активации реакций структурирования. Из данных таблицы видно, что скорость структурирования жидких каучуков эфирами *орто*-титановой кислоты уменьшается в ряду:

тетраэтоксититан > тетрапропоксититан > тетрабутоксититан

Таблица 1

**Эффективные константы скоростей и величины энергий активации реакции структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 масс.% эфира *орто*-титановой кислоты и 5 масс. % эфира *орто*-кремниевой**  
**Table 1. The effective rate constants and the activation energies of structurization of reaction of liquid siloxane rubbers SKTN containing 5 mass. % of the ester of *ortho*-titanium acid and 5 mass. % of the ester of *ortho*-silicic acid**

Марка силоксанового каучука	Эфир <i>орто</i> -титановой кислоты	Эфир <i>орто</i> -кремниевой кислоты	k <sub>эф</sub> ·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup> , при структурировании при температурах, °С				E <sub>a</sub> , кДж/моль
			130	140	150	160	
СКТН-А	тетраэтоксититан	этилсиликат-40	7,10	11,6	16,8	25,1	64
СКТН-А	тетрапропоксититан	этилсиликат-40	6,25	9,92	15,4	23,4	67
СКТН-А	тетрабутоксититан	этилсиликат-40	5,49	8,90	14,1	21,9	63
СКТН-А	тетраэтоксититан	тетраэтоксисилан	6,54	10,3	15,9	24,0	66
СКТН-А	тетрапропоксититан	тетраэтоксисилан	5,72	9,21	14,5	29,4	69
СКТН-А	тетрабутоксититан	тетраэтоксисилан	5,07	8,34	13,4	21,0	63
СКТН-Г	тетраэтоксититан	этилсиликат-40	4,28	6,74	10,4	15,7	66
СКТН-Г	тетрапропоксититан	этилсиликат-40	3,76	6,06	9,53	14,7	69
СКТН-Г	тетрабутоксититан	этилсиликат-40	3,32	5,46	8,78	13,8	65
СКТН-Г	тетраэтоксититан	тетраэтоксисилан	3,87	6,19	9,67	14,8	68
СКТН-Г	тетрапропоксититан	тетраэтоксисилан	3,44	5,61	8,96	14,0	71
СКТН-Г	тетрабутоксититан	тетраэтоксисилан	3,05	5,09	8,29	13,2	

Примечание: ошибка в определении гель-фракции 5-7 масс. %

Note: error of gel-fraction determination is 5-7%

Аналогичная закономерность подтверждена данными табл. 2 при изучении структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН эфирами *орто*-титановой кислоты в отсутствие эфиров *орто*-кремниевой кислоты. По-видимому, эффективность структурирования жидких силоксановых каучуков эфирами *орто*-титановой кислоты обусловлена, в основном, высокими координационными свойствами титана, относительное содержание которого уменьшается в вышеуказанному ряду [5].

Таблица 2

**Эффективные константы скоростей и величины энергий активации реакции структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 масс.% эфира *орто*-титановой кислоты**  
**Table 2. The effective rate constants and the activation energies of structurization reaction of liquid siloxane rubber SKTN, containing 5 mass. % of ester of the *ortho*-titanium acid**

Марка силоксанового каучука	Эфир <i>орто</i> -титановой кислоты	k <sub>эф</sub> ·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup> , при структурировании при температурах, °С				E <sub>a</sub> , кДж/моль
		130	140	150	160	
СКТН-А	тетраэтоксититан	1,99	4,54	9,83	20,3	65
СКТН-А	тетрапропоксититан	1,68	3,97	8,90	19,0	68
СКТН-А	тетрабутоксититан	1,43	3,50	8,12	17,9	71
СКТН-Г	тетраэтоксититан	1,14	2,67	5,92	12,5	67
СКТН-Г	тетрапропоксититан	0,96	2,33	5,35	11,7	70
СКТН-Г	тетрабутоксититан	0,81	2,05	4,87	11,0	73

Примечание: ошибка в определении гель-фракции 5-7 масс. %

Note: error of gel-fraction determination is 5-7%

Данные табл. 1 и 2 показывают, что композиции на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука СКТН-А структурируются со значительно большей скоростью, чем композиции на основе каучука СКТН-Г. Это можно объяснить большей вязкостью каучука СКТН-Г и меньшим содержанием в нем силанольных групп Si-OH, по которым происходит поликонденсация эфирами *орто*-титановой кислоты.

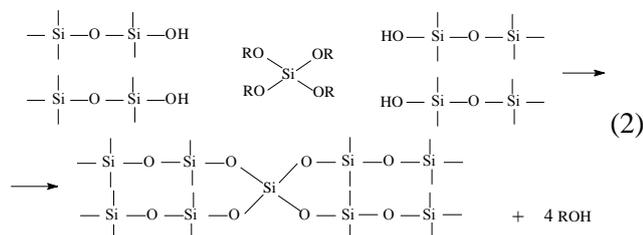
Значения величин энергий активации реакций структурирования каучуков СКТН-А и СКТН-Г, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что молекулярная масса жидких силоксановых каучуков СКТН на величины энергий активации существенного влияния не оказывает. С увеличением молекулярной массы эфира *орто*-титановой кислоты величины энергий активации структурирования каучуков незначительно возрастают.

Композиции на основе жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков, содержащие эфиры *орто*-титановой и *орто*-кремниевой ки-

слот, стабильны при комнатной температуре. Это дает возможность использовать эти композиции для производства рулонных текстильных материалов с вулканизованным силоксановым покрытием. Стабильность таких композиций при комнатной температуре является существенным преимуществом по сравнению с композициями холодной вулканизации на основе жидких силоксановых каучуков, содержащих в качестве структурирующих соединений эфиры *орто*-кремниевой кислоты: тетраэтоксисилан, этилсиликат-40, этилсиликат-32 и другие соединения, а в качестве катализаторов – октоат олова, дибутиллауринат олова и другие оловоорганические катализаторы, продолжительность стабильности которых не превышает 15 мин.

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы гель-фракции, получаемые при структурировании полидиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой кислоты и смесями эфиров *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот. Наблюдалось появление новых полос поглощения при структурировании полидиметилсилоксандиолов тетраэтоксититаном при  $978\text{ см}^{-1}$ , тетрапропоксититаном при  $979\text{ см}^{-1}$ , тетрабутоксититаном при  $980\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы поглощения относятся к валентным колебаниям группировки  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-$  [3,10].

Эффективные константы скоростей структурирования полидиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот, приведенные в табл. 1, значительно больше эффективных констант скоростей структурирования эфирами *орто*-титановой кислоты, приведенных в табл. 2. По-видимому, в присутствии эфиров *орто*-титановой кислоты эфиры *орто*-кремниевой кислоты (этилсиликат-40, тетраэтоксититан) также могут структурировать полидиметилсилоксандиолы по схеме:



Проведенное исследование показало, что высокое содержание гель-фракции при структурировании жидких силоксановых каучуков СКТН эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот достигается при температурах  $\sim 140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительностях структурирования 3–6 минут (рис. 1а).

Продолжительность процессов структурирования может быть снижена путем подбора соот-

ветствующих катализаторов. Предварительно поставленные эксперименты показали, что обычно применяемые для холодной вулканизации оловоорганические катализаторы неэффективны при отверждении жидких полидиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот. Положительный результат был получен при использовании в качестве катализаторов металлопорфиразинов, причем наиболее эффективен фталоцианин олова, что обусловлено большей способностью олова к координации [11,12]. На рис. 2а представлены зависимости содержания гель-фракции ( $p$ , масс. %) от продолжительности

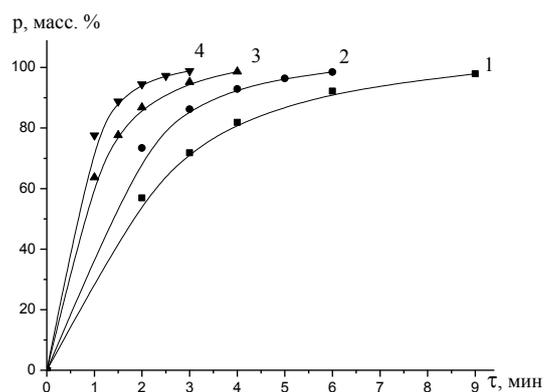


Рис. 2 а. Зависимость содержания гель-фракции от времени структурирования силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтоксититана, 5 масс. % этилсиликата-40 и 0,5 масс. % фталоцианина олова, при температурах: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

Fig. 2 a. Dependence of gel-fraction content on the time of siloxane rubber SKTN-A structurization containing 5 mass. % of tetraethoxytitan, 5 mass. % of ethylsilicate -40 and 0.5 mass. % of tin phthalocyanine at temperatures of : 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

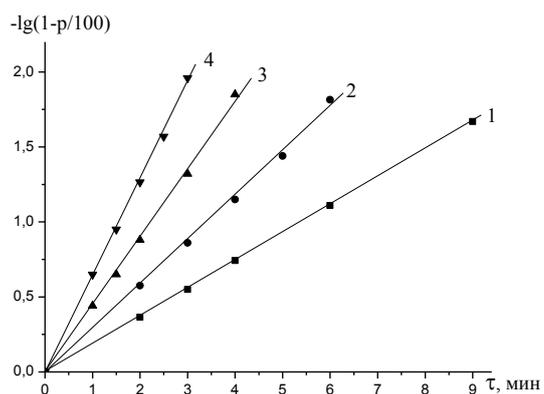


Рис. 2 б. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтоксититана, 5 масс. % этилсиликата-40 и 0,5 масс. % фталоцианина олова, при температурах: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

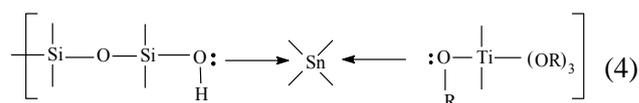
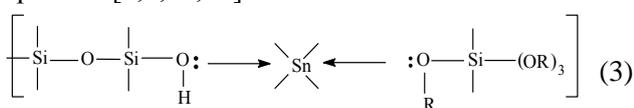
Fig. 2 б. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxane rubber SKTN-A structurization containing 5 mass. % of tetraethoxytitan and 5 mass. % of ethylsilicate -40 and 0.5 mass. % of tin phthalocyanine at temperatures of : 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 °C

структурирования ( $\tau$ , мин) жидкого силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс. % тетраэтоксититана, 5 масс. % этилсиликата-40 и 0,5 масс. % фталоцианина олова при температурах 130, 140, 150 и 160°C, а также логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования (рис. 2б). Из рис. 2а видно, что при использовании в качестве катализатора фталоцианина олова высокие содержания гель-фракции при структурировании жидкого силоксанового каучука СКТН-А тетраэтоксититаном и этилсиликатом-40 при температурах 130-160 °С могут быть достигнуты за 1,5-3 мин. Реакция структурирования жидкого каучука СКТН-А, содержащего 0,5 масс. % фталоцианина олова, тетраэтоксисиланом и этилсиликатом-40, также описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций (рис. 2б).

Аналогичные закономерности наблюдаются при структурировании в присутствии фталоцианина олова жидкого каучука СКТН-А тетраэтоксититаном и тетраэтоксисиланом, тетрапропоксититаном и тетрабутоксититаном в сочетании с этилсиликатом-40 и тетраэтоксисиланом, а также при структурировании в присутствии фталоцианина олова жидкого каучука СКТН-Г эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот.

В табл. 3 приведены эффективные константы скоростей структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 масс. % эфира *орто*-титановой кислоты, 5 масс. % эфира *орто*-кремниевой кислоты, рассчитанные по уравнению (2) величины энергий активации реакции.

Сравнение данных табл. 1 и 2 с данными табл. 3 позволяет сделать заключение, что эффективные константы скоростей структурирования жидких каучуков СКТН эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот при использовании в качестве катализатора фталоцианина олова в 2-3 раза превышают константы скоростей структурирования без этого катализатора. Введение фталоцианина олова существенно снижает величины энергий активации реакции структурирования (табл. 1, 3), что указывает на изменение механизма реакции в присутствии этого катализатора. По-видимому, по аналогии со структурированием полисилоксандиолов эфирами *орто*-кремниевой кислоты (тетраэтоксисиланом, этилсиликатом-40 и др.) и в этом случае при смешении компонентов образуются металлокомплексы следующего строения [4,9,10,13]:



Эти комплексы при повышении температуры подвергаются перегруппировке по схемам (1,2) с образованием вулканизованного полисилоксана (гель-фракция).

Таблица 3

**Эффективные константы скоростей и величины энергий активации реакции структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 масс.% эфира *орто*-титановой кислоты, 5 масс. % эфира *орто*-кремниевой кислоты 0,5 масс. % фталоцианина олова**

**Table 3. The effective rate constants and the activation energies of structurization reaction of liquid siloxane rubber SKTN, containing 5 mass. % of the ester of *ortho*-titanium acid and 5 mass. % of the ester of *ortho*-silicic acid and 5% of tin phthalocyanine**

Марка силоксанового каучука	Эфир <i>орто</i> -титановой кислоты	Эфир <i>орто</i> -кремниевой кислоты	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$ , при структурировании при температурах, °С				$E_a, \text{кДж/моль}$
			130	140	150	160	
СКТН-А	тетраэтоксититан	этилсиликат-40	22,4	29,5	38,3	49,1	38
СКТН-А	тетрапропоксититан	этилсиликат-40	19,6	26,3	34,9	45,7	41
СКТН-А	тетрабутоксититан	этилсиликат-40	17,9	24,2	32,4	42,7	42
СКТН-А	тетраэтоксититан	тетраэтоксисилан	20,5	27,4	36,0	46,8	40
СКТН-А	тетрапропоксититан	тетраэтоксисилан	18,4	24,8	33,2	43,7	42
СКТН-А	тетрабутоксититан	тетраэтоксисилан	16,8	22,9	30,8	40,9	43
СКТН-Г	тетраэтоксититан	этилсиликат-40	12,8	17,0	22,2	30,7	39
СКТН-Г	тетрапропоксититан	этилсиликат-40	12,1	16,3	21,8	28,7	42
СКТН-Г	тетрабутоксититан	этилсиликат-40	11,1	15,1	20,5	26,9	43
СКТН-Г	тетраэтоксититан	тетраэтоксисилан	12,4	16,7	22,1	28,9	41
СКТН-Г	тетрапропоксититан	тетраэтоксисилан	11,0	15,1	20,4	27,3	44
СКТН-Г	тетрабутоксититан	тетраэтоксисилан	10,1	14,0	19,1	25,7	45

Примечание: ошибка в определении гель-фракции 5-7 масс. %

Note: error of gel-fraction determination is 5-7%

Изучены свойства материалов с покрытиями на основе жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН-А и СКТН-Г, структурированных эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот (табл. 4). В качестве тканевой основы использована капроновая ткань арт. 76007. Структурирование силоксановых покрытий, не

содержащих катализатора, осуществлялось при температуре 160°C в течение 3 мин, а содержащих катализатор – фталоцианин олова – в течение 1,5 мин. Из данных табл. 4 видно, что материалы с покрытиями, вулканизованными эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот, обладают более высокой огнестойкостью, устойчивостью к истиранию, водонепроницаемостью по сравнению с материалами с покрытиями, вулканизованными эфирами *орто*-титановой кислоты без этилсиликата-40 и тетраэтоксисилана. По-видимому, сочетание эфиров *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот, используемых для структурирования, позволяет получать материалы с более высокими физико-механическими и защитными свойствами.

При исследовании свойств материалов с вулканизованным покрытием на основе жидких полидиметилсилоксандиолов воспламеняемость материалов определяли по поверхностной вспышке по ГОСТ Р 20810-95, истираемость материалов и прочность связи покрытия с основой – по ГОСТ 8975-75, водонепроницаемость по Кошелю – по ГОСТ 22944-78, массу 1 м<sup>2</sup> – по ГОСТ 17073-71.

Таким образом, получаемые при смешении компонентов композиции как содержащие катализатор, так и не содержащие его, стабильны при комнатной температуре в отличие от композиций, используемых в настоящее время при низкотемпературной вулканизации жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих оловоорганические катализаторы алифатического ряда. Это позволяет осуществить технологический процесс производства материалов с отвержденным силоксановым покрытием, обладающих высокими физико-механическими и защитными свойствами. Введение катализатора – фталоцианина олова приводит к существенному увеличению скорости структурирования.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК – 2687.2014.3

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барановская Н.Б., Захарова М.З., Мизикин А.И., Берлин А.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 4. С. 603-607;

Baranovskaya N.B., Zakharova M.Z., Mizikin A.I., Berlin A.A. // DAN SSSR. 1958. V. 122. N 4. P. 603-607 (in Russian).

2. Нудельман З.Н., Новиков А.С. // Каучук и резина. 1960. № 5. С. 17-20;  
Nudelman Z.N., Novikov A.S. // Kauchuk i rezina. 1960. N 5. P. 17-20 (in Russian).

3. Андрианов К.А., Курашева Н.А., Лаврухин В.Д., Кутейникова Л.И. // Высокомолекул. соед. 1972. Т. 14 А. № 11. С. 2450-2456;  
Andrianov K.A., Kurasheva N.A., Lavrukhin V.D., Kuteynikova L.I. // Vysokomol. soed. 1972. V. 14 A. N 11. P. 2450-2456 (in Russian).

4. Хелевина О.Г. // Журн. прикл. химии. 2011. V. 84. № 11. P. 1903-1907;  
Khelevina O.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. T. 84. N 11. P. 1903-1907 (in Russian).

5. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Л.: Химия. 1966. С. 363-369;  
Borisov S.N., Voronkov M.G., Lukevits E.Ya. Silicoelementoorganic compounds. L: Khimiya. 1966. P. 363-369 (in Russian).

6. Андрианов К.А., Кузнецова И.К., Пахомова И.В. // Изв АН СССР ОХН. 1963. № 3. С. 361-369;  
Andrianov K.A., Kuznetsova I.K., Pakhomova I.V. // Izv. AN SSSR. O. Kh. N 1963. N 3. P. 361-369 (in Russian).

7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. С. 46-56;  
Dekhant I, Dantz P., Kimmer V., Shmolke P. Infrared spectroscopy of polymers. M.: Khimiya. 1976. P. 46-56 (in Russian).

8. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. Eds. H.J. Emeleus, A.J. Sharpe. New York-London. Acad. Press. 1965. V. 7. P. 28-105.

9. Хелевина О.Г., Пухова Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 67-71;  
Khelevina O.G., Pukhova E.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 67-71 (in Russian).

10. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. С. 24-29;  
Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. Silicaorganic liquid rubbers and material on its base. L.: Khimiya. 1975. P. 24-29 (in Russian).

11. Schmidbaur H, Hussek H. // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. P. 244-257.

12. Schmidbaur H, Hussek H. // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. P. 257-265.

13. Новиков А.С., Нудельман З.Н. // Каучук и резина. 1960. № 12. С. 3-7;  
Novikov A.S., Nudelman Z.N. // Kauchuk i rezina. 1960. N 12. P. 3-7 (in Russian).

Кафедра органической химии

В.А. Кузнецов, М.И. Кодесс, А.В. Пестов

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТИДА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА ОЛОВА (II)

(Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского)

e-mail: kuznetsov@ios.uran.ru

*Проведено сравнение активности комплексов олова (II), олова (IV) и 2-этилгексаноата (октаноата) олова (II) в качестве инициаторов полимеризации лактида в массе мономера. Среди исследованных соединений наибольшую активность показали впервые использованные комплексы хлорида олова (II) с простыми эфирами. Комплекс с 1,4-диоксаном обеспечивает наибольшую конверсию мономера и молекулярную массу полимера при температуре 200°C, комплекс с 1,2-диметоксиэтаном – при температуре 155°C. Предложенные комплексы могут быть использованы в качестве дешевых и эффективных инициаторов полимеризации лактида.*

**Ключевые слова:** лактид, полимеризация с раскрытием цикла, инициаторы

## ВВЕДЕНИЕ

Полилактид и его сополимеры являются одними из наиболее распространенных синтетических биоразлагаемых полимеров и одними из основных претендентов на замещение полиолефиновых упаковочных материалов. Так же они широко используются для изготовления хирургических нитей [1] и имплантатов [2]. В настоящее время производство полилактидов в России не превышает 500 кг в год и создание дешевых эффективных инициаторов полимеризации на основе отечественного сырья является важным направлением исследований.

Лактид может быть полимеризован по анионному механизму под действием алкоксидов щелочных металлов [3], по катионному механизму под действием протонных кислот [3] как в растворителе, так и в массе мономера. На практике чаще проводят полимеризацию в массе мономера с использованием соединений переходных и р-металлов в присутствии соинициатора (воды или спирта) [5]. В этом случае полимеризация протекает по координационному механизму с образованием ковалентной связи металл – кислород [3,4].

В качестве инициаторов полимеризации по координационному механизму часто используют алкоксиды металлов [3,4,6]. Они обладают высокой активностью, но низкая устойчивость при хранении не позволяет их использовать для промышленного применения. Также известно применение более устойчивых органических солей переходных, реже щелочноземельных металлов [4,7]. Большое распространение получили инициаторы на основе неорганических и органических соединений как олова (II) [4,6], так и олова (IV) [4,5]. Наиболее распространенным инициатором полимеризации лактидов является 2-этилгексаноат (октаноат) олова (II) [1,3-5].

Среди комплексных соединений переходных и р-металлов в качестве инициаторов полимеризации изучены ацетилацетонаты [7-13], хелатные аминоккомплексы [14], комплексы с основаниями Шиффа [15], пространственно затрудненные комплексы иттрия (III) [16], комплексы хлорида алюминия с N-алкокси-β-кетоиминами [17]. Однако, несмотря на большое количество работ по изучению и целенаправленному синтезу инициаторов полимеризации лактидов и лактонов, в литературе мало внимания уделено изучению комплексов простейших галогенидов металлов за исключением аквакомплексов. Кроме того, различия в условиях проведения полимеризации в большинстве случаев не позволяют провести сравнение предлагаемых разными авторами инициаторов.

В настоящей работе предложены новые инициаторы полимеризации лактида на основе комплексов олова (II) и проведено сравнение их активности с известными инициаторами на основе олова (II) и (IV), в том числе с 2-этилгексаноатом олова (II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

D,L- и L-лактид 99,99% производства ООО «Медин-Н», 1,2-диметоксиэтан 99,5% производства «Fluka», кристаллогидраты хлорида олова (II) «ч.д.а», хлорида олова (IV) «х.ч», додеканол-1 «ос.ч» использовали без дополнительной очистки. 1,4-Диоксан «ч.д.а», бензол «ос.ч» и этилацетат «ос.ч» осушали над цеолитами, октаноат олова (II) 95% производства «Sigma Aldrich» перегоняли в вакууме, отбирая фракцию в интервале температур 176–183°C/100 Па [18]. Безводный хлорид олова (II) получали, как описано в методике [19].

C,H,N-анализ проводили на автоматическом анализаторе фирмы Perkin Elmer. Спектры

ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в растворе  $\text{DMCO-d}_6$ . Конверсию лактида и степень полимеризации рассчитывали из соотношений интегральных интенсивностей сигналов метиновых групп мономера и полимера [20].

#### *Синтез комплекса $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1,4-диоксан)*

В колбу помещали 2.0 г (22 ммоль) безводного хлорида олова (II) и 23 мл осушенного 1,4-диоксана. Смесь кипятили с обратным холодильником 1 час, затем горячий раствор фильтровали на фильтре Шотта. После охлаждения до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 1.96 г (67%). Найдено, %: С 17.43, Н 2.87. Вычислено, %: С 17.30, Н 2.90.

#### *Синтез комплекса $\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$*

3.87 г (17 ммоль) дигидрата хлорида олова (II) растворяли в 6 мл 1,2-диметоксиэтана. Раствор выдерживали при температуре  $-18^\circ\text{C}$  3 суток, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 2.01 г (42%). Найдено, %: С 9.43, Н 2.41. Вычислено, %: С 17.16, Н 3.58. Полученный комплекс соответствует формуле  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0.474} [\text{H}_2\text{O}]_{0.526}$ .

Полученные кристаллы растворяли в 1,4 мл 1,2-диметоксиэтана и после повторной кристаллизации отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 1,7 г (73 %). Найдено, %: С 14.67, Н 3.45. Вычислено, %: С 17.16, Н 3.58. Полученный комплекс соответствует формуле  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0.813} [\text{H}_2\text{O}]_{0.187}$ .

Фильтраты частично выпаривали в вакууме и дважды кристаллизовали, как описано выше. В результате получали 0,54 г кристаллов. Найдено, %: С 11.75, Н 2.64. Вычислено, %: С 17.16, Н 3.58. Полученный комплекс соответствует формуле  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0.617} [\text{H}_2\text{O}]_{0.383}$ .

#### *Синтез соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$*

В колбу поместили 3.34 г (7.2 ммоль) малеината дибутилолова, 20,25 мл 0.1 Н раствора  $\text{NaOH}$ , 2.05 мл толуола и кипятили с обратным холодильником 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой до рН промывных вод 6.7, затем ацетоном. Выход оксида дибутилолова 1.48 г (62%). Найдено, %: С 38.54, Н 7.05. Вычислено, %: С 38.62, Н 7.24.

В колбу поместили 0.77 г (3.1 ммоль)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ , 2.15 г (18.5 ммоль) 2,2-диметилбутановой кислоты, 0,55 мл толуола и кипятили с обратным холодильником 4 часа при температуре  $160^\circ\text{C}$ . Затем раствор отфильтровывали, отгоняли толуол и избыток кислоты при  $119^\circ\text{C} / 5 \cdot 10^3$  Па. В остатке через сутки выпали прозрачные квадрат-

ные кристаллы 2,2-диметилбутаната дибутилолова с  $T_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$ . Выход 0.83 г (58%). Найдено, %: С 50.00, Н 9.25, Sn 24.13. Вычислено, %: С 51.88, Н 4.32, Sn 25.64.

#### *Полимеризация лактида*

В пробирки объемом 10 мл загружали 2 г лактида и добавляли 0.1 мл раствора инициатора и соинициатора в этилацетате или бензоле при использовании октаноата олова (II). Смесь вакуумировали 30 мин при  $50^\circ\text{C}$  и давлении не более 50 Па, затем пробирки наполняли азотом, поднимали температуру до  $130^\circ\text{C}$  и выдерживали до полного плавления мономера. После этого температуру увеличивали до 155 или  $200^\circ\text{C}$ . Полимеризацию прекращали опусканием пробирки в жидкий азот. Реакцию проводили для ряда инициаторов на основе олова (II) и (IV) с использованием додеканола-1 в качестве соинициатора. Для полимеризации при температуре  $200^\circ\text{C}$  использовали концентрации инициатора 0.0102% мол., соинициатора 0.0078% мол., при температуре  $155^\circ\text{C}$  – 0.2282% мол. и 0.4591% мол. соответственно. При использовании инициаторов, содержащих воду, количество соинициатора уменьшали эквивалентно вносимой воде.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение активности инициаторов в реакции полимеризации лактида первоначально осуществляли при  $200^\circ\text{C}$ . Выбранная температура обеспечивает достаточно низкую вязкость реакционной среды для возможности быстрого роста цепи, в то же время еще не происходит заметного разложения образующегося полимера. В качестве инициаторов полимеризации лактида использовали безводный хлорид олова (II) (И1), его дигидрат (И2), комплексы с 1,4-диоксаном (И3) и 1,2-диметоксиэтаном (И4), 2-этилгексаноат олова (II) (И5), пентагидрат хлорида олова (IV) (И6) и 2,2-диметилбутаноат дибутилолова (IV) (И7).

Максимальную конверсию лактида за 2 ч реакции обеспечил инициатор И3 – 96% (рис.1). Сравнимую активность показали инициаторы И4 (состава  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0.617} (\text{H}_2\text{O})_{0.383}$ ) и И5, меньшую – И1, И2, И6, и наименее активным оказался И7.

Зависимости средней степени полимеризации от времени (рис.2) имеют вид кривых с максимумом до достижения предела конверсии (рис. 1,2). Это свидетельствует о протекании процессов передачи цепи, приводящих к расширению молекулярно-массового распределения и снижению средней степени полимеризации. Причина связана с тем, что инициатор полимеризации, как кислота Льюиса, также является катализатором реакции

перезтерификации сложноэфирных групп полилактида. При этом с увеличением активности соединения как инициатора полимеризации, его каталитическая активность тоже увеличивается. Сопоставление данных конверсии D,L-лактида и степени полимеризации позволяет заключить, что в данных условиях комплекс хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном (ИЗ) является наиболее эффективным инициатором и обеспечивает получение полимера с наибольшей конверсией и степенью полимеризации (рис. 1,2).

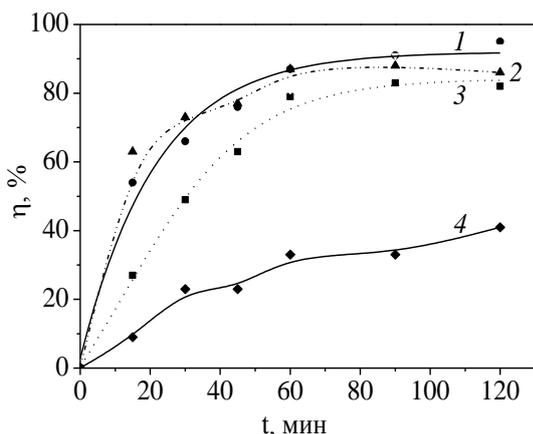


Рис. 1. Зависимость конверсии ( $\eta$ ) D,L-лактида от времени полимеризации при 200°C в присутствии инициаторов И1(3), И3(1), И5(2), И7(4) и додеканол-1 ( $C_{ин}=0.0102\%$  мол.,  $C_{со-ин}=0.0078\%$  мол.)

Fig. 1. Dependences of D,L-lactide conversion ( $\eta$ ) on the time of polymerization at 200°C in the presence of initiators И1(3), И3(1), И5(2), И7(4) and dodecanol-1 ( $C_{ин}=0.0102\%$  mol.,  $C_{со-ин}=0.0078\%$  mol.)

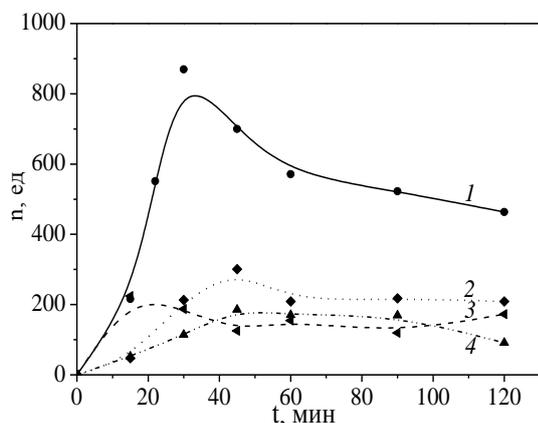


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации ( $n$ ) поли-D,L-лактида от времени полимеризации при 200°C в присутствии инициаторов И2(2), И3(1), И4(3), И5(4) и додеканол-1 ( $C_{ин}=0.0102\%$  мол.,  $C_{со-ин}=0.0078\%$  мол.)

Fig. 2. Dependences of poly-D,L-lactide polymerization degree ( $n$ ) on the time of polymerization at 200°C in the presence of initiators И2(2), И3(1), И4(3), И5(4) and dodecanol-1 ( $C_{ин}=0.0102\%$  mol.,  $C_{со-ин}=0.0078\%$  mol.)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие молекул простого эфира в координационной сфере металлоцентра обеспечива-

ет не только существенную защиту полимеризации от воды, которая является активным соинициатором и способна приводить к обрыву реакции роста цепи и деструкции макромолекул, но и увеличивает активность металлоцентра как кислоты Льюиса. Первое заключение основывается на максимально достигнутой средней степени полимеризации для комплекса хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном, второе – на более раннем расположении максимума зависимости средней степени полимеризации от времени (рис. 2) для комплексов хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном и 1,2-диметоксиэтаном.

Соединения олова (IV) – инициаторы И6 и И7 показали худшие результаты, что обусловлено высокими пространственными затруднениями металлоцентра.

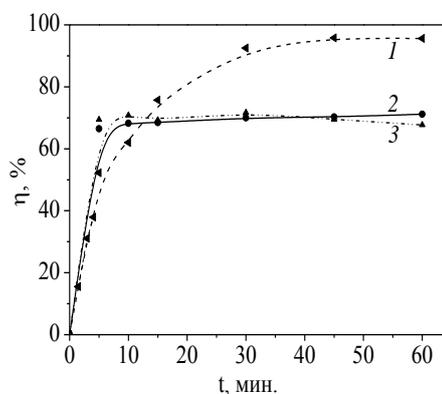


Рис. 3. Зависимости конверсии ( $\eta$ ) L-лактида от времени полимеризации при 155°C в присутствии инициаторов И3(2), И4(1), И5(3) и додеканол-1 ( $C_{ин}=0.2282\%$  мол.,  $C_{со-ин}=0.4591\%$  мол.)

Fig. 3. Dependences of L-lactide conversion ( $\eta$ ) on the time of polymerization at 155°C in the presence of initiators И3(2), И4(1), И5(3) and dodecanol-1 ( $C_{ин}=0.2282\%$  mol.,  $C_{со-ин}=0.4591\%$  mol.)

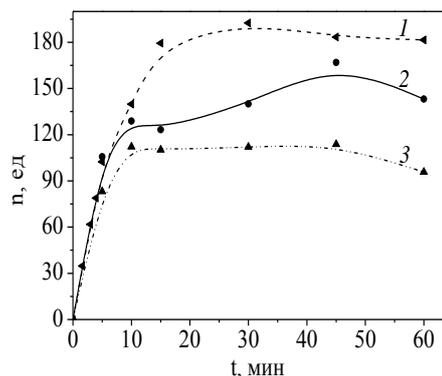


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации поли-L-лактида от времени полимеризации при 155°C в присутствии инициаторов И3(2), И4(1), И5(3) и додеканол-1 ( $C_{ин}=0.2282\%$  мол.,  $C_{со-ин}=0.4591\%$  мол.)

Fig. 4. Dependence of poly-L-lactide polymerization degree on the time of polymerization at 155°C in the presence of initiators И3(2), И4(1), И5(3) and dodecanol-1 ( $C_{ин}=0.2282\%$  mol.,  $C_{со-ин}=0.4591\%$  mol.)

Проведение полимеризации лактида при меньшей температуре приводит к кинетическим затруднениям роста цепи, что существенно снижает скорость реакции. В связи с этим, полимеризацию L-лактида при 155°C проводили с использованием больших концентраций инициатора и соинициатора. Полученные данные показывают, что для инициаторов И3, И4, И5 максимальная степень полимеризации достигается при предельном значении конверсии мономера (рис. 3,4).

В данных условиях комплекс хлорида олова (II) с 1,2-диметоксиэтаном состава  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0,813}(\text{H}_2\text{O})_{0,187}$  (И4) проявляет максимальную активность (рис.3), обеспечивая самое высокое значение средней степени полимеризации (рис.4). Использование комплекса состава  $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_{0,474}(\text{H}_2\text{O})_{0,526}$  приводит к снижению равновесного значения конверсии на 25%, уменьшению максимального значения среднечисленной молекулярной массы полимера на 864 Да и в то же время к увеличению скорости реакции в первые 5 мин от 0.174 до 0.231 с<sup>-1</sup>. Это обусловлено изменением скоростей параллельных реакций переэтерификации, передачи и обрыва цепи, что можно дополнительно охарактеризовать скоростью уменьшения среднечисленной молекулярной массы, которая возрастает от 27 до 117 Да/мин при увеличении содержания воды в инициаторе.

Изменение характера зависимости степени полимеризации от времени при понижении температуры (рис. 2,4) свидетельствует о том, что активность металлоцентра в исследованных инициаторах, как кислоты Льюиса в реакции полимеризации и переэтерификации, различается. Отсутствие выраженного максимума на зависимости степени полимеризации от времени при 155°C (рис. 4) в противоположность этой же зависимости при 200°C (рис. 2) дает возможность предполагать, что энергия активации переэтерификации выше, чем полимеризации.

#### ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена полимеризация лактида, инициированная комплексами хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном и 1,2-диметоксиэтаном, при 155 и 200°C.

2. Проведено сравнение активности инициаторов на основе олова (II) и (IV) в реакции полимеризации лактида. Наибольшую активность

показали комплексы хлорида олова (II) с простыми эфирами.

3. Предложенные инициаторы обеспечивают получение полилактида с более высокими значениями конверсии и молекулярной массы по сравнению с 2-этилгексаноатом олова (II) при прочих равных условиях. В виду высокой эффективности и возможности дешевого синтеза из отечественного сырья, предложенные комплексы могут быть использованы для полимеризации лактида в промышленных объемах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-96085 p\_урал\_a.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Shalaby S.** Eur. Patent № 1260533. 2002.
2. **Herbet S., Gunther E., Otto K., Michel M., Bernd Z.** Патент Евр. № 0311065. 1989.
3. **Garlotta D.** // J. Polym. and Environment. 2001. V. 9. N. 2. P. 63-84.
4. **Gupta A.P., Kumar V.** // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. N. 10. P. 4053-4074.
5. **Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.** // Bioresource Tech. 2010. V. 101. N. 22. P. 8493-8501.
6. **Hartmann M.H., Kaplan D.L.** Biopolymers from Renewable Resources. Berlin: Springer-Verlag. 1998. 420 p.
7. **Kowalski A., Libiszowski J., Majerska K.** // Polymer. 2007. V. 48. N. 14. P. 3952-3960.
8. **Dobrzynski P., Kasperczyk J., Janeczek H., Bero M.** // Polymer. 2002. V. 43. N. 9. P. 2595-2601.
9. **Dobrzynski P.** // J. Polym. Sci. Part A. 2004. V. 42. N. 8. P. 1886-900.
10. **Ford T., Mclain S.** USA Patent № 5208297.1993.
11. **Pastusiak M., Dobrzynski P., Kaczmarczyk B.** // Polymer. 2011. V. 52. N. 23. P. 5255-5261.
12. **Joziassse C.A.P., Veenstra H., Topp M.D.C.** // Polymer. 1998. V. 39. N. 2. P. 467-473;
13. **Dobrzynski P.** // Polymer. 2007. V. 48. N. 8. P. 2263-2279
14. **Dumitrescu A., Martin-Vaca B., Gornitzka H.** // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. V. 2002. N. 8. P. 1948-1951.
15. **Sun J., Shi W., Chen C., Liang C.** // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. N. 13. P. 3312-3315.
16. **Beckerle K., Hultsch K.C., Okuda J.** // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. N. 7. P. 1702-1707.
17. **Doherty S., Errington R. J., Housley N., Clegg W.** Organometallics. 2004. V. 23. N. 10. P. 2382-2388.
18. **Hideyuki A., Yoshikatsu S., Minoru K., Kazuhiro O.** Патент США № 6448367.2002.
19. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с;  
**Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemical substances. M.: Khimiya. 1974. 408 p. (in Russian).
20. **Zell M. T., Padden B. E., Paterick A. J.** // Macromol. 2002. V. 35. N. 20. P. 7700-7707.

С.С. Ибраева\*, К.Д. Пралиев\*, Т.К. Исакова\*, Т.М. Сейлханов\*\*

## СИНТЕЗ 1-(3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-4-ГЕКСИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА

(\*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,

\*\*Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова)

e-mail: tynyshtyk53@mail.ru

*Взаимодействием 1-(3-этоксипропил)пиперидона-4 с гексином получен соответствующий 4-гексинилпиперидол, каталитическое гидрирование которого на скелетном никелевом катализаторе привело к 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидолу. Для изучения биологической активности третичных спиртов проведено их ацилирование.*

**Ключевые слова:** пиперидины, алкинилпиперидолы, алкинирование, каталитическое гидрирование, ацилирование

В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» ведутся систематические исследования по направленному синтезу новых фармакологически активных соединений с заданным типом действия.

Наглядно продемонстрировать тактику ведения исследований можно на примере получения структурных аналогов местного анестетика и антиаритмика казкаина – гидрохлорида 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилокси пиперидина [1], где пиперидиновый цикл способствует появлению обезболивающего действия, этинильный заместитель снижает токсичность, аммонийный атом азота (четвертичная соль) улучшает водорастворимость вещества, изменяет его основность или кислотность, усиливает биодействие, а спиртовая или карбоксильная группы в виде их сложных или простых эфиров изменяет полярность молекулы, улучшает профиль фармакологической активности и замедляет биодекарбоксилирование.

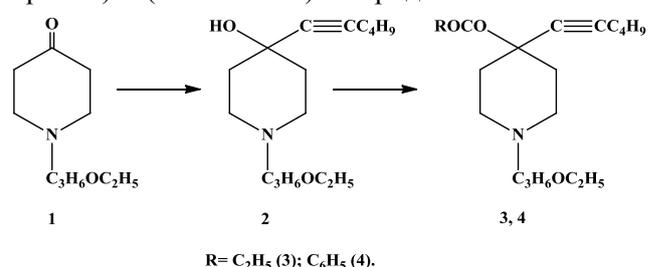
При этом большую роль играет и липофильность лекарственных веществ – растворимость в жировых тканях, которые могут служить лекарственным депо. Способность вещества проходить через биомембраны напрямую зависит от его липофильности, которая возрастает при введении *n*-алкильных цепей и их удлинении. Ранее было показано [2-7], что замена терминального водорода при тройной связи в молекуле казкаина на алкильные группы приводит к получению 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-ацилокси пиперидинов с анальгезирующим, спазмолитическим, иммуностимулирующим, антибактериальным и противотуберкулезным действием.

Настоящее исследование заключается в изучении влияния удлинения алкильной цепи N-этоксиэтильного заместителя на биологическую

активность. С этой целью были синтезированы новые гомологи местного анестетика и антиаритмика казкаина – сложные эфиры 1-(3-этоксипропил)-4-гидрокси-4-(гексин-1-ил)пиперидина.

При выборе гексина в качестве ацетиленовой компоненты мы руководствовались тем, что сложные эфиры 1-(2-этоксиэтил)-4-гидрокси-4-(гексин-1-ил)пиперидина и его полностью насыщенного производного проявили высокое анальгетическое и спазмолитическое действие [2,5-7].

Модифицированной реакцией Фаворского 1-(3-этоксипропил)-4-кетопиперидина **1** с гексином-1 в абсолютном бензоле при соотношении гексин:KOH:пиперидон (3:3:1) получен 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидол-4 **2**:



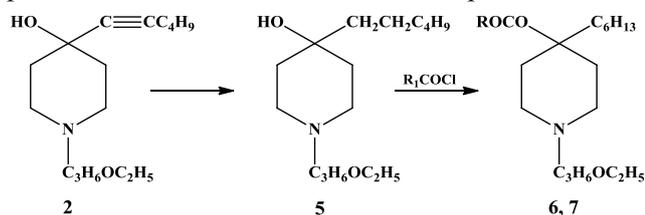
В ИК спектре спирта **2** исчезновение полосы поглощения карбонильной группы и появление уширенной полосы поглощения гидроксильной группы в области 3404 см<sup>-1</sup> и полосы поглощения C≡C связи в области 2236 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании целевого продукта.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C гексинилкарбинола **2** синглетный сигнал атома C<sub>4</sub>, связанного с гидроксильной группой, наблюдается в области 66,4 м.д., сигналы углеродов этоксипропильного заместителя NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> проявляются при 55,4, 27,4, 69,1, 66,2 и 15,3 м.д., а углероды гексинильной группы C≡C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – в области 85,5, 83,4, 30,9, 22,0, 18,4, 13,7 м.д. соответственно.

Реакция 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)-пиперидола-4 **2** с ацилирующими агентами с целью получения фармакологически активных соединений привела к соответствующим сложным эфирам **3**, **4**.

Наличие реакционноспособной тройной связи в структуре 4-гексинил-4-гидроксипиперидина открывает возможность получения его различных производных. Известно, что насыщение тройной связи зачастую приводит к увеличению анальгетической активности [2,5,6].

Для изучения биологического действия, физико-химических и спектральных характеристик соединений, содержащих *n*-алкильную цепочку в C<sub>4</sub> положении пиперидинового ядра, путем каталитического гидрирования на скелетном никелевом катализаторе получен 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидол-4, в ИК спектре которого исчезают полосы поглощения тройной связи.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (6); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (7).

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C карбинола синглет C<sub>4</sub>, связанного с гидроксильной группой, наблюдается в области 69,1 м.д. Наличие сигналов атомов углерода заместителя при атоме азота, а также гексильного заместителя в 4 положении полностью подтверждает приписываемую структуру синтезированного спирта.

Для изучения свойств гексилпиперидола были получены предшественники потенциально фармакологически активных соединений – пропионовый **6** и бензойный **7** эфиры 4-гексилпиперидола-4.

Для проведения фармакологического скрининга были получены соответствующие комплексы включения сложных эфиров с β-циклодекстрином.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*1-(3-Этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ол (2)*. К смеси 4,5 г (0,081 М) порошкообразного технического КОН, 0,03 г гидрохинона, 6,65 г (81 ммоль) гексина-1 в диоксане прибавляют бензольный раствор 5,0 г (27 ммоль) 1-(3-этоксипропил)пиперидин-4-она (**1**). После окончания реакции (анализ ТСХ) в реакционную смесь добавляют воды. Обрабатывают диэтиловым эфиром. Отделяют органический слой, водный слой экстрагируют диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промывают 10%-ным раство-

ром соляной кислоты. Водно-кислый слой экстрагируют бензолом для полного удаления нейтральных продуктов, затем подщелачивают его насыщенным раствором едкого натра. Экстракты сушат над безводным сульфатом магния, осушитель отфильтровывают. Фильтрат концентрируют. Получают 5,46 г (76% от теорет.) сырого 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (**2**) в виде масла светло-желтого цвета с *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4801. После очистки с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III ст. активности (элюент бензол и диоксан в соотношении 5:1) получено 4,1 г (77% на взятый спирт) 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (**2**).

Найдено, %: С – 72,04; Н – 10,90; N – 5,21.  
C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>.

Вычислено, %: С – 71,91; Н – 10,86; N – 5,24.

ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2236 (C≡C), 3404 (O-H), 1124 (C-O).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 39,5 (C<sub>3,5</sub>), 50,6 (C<sub>2,6</sub>), 66,4 м.д. (C<sub>4</sub>); 55,4, 27,4, 69,1, 66,2, 15,3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 85,5, 83,4, 30,9, 22,0, 18,4, 13,7 м.д. (C≡C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*Пропионовый эфир 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (3)*. К 1,43 г (5,4 ммоль) 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола приливают 4,99 г (54 ммоль) пропионового ангидрида и добавляют 7,02 г (54 ммоль) хлористого пропионила. Перемешивают. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 24 часов, избыток реагентов отгоняют при 70°C/30 мм рт.ст. К полученному маслу добавляют воду и обрабатывают поташом. Органическую часть экстрагируют бензолом и хлороформом, экстракт сушат над безводным MgSO<sub>4</sub>, растворитель удаляют. После очистки с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III ст. активности (элюент бензол и диоксан в соотношении 10:1) получено 1,41 г (82% на взятый спирт) пропионового эфира 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (**3**), представляющего собой маслообразный продукт с *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4675.

Найдено, %: С – 70,51; Н – 10,15; N – 4,28.  
C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>.

Вычислено, %: С – 70,59; Н – 10,22; N – 4,33.

ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2235 (C≡C), 1743 (C=O), 1271 (C-O<sub>сл.эф.</sub>).

*Бензойный эфир 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (4)*. К 0,73 г (2,7 ммоль) 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола добавляют 0,38 г (2,7 ммоль) хлористого бензоила. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3 сут., затем к полу-

ченному маслу добавляют воду и обрабатывают поташом. Органическую часть экстрагируют бензолом, сушат над  $MgSO_4$ , растворитель упаривают. После очистки с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III ст. активности (элюент бензол и диоксан в соотношении 10:1) получают 0,63 г (62% от теорет.) бензойного эфира 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (**4**), представляющего собой маслообразный продукт с  $n_D^{20}$  1,4684.

Найдено, %: С – 74,40; Н – 9,06; N – 3,83.  
 $C_{23}H_{33}NO_3$ .

Вычислено, %: С – 74,39; Н – 9,10; N – 3,77.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2236 ( $C\equiv C$ ), 1724 ( $C=O$ ), 1274 ( $C-O_{сл.эф.}$ ).

*1-(3-Этоксипропил)-4-гексил-4-гидроксипиперидин (5)*. В утку для гидрирования загружают 2 г катализатора Ni-Ренея в абсолютном этаноле и насыщают  $H_2$  в течение 1 ч, затем вносят 2,0 г (7,5 ммоль) 1-(3-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)пиперидин-4-ола (**2**), растворенного в абсолютном этаноле. После поглощения рассчитанного количества водорода катализатор отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Получают 1,82 г (90% от теорет.) (**5**) в виде масла светло-желтого цвета с  $n_D^{20}$  1,3628.

Найдено, %: С – 70,89; Н – 12,24; N – 5,20.  
 $C_{16}H_{23}NO_2$ .

Вычислено, %: С – 70,85; Н – 12,18; N – 5,16.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3417, (O-H), 1124 (C-O).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 49,6 ( $C_{3,5}$ ), 50,7 ( $C_{2,6}$ ), 69,1 м.д. ( $C_4$ ); 55,8, 27,2, 69,4, 66,2, 15,3 ( $NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ ), 36,7, 31,9, 31,9, 22,7, 18,6, 14,1 м.д. ( $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ).

*Пропионовый эфир 1-(3-этоксипропил)-4-гексил-4-гидроксипиперидин (6)* Из 0,82 г (3 ммоль) 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидин-4-ола (**5**), 3,9 г (30 ммоль) пропионового ангидрида и 2,8 г (30 ммоль) хлористого пропионила, избыток реагентов отгоняют при 70°C/30 мм рт.ст. К полученному маслу добавляют воду и обрабатывают поташом. Органическую часть экстрагируют бензолом и хлороформом, экстракт сушат над безводным  $MgSO_4$ , растворитель удаляют. Получают 0,91 г (92% от теорет.) сырого пропионового эфира 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидин-4-ола (**6**). Очистку ведут с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III ст. активности (элюент бензол и диоксан в соотношении 10:1).

Найдено, %: С – 69,79; Н – 11,34; N – 4,33.  
 $C_{19}H_{27}NO_3$ .

Вычислено, %: С – 69,72; Н – 11,31; N – 4,28.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1278 ( $C-O_{сл.эф.}$ ), 1731 ( $C=O$ ).

*Бензойный эфир 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидин-4-ола (7)*. К 0,82 г (3 ммоль) 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидин-4-ола (**5**) добавляют 0,42 г (0,003 ммоль) хлористого бензоила. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3 суток, затем к полученному маслу добавляют воду и обрабатывают поташом. Органическую часть экстрагируют бензолом, сушат над  $MgSO_4$ , растворитель упаривают. Получают 1,03 г (90,4% от теорет.) бензойного эфира 1-(3-этоксипропил)-4-гексилпиперидин-4-ола (**7**), представляющего собой маслообразный продукт. Очистку ведут с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III ст. активности (элюент бензол и диоксан в соотношении 10:1).

Найдено, %: С – 73,57; Н – 9,80; N – 3,66.  
 $C_{23}H_{37}NO_3$ .

Вычислено, %: С – 73,60; Н – 9,87; N – 3,73.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1278 (C-O-C), 1724 ( $C=O$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пралиев К.Д., Исин Ж.И., Ю В.К., Тараков С.А., Босяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н., Кадырова Д.М. Патент KZ № 3137. 1996;  
**Praliev K.D., Isin Zh.I., Yu V.K., Tarakov S.A., Bosyakov Yu.G., Utepbergenova R.K., Shin S.N., Kadyrova D.M.** KZ Patent N 3137. 1996 ( Russian).
2. Исакова Т.К. // Хим. журн. Казахстана. 2008. № 2. С. 95–102;  
**Iskakova T.K.** // Khim. Zhurn. Kazakhstana. 2008. N 2. P. 95-102. (in Russian).
3. Исакова Т.К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 78-83;  
**Iskakova T.K.** // Izv. NAN RK. 2007. N1. P. 78-83. (in Russian).
4. Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ибраева С.С., Бельгибаева А.С., Шин С.Н., Байзакова К. Инновационный патент № 26562 KZ. 2012;  
**Praliev K.D., Iskakova T.K., Ibraeva S.S., Belgibaeva A.S., Shin S.N. Baiyzakova K.** KZ innovation patent N 26562. 2012 (in Russian).
5. Пралиев К.Д., Орынбекова З.О., Исакова Т.К., Кемельбеков У.С., Шин С.Н., Ихсанова З.А. Предварительный патент № 19828 KZ. 2008;  
**Praliev K.D., Orynbeikova Z.O., Iskakova T.K., Kemelbekov U.S., Shin S.N., Ikhsanova Z.A.** Preliminary patent N19828 KZ. 2008 (in Russian).
6. Исакова Т.К., Бельгибаева А.С., Ибраева С.С., Пралиев К.Д., Кемельбеков У.С. // Изв. научн.-техн. об-ва «КАХАК». 2011. №2. С. 60-66;  
**Iskakova T.K., Belgibaeva A.S., Ibraeva S.S., Praliev K.D., Kemelbekov U.S.** // Izv. nauchn-tehn. ob-va “KAHAK”. 2011. N 2. C. 60-66. (in Russian).

Лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «ИХН им. А.Б. Бектурова»

Е.В. Величко, А.А. Голиченко, А.В. Штеменко

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ТРАНС*-ТЕТРАХЛОРО-ДИ- $\mu$ -КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III) С 3-ПРОИЗВОДНЫМИ 1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Украинский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: ad010581@mail.ru, golichenko\_alex@i.ua, shtemenko@ukr.net

*Разработаны методики синтеза смешаннолигандных комплексных соединений дирения(III) с 3-производными 1-адамантанкарбоневой кислоты. Состав и строение полученных комплексов определен с помощью элементного анализа, ЭСП- и ИК-спектроскопии.*

**Ключевые слова:** рений, кластеры, адамантанкарбоневые кислоты, четверная связь

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование комплексных соединений дирения(III) с производными адамантана вызывает большой интерес как с практической точки зрения, вследствие возможности получения биологически активных веществ на их основе [1,2], так и с теоретической, благодаря наличию в кластере  $\text{Re}_2^{6+}$  четверной связи металл-металл [3] и уникальному каркасному строению адамантанов, относящихся к классу каркасных соединений [4].

Наличие заместителей в узловых положениях 1 и 3 адамантанового ядра позволяет получать устойчивые каркасные лиганды [5-8], а использование 3-производных адамантанкарбоневых кислот для модификации противоопухолевых [2] и антирадикальных [9] соединений рения(III) с большой вероятностью может вызвать появление новых или усиление уже имеющихся видов биологической активности [4,10].

Поэтому получение новых комплексных соединений дирения(III) с производными адамантанкарбоневых кислот является актуальной задачей.

Как было показано в наших предыдущих работах [11,12] *транс*-тетрагалогено-ди- $\mu$ -карбоксилаты дирения (III) легко реагируют с карбоновыми кислотами, в результате чего происходит постепенное замещение галогенидных лигандов на карбоксилатные группы, согласно схеме 1:

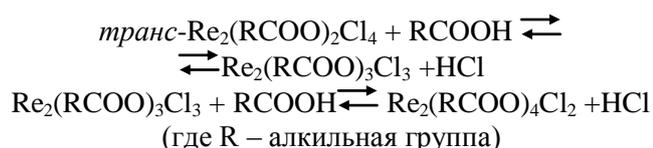


Схема 1. Взаимодействие *транс*-тетрагалогеноди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с карбоновыми кислотами  
Scheme 1. The interaction of *trans*-tetrahalogenodi- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) with carboxylic acids

При взаимодействии алкил-производных

*транс*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ , где R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , с соответствующей кислотой при комнатной температуре, наблюдается образование фиолетового  $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3$ , что позволяет с практически количественным выходом получать трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилаты дирения(III), которые невозможно получить другим способом. Однако, тригалогено-три- $\mu$ -адамантилкарбоксилаты дирения(III) таким способом получить не удастся, но, применяя такую методику, вероятнее всего, удастся внедрить адамантанкарбоневые кислоты во внутреннюю координационную сферу кластерных соединений дирения(III), поэтому целью работы стала разработка методики получения смешаннолигандных комплексных соединений дирения(III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были использованы тетрахлоро-ди- $\mu$ -алкилкарбоксилаты дирения(III) *транс*- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$ , *транс*- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4$ , *транс*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$ , *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4$ , которые были синтезированы по методике, описанной в [13], а также тетрахлоро-ди- $\mu$ -адамантилкарбоксилаты – *транс*- $\text{Re}_2(\text{HOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4$  и *транс*- $\text{Re}_2(\text{HOCC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4$ , полученные согласно [14].

Для проведения исследований использовали хлороформ (фарм.) и 1,2-дихлорэтан (ос.ч), спектральные исследования проводили в ацетоне (ч.д.а).

Элементный анализ на рений и хлор проводили по стандартным методикам [15,16].

Электронные спектры поглощения в диапазоне 25000–10000  $\text{cm}^{-1}$  регистрировали на спектрофотометре Specord M-40. ИК спектры снимали в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

В качестве лигандов были использованы 3-производные 1-адамантанкарбоневые кисло-

ты: 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновая кислота  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  (рис.1) и 1,3-адамантандикарбоновая  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}^*$  (рис. 2).

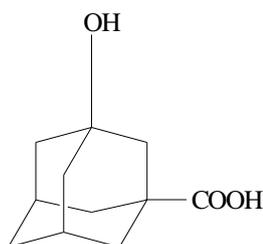


Рис. 1. Графическая формула  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$   
Fig. 1. Graphical formula of  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$

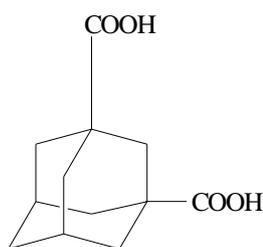


Рис. 2. Графическая формула  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$   
Fig. 2. Graphical formula of  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$

В данной работе было исследовано взаимодействие *транс*-тетрагалогено-ди- $\mu$ -карбоксилатов дирения (III) с 3-производными 1-адамантанкарбоновой кислоты.

Получение трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с 3-производными 1-адамантанкарбоновой кислоты проводили, используя в качестве исходных *транс*-тетрахлоро-ди- $\mu$ -алкилкарбоксилаты дирения(III), для которых ранее была доказана высокая реакционная способность по отношению к кислотам [12].

Например, кипячение раствора, который содержит *транс*- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$  и 3-ОН-1- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  в мольном соотношении 1:1 в хлороформе, в течение 5 часов в инертной атмосфере приводит к образованию осадка фиолетового цвета, при этом реакционный раствор обесцвечивается, что свидетельствует о практически количественном прохождении реакции.

Аналогичным образом происходит взаимодействие 3-ОН-1- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  с *транс*- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4$ , *транс*- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4$  и *транс*- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4$ .

Описанные превращения с получением смешаннолигандных трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилатов дирения (III) можно представить схемой 2.

Выход полученных трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) составил 90-95%, они

хорошо растворимы в полярных растворителях и почти не растворимы в неполярных растворителях.

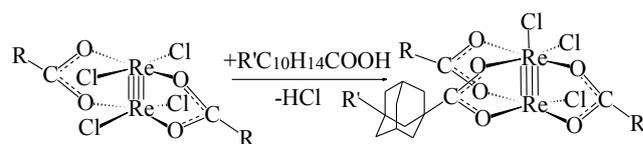


Схема 2. Получение трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ;  $\text{R}'=\text{HO}, \text{HOOC}$ )  
Scheme 2. Synthesis of trichloro-tri- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ;  $\text{R}'=\text{HO}, \text{HOOC}$ )

Таким же образом были синтезированы смешаннолигандные трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилаты дирения(III) с 1,3- $\text{HOOC-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}$  фиолетового цвета, которые, в отличие от аналогичных соединений с 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислотой, являются нерастворимыми в воде, минеральных кислотах и органических растворителях.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии *транс*-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с 3-производными 1-адамантанкарбоновой кислоты в ЭСП в видимой области (рис.3) происходит исчезновение полосы поглощения при  $\approx 12820 \text{ см}^{-1}$  и гипсохромный сдвиг второго максимума поглощения до  $\approx 17985 \text{ см}^{-1}$  с уменьшением его интенсивности. Такое изменение спектральной картины, как известно из литературы [17], характеризует замещение одного экваториального хлоридного лиганда на мостиковую карбоксилатную группу в лигандном окружении кластера  $\text{Re}_2^{6+}$  с получением соответствующих трихлоро-три- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III).

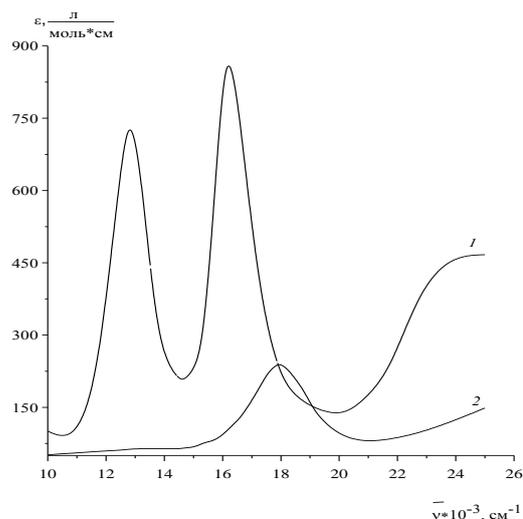


Рис. 3. ЭСП в видимой области в ацетоне: 1-*транс*- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$ ; 2- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_3$   
Fig. 3. EAS in a visible region in acetone: 1-*транс*- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4$ ; 2- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_3$

\* Кислоты синтезированы д.х.н. К.В. Домасевичем (каф. неорг. химии, КНУ им. Т.Г. Шевченко)

Состав всех полученных комплексных соединений был установлен с помощью элементного анализа (табл.)

Таблица

Данные элементного анализа комплексных соединений дирения(III)  
Table. The elemental analysis of complex compounds of dirhenium(III)

Комплексное соединение	%Re (найд)	%Re (рассч)	%Cl (найд)	%Cl (рассч)
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	47,13	47,00	13,39	13,46
$\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	45,31	45,40	12,87	13
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	45,44	45,40	12,91	13
$\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	43,86	43,89	12,53	12,57
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	43,90	43,89	12,50	12,57
$\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2)\text{Cl}_3$	42,45	42,49	12,05	12,16
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2)\text{Cl}_3$	42,53	42,49	12,11	12,16
$\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_3$	41,09	41,17	11,11	11,17
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_2$	36,72	36,95	6,99	7,03
$\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_2$	35,96	35,94	7,01	6,86

При взаимодействии полученных  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_3$  и  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_3$  с 3-ОН- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}$  (мольное соотношение 1:1) в 1,2-дихлорэтано происходит образование осадков соответствующих смешаннолигандных тетра- $\mu$ -карбоксилатов оранжевого цвета. Состав полученных веществ  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_2$  был установлен с помощью элементного анализа (таблица).

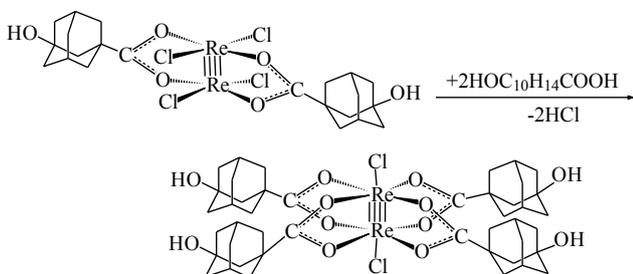


Схема 3. Получение дихлоро-тетра- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III)

Scheme 3. Synthesis of dichloro-tetra- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III)

В ИК спектрах для всех синтезированных соединений наблюдается наличие интенсивной, слабо расщепленной полосы колебания с максимумом в области  $1420\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ , что относится к  $\nu(\text{CO})$  координированной карбоксильной группы, и свидетельствует, согласно [4], о сохранении мостиковой координации этой группы к единому кластерному центру  $\text{Re}_2^{6+}$ . Также в ИК спектрах присутствуют полосы, которые соответствуют  $\nu(\text{C-C})$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$  ( $1314\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-H})$  в  $\text{CH}_2$ -группах ( $2871\text{ см}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CCC})$  ( $529\text{ см}^{-1}$ ) колебаниям адаман-

танового ядра и алкильных групп [4].

Также было установлено, что при добавлении к раствору *транс*- $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4$  в 1,2-дихлорэтано соответствующей кислоты  $\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  при мольных соотношениях исходных веществ 1:1, 1:2, 1:10 образуется только оранжевый осадок  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_4\text{Cl}_2$ , который не растворяется в воде, минеральных кислотах и органических растворителях. При этом в ЭСП реакционного раствора отсутствует максимум поглощения при  $17985\text{ см}^{-1}$ , который, согласно литературным данным [17], является характеристичным для соединений общей формулы  $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3$  (где R – алкильная группа). Описанное взаимодействие может быть представлено в виде схемы 3.

Состав  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_4\text{Cl}_2$  подтвержден данными элементного анализа: %Re(найд) – 30,21; %Re(рассчит) – 30,34, %Cl(найд) – 5,37, %Cl(рассчит) – 5,79.

В ИК спектре  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_4\text{Cl}_2$  присутствуют следующие характеристические колебания:  $\nu(\text{CO})$  координированной карбоксильной группы ( $1420\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ ) – свидетельствует о мостиковой координации этой группы к кластеру  $\text{Re}_2^{6+}$ ;  $\nu(\text{C-C})$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$  ( $1314\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-H})$  в  $\text{CH}_2$ -группах ( $2873\text{ см}^{-1}$ ),  $\delta(\text{CCC})$  ( $531\text{ см}^{-1}$ ) – колебания адамантанового ядра [4].

Таким образом, взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$  (R =  $\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{-}$ ,  $\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{-}$ ) с соответствующими кислотами, в отличие от соответствующих алкильных производных, даже при мольном соотношении реагирующих веществ 1:1 приводит к образованию только  $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ . Невозможность получения описанным выше способом  $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3$  может быть вызвано неустойчивостью несимметричного соединения с тремя объемными каркасными адамантильными группами.

Взаимодействием  $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  с  $\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$  также не удалось получить  $\text{Re}_2(\text{НОС}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_3\text{Cl}_3$ , при этом, как было показано в [14], в зависимости от температуры и соотношения реагирующих веществ удается получить только комплексные соединения с двумя или четырьмя остатками 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислоты. Аналогичные результаты были получены и для *транс*- $\text{Re}_2(\text{HOOC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4$ .

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования взаимодействия *транс*-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с 3-производными 1-адаман-

танкарбоновой кислоты были разработаны методики и получены смешаннолигандные комплексные соединения дирения(III) разных структурных типов, определен их состав и строение с помощью элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A.** // *Anticancer Research*. 2007. V. 27. P. 2487-2492.
2. **Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V.** // *Chemistry and biodiversity*. 2008. V. 5. P. 1660-1667.
3. **Cotton F.A., Murillo C.A. and Walton (Eds.) R.A.** Multiple Bonds between Metal Atoms. New York: Springer Science. 2005. 818 p.
4. **Багрий Е.И.** Адамтанты: получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. 264 с.;  
**Bagriy E.I.** Adamantanes: production, properties, application. M.: Nauka. 1989. 264 p. (in Russian).
5. **Фридман А.Л., Залесов В.С., Моисеев И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В.** // *Хим.-фарм. журн.* 1974. № 7. С. 6-8;  
**Fridman A.L., Zalesov V.S., Moiseev I.K., Kolobov N.A., Dolbilkin K.V.** // *Khim.-Farm. Zhurn.* 1974. N 7. P. 6-8. (in Russian).
6. **Rusanova J.A., Rusanov E.B., Domasevitch K.V.** // *Acta Crystallographica*. 2010. V. C66. P. m207-m210.
7. **Xu Denise J., Pan Long, Emge Thonas J., Huang Xiao-Ying, Jing Li.** // *Acta Crystallographica*. 2006. V. C62. P. m150-m152.
8. **Моисеев И.К., Макаров Н.В., Земцова М.Н.** // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. С. 1102-1121;  
**Moiseev I.K., Makarov N.V., Zemtsova M.N.** // *Uspekhi Khimii*. 1999. V. 68. P. 1102-1121 (in Russian).
9. **Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich M.** // *Metal ions in biology and medicine*. 2008. V. 10. P. 229-234.
10. **Ковтун В.Ю., Плахотник В.М.** // *Хим.-фарм. журн.* 1987. Т. 28. № 8. С. 931-940;  
**Kovtun V.Yu., Plakhotnyk V.M.** // *Khim.-Farm. Zhurn.* 1987. V. 28. N 8. P. 931-940 (in Russian).
11. **Штеменко А.В., Голиченко А.А.** // *Вопросы химии и хим. технологии* 2003. № 3. С. 55-58;  
**Shtemenko A.V., Golichenko A.A.** // *Voprosi Khim. i Khim. Tekhnol.* 2003. N 3. P. 55-58 (in Russian).
12. **Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С., Лебедев В.Г., Казымов О.И., Алиева А.И.** // *Журн. неорг. химии*. 1981. Т. 26. № 1. С. 111-114;  
**Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotel'nikova A.S., Lebedev V.G., Kazymov O.I., Aliyeva A.I.** // *Zhurn. Neorg. Khimii*. 1981. V. 26. N 1. P. 111-114 (in Russian).
13. **Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Шрам В.П., Котельникова А.С., Голованёва И.Ф.** // *Журн. неорг. химии*. 1985. № 12. С. 3085-3089;  
**Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Schram V.P., Kotel'nikova A.S., Golovanyova I.F.** // *Zhurn. Neorg. Khimii*. 1985. N 12. P. 3085-3089 (in Russian).
14. **Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В.** // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2011. № 1. С. 98-102;  
**Velichko E.V., Golichenko A.A., Shtemenko A.V.** // *Voprosi Khim. i Khim. Tekhnol.* 2011. N 1. C. 98-102 (in Russian).
15. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 319 с.;  
**Borisova L.V., Ermakov A.N.** Analytical chemistry of rhenium. M.: Nauka. 1974. 319 p. (in Russian).
16. **Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.** Практическое руководство по неорганическому анализу / Ред. и перевод Лурье Ю.Ю. М.: Химия. 1966. 1111 с.  
**Gillebrand V.F., Lendel G.E., Brait G.A., Gofman D.I.** A practical guide on the analysis of inorganic. Ed. and translation Lurie Y.Y. M.: Khimija. 1966. 1111 p. (in Russian).
17. **Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В.** // *Вопросы химии и хим. технологии*. 2000. № 2. С. 21-24.  
**Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Kozhura O.V.** // *Voprosi Khim. i Khim. Tekhnol.* 2000. N 2. P. 21-24 (in Russian).

Кафедра неорганической химии

Нгуен Тхи Тху Ха, А.А. Меркин, А.Р. Латыпова, О.В. Лефедова

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА**(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: physchem@isuct.ru

*Изучено влияние количества скелетного никелевого катализатора на скорости реакций гидрогенизации азоксибензола и азобензола в водных растворах 2-пропанола, в том числе, с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия. Экспериментально установлено, что при малых количествах катализатора в реакторе удельная скорость реакций гидрогенизации азокси- и азобензола не является постоянной величиной. Проведена оценка степени возможной дезактивации катализатора по максимальным значениям отклонений наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации от линейной зависимости, отвечающей координатам "наблюдаемая скорость – количество катализатора". Показано, что для исследуемых соединений окисление поверхности катализатора наиболее вероятно в присутствии гидроксида натрия.*

**Ключевые слова:** азоксибензол, азобензол, гидрогенизация, дезактивация, скелетный никель, водные растворы 2-пропанола, гидроксид натрия, уксусная кислота

При разработке современных технологий, включающих стадии жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, особое значение имеет выбор оптимального количества гетерогенного катализатора. Последнее должно обеспечивать не только высокие скорости процесса, но и требуемую селективность реакции по отношению к целевому продукту. В работах [1,2] подробно обсуждался вопрос о влиянии природы и количества катализатора на кинетические параметры реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов, в частности, изомеров нитрофенола и нитробензойной кислоты [3].

Известно [1], что гидрогенизация нитробензолов на скелетном никеле может сопровождаться образованием побочных и промежуточных продуктов реакции. Кроме того, в условиях пониженной концентрации адсорбированного водорода не исключен процесс окисления активных центров поверхности катализатора с образованием оксида никеля [4]. Согласно данным работ [1], промежуточные продукты восстановления нитрогруппы, например, нитрозо-, азокси- и азосоединения также могут оказывать существенное влияние на активность и селективность используемого катализатора, особенно в присутствии гидроксидов щелочных металлов.

Цель данной работы – изучение влияния количества скелетного никеля на скорости реакций гидрогенизации азоксибензола (АЗОБ) и азобензола (АБ) в водных растворах 2-пропанола, в том числе с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, который получали по стандартной методике [5]. В качестве растворителя использовали водные растворы 2-пропанола ( $x_2=0.68$ ) с добавкой уксусной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации.

Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации АЗОБ и АБ на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по методике, описанной в работе [5]. Условия эксперимента исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Количество катализатора варьировали от 0.125 до 0.625 г, начальные количества АЗОБ и АБ –  $0.56 \pm 0.01$  и  $0.98 \pm 0.01$  ммоль соответственно. Объем жидкой фазы составлял  $100 \text{ см}^3$ .

В качестве кинетической характеристики реакционной способности гидрируемых соединений использовали значения начальных скоростей поглощения водорода, фиксируемого волюмометрическим методом во времени. Статическая обработка экспериментальных данных показала, что погрешности в определении величин скоростей не превышали 10 %.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

По закону действующих поверхностей [6], удельная скорость гетерогенной каталитической реакции должна быть прямо пропорциональна

удельной площади контакта в системе и не должна зависеть от массы катализатора. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при малом содержании катализатора в реакторе удельная скорость реакций гидрогенизации азокси- и азобензола не является постоянной величиной. Так, прямо пропорциональная зависимость наблюдаемой скорости реакции от массы катализатора для АЗОБ и АБ в растворителе 2-пропанол–вода ( $x_2 = 0.68$ ), начинает выполняться при содержании скелетного никеля в реакционной системе более 0.3 г. Данное положение иллюстрируют зависимости, приведенные на рис. 1.

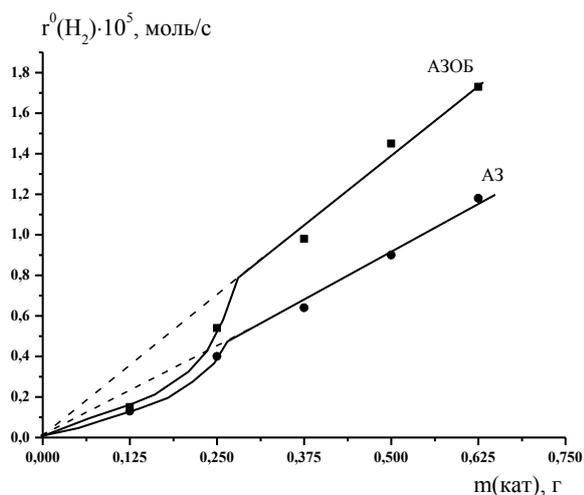


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации АЗОБ и АЗ от количества катализатора в водном растворе 2-пропанола ( $x_2 = 0.68$ ),  $T_{\text{опыт}} = 303\text{K}$

Fig. 1. Dependence of observed rate on skeletal nickel amount for azoxy- and azobenzene hydrogenation in an aqueous 2-propanol solution ( $x_2 = 0.68$ ),  $T_{\text{exp}} = 303\text{K}$

Известно [2], что введение добавок в водный раствор 2-пропанола оказывает существенное влияние на кинетические закономерности реакции гидрогенизации нитробензола и продуктов его неполного восстановления. Экспериментально установлено, что в присутствии уксусной кислоты удельная скорость реакции гидрогенизации АЗОБ сохраняется постоянной в исследованном диапазоне изменений количеств катализатора. Напротив, для АБ линейная зависимость сохраняется только при содержании скелетного никеля в реакционной системе более 0.25 г. Об этом свидетельствуют зависимости, приведенные на рис. 2. Переход к растворителю, содержащему гидроксид натрия, приводит к еще большему отклонению экспериментальных точек от линейной зависимости в данном диапазоне количеств катализатора, что иллюстрируют данные, приведенные на рис. 3.

Уменьшение удельной скорости реакций гидрогенизации для АЗОБ и АБ при малых кон-

центрациях катализатора согласуется с результатами ранее проведенных исследований для изомеров нитрофенола и нитробензойной кислоты [7].

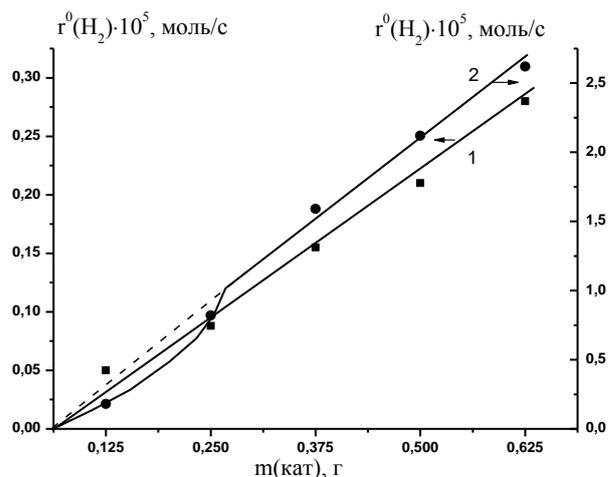


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации АЗОБ и АЗ от количества катализатора в водном растворе 2-пропанола ( $x_2 = 0.68$ ) с содержанием 0.01 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $T_{\text{опыт}} = 303\text{K}$

Fig. 2. Dependence of observed rate on skeletal nickel amount for azoxy- and azobenzene hydrogenation in an aqueous 2-propanol ( $x_2 = 0.68$ ) solution with 0.01 M of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $T_{\text{exp}} = 303\text{K}$

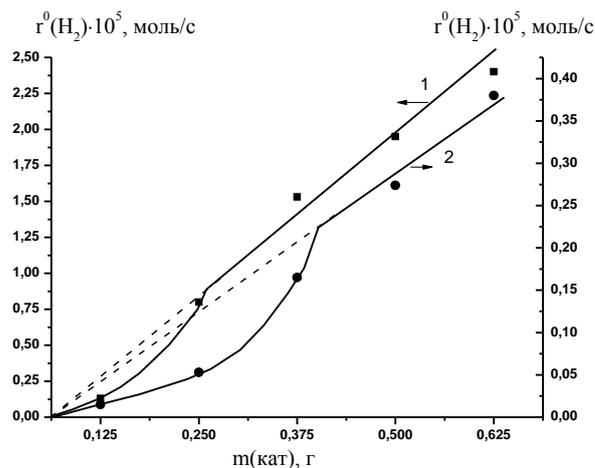


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации АЗОБ (1) и АЗ (2) от количества катализатора в водном растворе 2-пропанола ( $x_2 = 0.68$ ) с содержанием гидроксида натрия: 1 – 0.01 М; 2 – 0.04 М;  $T_{\text{опыт}} = 303\text{K}$

Fig. 3. Dependence of observed rate on skeletal nickel amount for azoxy- (1) and azobenzene (2) hydrogenation in an aqueous 2-propanol solution ( $x_2 = 0.68$ ) with NaOH content of : 1 – 0.01 M; 2 – 0.04 M,  $T_{\text{exp}} = 303\text{K}$

В работе [7] экспериментально и теоретически обоснована методика оценки степени возможной дезактивации катализатора по максимальным значениям отклонений наблюдаемых значений скоростей реакций гидрогенизации для изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола от пропорциональной зависимости, отвечающей координатам "наблюдаемая скорость – количест-

во катализатора". Используя предложенную методику, проведен расчет значений возможной степени дезактивации катализатора в реакции восстановления АЗОБ и АБ. В таблице приведены начальные удельные скорости реакций гидрогенизации АЗОБ и АБ –  $w$ , а также относительные величины, характеризующие отклонения значений –  $\delta$  от линейных зависимостей, соответствующих постоянным значениям удельной скорости реакции.

Таблица

**Кинетические параметры реакций гидрогенизации АЗОБ и АЗ на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола**

**Table. The kinetic parameters of azoxy- and azobenzen hydrogenation on skeletal nickel in an aqueous 2-propanol solutions**

Растворитель*	Соединение	Параметр	m <sub>кат</sub> , г			
			0.125	0.250	0.375	0.500
I	АЗОБ	$\delta$ , %	57	19	0	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	1.2	2.2	2.6	2.9
	АБ	$\delta$ , %	31	9	0	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	1.0	1.6	1.7	1.8
II	АЗОБ	$\delta$ , %	0	0	0	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	0.40	0.35	0.41	0.42
	АБ	$\delta$ , %	63	22	0	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	1.4	3.3	4.2	4.2
III	АЗОБ	$\delta$ , %	71	19	0	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	1.0	3.2	4.1	3.9
	АБ	$\delta$ , %	76	62	19	0
		$10^5 \cdot w$ , моль/Г·с	0.12	0.21	0.44	0.56

Примечание: I – 2-пропанол-вода; II – 2-пропанол-вода-CH<sub>3</sub>COOH; III – 2-пропанол-вода-NaOH  
 Note: I – 2-propanol-water; II – 2-propanol-water-CH<sub>3</sub>COOH; III – 2-propanol-water-NaOH

Из данных таблицы следует, что в водном растворе 2-пропанола при количестве катализатора меньше 0.3 г величина  $\delta$  для АЗОБ практически в два раза больше, чем для АБ. Можно полагать, что при гидрогенизации АЗОБ окисление поверхности скелетного никеля происходит в большей степени, чем АБ, что является следствием различной адсорбционной и окислительной способности исходных соединений, оценка которых автором [2] проводилась по значениям анодного смещения потенциала катализатора в условиях реакций гидрогенизации. Проведенные нами расчеты показали, что величина адсорбция АЗОБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола примерно в 1.5 раза выше, чем для АБ. Таким образом, бо-

лее высокая адсорбционная и окислительная способность АЗОБ может быть одной из причин большего отклонения скорости гидрогенизации АЗОБ, по сравнению с АБ, от линейной зависимости, приведенной на рис. 1.

При введении в водный раствор 2-пропанола уксусной кислоты для АЗОБ и АБ наблюдается противоположный характер изменения скоростей гидрогенизации. Так, под влиянием кислоты, скорость гидрогенизации азогруппы возрастает, а азокси группы, напротив, снижается. Характерно, что и величина  $\delta$  для АБ становится больше, чем для АЗОБ. Можно полагать, что в присутствии кислоты при гидрогенизации АБ возможно существенное снижение активности катализатора. Кроме того, в присутствии уксусной кислоты наблюдаемая скорость реакции гидрогенизации АБ, по сравнению с АЗОБ, возрастает примерно на порядок (за исключением 0.125 г), что должно сопровождаться ростом дефицита водорода в адсорбционном слое и увеличением диффузионного торможения по восстановителю.

Реакции гидрогенизации АЗОБ и АБ в водном растворе 2-пропанола, содержащем гидроксид натрия, характеризуются увеличением скорости для азокси- и ее уменьшением для азогруппы, несмотря на это, отклонение значений скорости гидрогенизации от линейной зависимости при малых количествах катализатора больше для АБ, чем АЗОБ. Данные положения иллюстрируют результаты, приведенные в таблице.

Согласно мнению авторов работ [8], азобензолы относятся к группе бифильных соединений, однако, активация азогруппы при адсорбции на металлах наиболее часто сопровождается передачей электронов от металла на разрыхляющие  $\pi^*$ -МО молекул адсорбата, что должно приводить к росту положительного заряда активной поверхности катализатора. Кроме того, авторы работы [8] считают, что в водном спиртовом растворе, содержащем гидроксид натрия, образование поверхностного  $\pi$ -комплекса (рис.4) приводит к существенному росту адсорбции гидроксил-ионов. Согласно диаграммам Пурбэ, это способствует образованию гидроксидов никеля.

Таким образом, по степени дезактивации катализатора в реакциях гидрогенизации АЗОБ и АБ используемые растворители будут отвечать следующим последовательностям:

для АЗОБ: III > I > II; для АБ: III > II > I

На основании проведенных исследований, с целью исключения вклада побочных процессов в общую скорость реакций гидрогенизации, для АЗОБ и АБ следует рекомендовать следующие соотношения "количество катализатора / гидри-

руемое соединение":  $(3,5 \pm 0,1) : 1$  и  $(3,0 \pm 0,2) : 1$  соответственно.

Не исключено, что различный характер изменений наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации АЗОБ и АБ может быть связан с количественным перераспределением активных форм водорода под влиянием растворителя [9]. Однако, данное положение требует дальнейшего экспериментального подтверждения и анализа при изучении кинетики реакций гидрогенизации органических соединений, содержащих различные реакционноспособные группы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шмони́на В.П. // Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1966. Т. 14. С. 78-105;  
Shmonina V.P. // Kinetika i Kataliz. Alma-Ata. 1966. V. 14. P. 78-105 (in Russian).
2. Шмони́на В.П. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата. 1971. Т. 1. С. 38-48;  
Shmonina V.P. // Catalytic hydrogenation and oxidation. Alma-Ata. 1971. V. 1. P. 38-48 (in Russian).
3. Лефедова О.В., Луковичина М.К., Немцева М.П., Смирнова И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. тех. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-55;  
Lefedova O.V., Lukovitsina M.K., Nemtseva M.P., Smirnova I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 51-55 (in Russian).
4. Лефедова О.В., Ерыкалова Т.А., Гостикин В.П. Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1979. С. 55-58;  
Lefedova O.V., Erykalova T.A., Gostikin V.P. Col. Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1979. P. 55-58 (in Russian).
5. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505;  
Ulitin M.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
6. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.;  
Kiperman S.L. Fundamentals of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
7. Смирнова И.В. Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах. Автореф. дисс. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 2010. 16 с.;  
Smirnova I.V. Kinetics of the hydrogenation reactions of isomers of nitrobenzoic acid and nitrophenol on skeletal nickel catalyst in aqueous-alcoholic solutions. Extended abstract of candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2010. 16 p. (in Russian).
8. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1978. 229 с.;  
Zakumbaeva G.D. The interaction of organic compounds with the surface of metals of VIII group. Alma-Ata: Nauka. 1978. 229 p. (in Russian).
9. Барбов А.В., Шепелев М.В., Денисов С.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 25-29;  
Barbov A.V., Shepelev M.V., Denisov S.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 8. P. 25-29 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра физической и коллоидной химии

УДК 544.353:544.722.2:544.723.2.023.221

А.А. Фёдорова, Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: physchem@isuct.ru, sharonov@isuct.ru

*Экспериментально получены изотермы и теплоты адсорбции малеата натрия на скелетном никеле в ходе реакций жидкофазной гидрогенизации, а также изотермы и изостерические теплоты адсорбции неорганических I, I-электролитов и малеата натрия из воды, водных растворов гидроксида натрия. Показано, что под влиянием природы и состава растворителя изменяется структура поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость/газ, а также состав адсорбционных растворов в порах твердого адсорбента. Полученные данные обсуждены с позиций влияния сольватации на состояние адсорбата в поверхностных слоях.*

**Ключевые слова:** адсорбция, изотермы, жидкие и твердые поверхности, термодинамика, теплоты, энтропии, сольватация

Растворитель представляет собой эффективное средство регулирования физико-химических закономерностей протекания разнообразных

жидкофазных процессов. В случае адсорбции из растворов, влияние растворителя на характеристики адсорбционных равновесий будет прояв-

ляться в изменении структуры и состава поверхностных слоев, образующихся на границах раздела фаз. Однако роли растворителя в процессах формирования адсорбционных слоев на межфазных поверхностях различной природы в растворах уделяется неоправданно мало внимания [1-3]. Влияние растворителя на закономерности жидкофазных процессов связано, в первую очередь, с сольватацией растворенных веществ [4]. Вероятно, именно сольватация будет оказывать определяющее влияние на структуру поверхностных слоев, возникающих в ходе адсорбции из растворов [5,6].

Цель настоящей работы – установление роли сольватации в процессах формирования поверхностных слоев в ходе адсорбции из растворов на твердых и жидких поверхностях.

Очевидно, что сопоставление результатов адсорбционного эксперимента на границах раздела фаз различной природы позволит выявить общие особенности формирования поверхностных слоев в ходе адсорбции из растворов. Закономерности сольватации ионов в растворах достаточно хорошо изучены [4]. Так, однозначно доказано изменение термодинамических характеристик сольватации хлоридов водорода, калия и натрия с ростом концентрации растворенных веществ [4]. Поэтому наличие надежных данных по теплотам растворения и сольватации существенно упрощает интерпретацию результатов экспериментальных исследований адсорбции электролитов.

Малеиновая кислота и ее производные, в частности, малеат натрия, находят широкое применение в качестве модельных соединений при изучении кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации [5, 7]. В результате гидролиза солей малеиновой кислоты в водных растворах, гидрогенизацию малеата натрия чаще всего проводят в щелочных средах. Поэтому комплексное исследование закономерностей адсорбции малеата натрия в растворах с различными рН на границе раздела фаз жидкость/газ и скелетном никелевом катализаторе позволит выявить общие особенности влияния растворителя на состав поверхностных слоев, возникающих в ходе адсорбции из растворов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый при проведении исследований скелетный никель получали обработкой диспергированного никель–алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4.8 мкм 7.5 М водным раствором гидроксида натрия по известной методике [3]. Активный катализатор имел удельную поверхность  $90 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г Ni, пористость  $0.11 \pm 0.01$  см<sup>3</sup>/г Ni, а максимум распределения объемов пор

по радиусам соответствовал радиусам пор 2 нм [8], что хорошо согласуется с результатами исследований других авторов [9].

Исследования адсорбции малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе проводили адсорбционно-калориметрическим методом [10], который позволяет измерять величины и теплоты адсорбции реагирующих веществ непосредственно в условиях протекания реакций жидкофазной гидрогенизации. Метод [10] представляет собой разновидность классического объемного метода адсорбционных исследований [2] для систем, в которых протекают химические реакции. Эксперимент проводили в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия при атмосферном давлении водорода и 303 К. В качестве растворителя использовали водные растворы гидроксида натрия с различными значениями рН. Для измерения концентраций малеата натрия в растворе использовали полярографию. Погрешности в определении концентраций не превышали 3%. В результате эксперимента получали изотермы избыточных адсорбций и интегральных теплот адсорбции гидрируемого соединения. Расчет полных адсорбций малеата натрия проводили с учетом объема пористого пространства катализатора, который принимали равным объему микропор скелетного никеля.

Экспериментальные изотермы поверхностного натяжения водных растворов хлоридов водорода, натрия и калия и водно-щелочных растворов малеата натрия получали методами Ребиндера и капиллярного поднятия [2]. Концентрации растворенных веществ варьировали в пределах до  $1.0 \div 1.5$  М. Все опыты проводили при температурах 298 и 303 К. Систематические погрешности эксперимента не превышали 1.1%.

Из результатов эксперимента с использованием классического уравнения Гиббса [2] рассчитывали величины избыточных адсорбций растворенных веществ. Поскольку адсорбция электролитов может протекать по механизмам как совместной, так и преимущественной адсорбции ионов, то для обработки полученных изотерм избыточной адсорбции применяли специально разработанные модели [11], с помощью которых находили основные параметры адсорбции из растворов: удельные общие числа моль компонентов –  $n^o$  и мольные доли ионов –  $x_2^s$  в поверхностном слое. Далее по уравнению (1) рассчитывали величины полных адсорбций  $a$  при различных концентрациях электролитов:

$$a = n^o \cdot x_i^s \quad (1)$$

В результате получали изотермы полной адсорбции электролитов, из которых далее рассчитывали изостерические теплоты адсорбции.

Для обобщений причин влияния растворителя на закономерности адсорбции, в ходе обсуждения результатов, использовали изотермы и теплоты адсорбции стирола [5,6].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены изотермы адсорбции и зависимости теплот адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водных растворов гидроксида натрия от количества адсорбированного вещества.

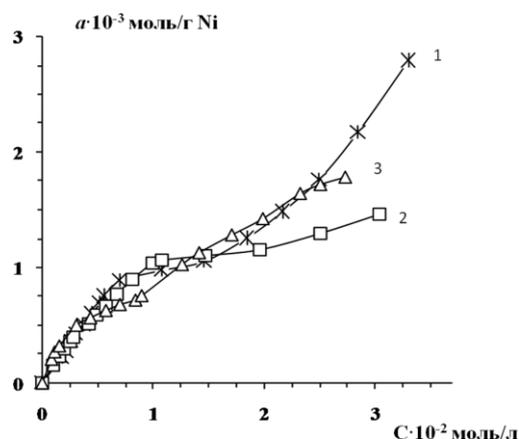


Рис. 1. Изотермы адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водно-щелочных растворов при 303 К и рН [12]: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

Fig. 1. The adsorption isotherms of sodium maleate on skeleton nickel from water-sodium hydroxide solutions at 303K and pH [12]: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

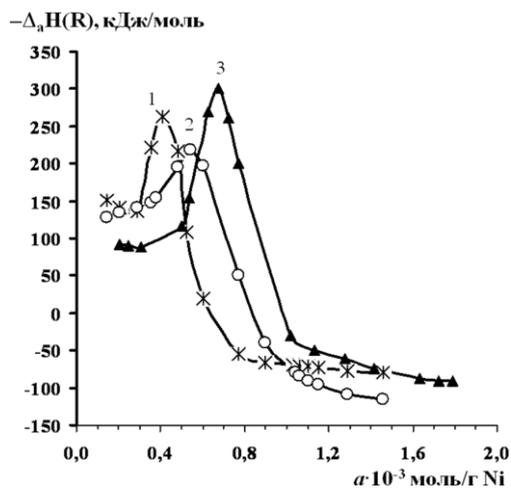


Рис. 2. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водных растворов гидроксида натрия при 303 К со значениями рН [13]: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

Fig. 2. The concentration dependencies of differential heats of sodium maleate adsorption on skeleton nickel from water-sodium hydroxide solutions at 303K and pH [13]: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

Из данных рис. 1 следует, что экспериментальные изотермы относятся к 3L-типу по клас-

сификации Гильса [3]. Согласно [3], перегибы на изотермах связаны с изменением ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое или формированием полимолекулярных слоев адсорбата. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции малеата натрия от величины адсорбции проходят через максимум при адсорбции  $(0.4 \div 0.8) \cdot 10^{-3}$  моль/г Ni, что свидетельствует об изменении состояния адсорбционного раствора в пористом пространстве скелетного никеля. Результаты проведенных расчетов показали, что ни одно из известных уравнений изотерм адсорбции не описывает адсорбцию малеата натрия во всем интервале концентраций адсорбата.

В области величин адсорбции до  $(0.4 \div 0.8) \cdot 10^{-3}$  моль/г Ni экспериментальные изотермы могут быть описаны основным уравнением ТОЗМ для микропористых адсорбентов. Параметры изотермы ТОЗМ для адсорбции малеата натрия из водных растворов гидроксида натрия приведены в таблице.

Таблица

Параметры изотермы ТОЗМ для адсорбции малеата натрия на скелетном никеле из водного раствора гидроксида натрия при 303 К

Table. The isotherms parameters of micropore volume filling theory for sodium maleate adsorption on skeleton nickel from aqueous sodium hydroxide solution at 303 K

рН	Параметры уравнения ТОЗМ (n=2)		
	$E_{хар}$ , кДж/моль	$a_R^m \cdot 10^3$ , моль/г Ni	Объем пор $V_p$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> Ni
7.8	$8.5 \pm 0.3$	$12.0 \pm 3.0$	$1.1 \pm 0.3$
12.0	$9.8 \pm 0.5$	$6.5 \pm 1.9$	$0.6 \pm 0.2$
12.9	$12.3 \pm 0.6$	$2.9 \pm 0.5$	$0.4 \pm 0.1$
13.9	$10.4 \pm 0.5$	$5.8 \pm 1.7$	$0.6 \pm 0.2$

Аналогичные выводы были сделаны при обработке изотерм адсорбции стирола и ацетона на скелетном никеле из водных растворов 2-пропанола [5].

Совокупность результатов исследований, представленных на рис.1,2 и в [5], свидетельствует о том, что в области низких концентраций адсорбция малеата натрия, стирола и ацетона протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства скелетного никеля адсорбционными растворами сложных составов. При некоторых концентрациях в результате увеличения интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент, что проявляется в росте теплот адсорбции до максимальных значений, происходит десольватация молекул адсорбата в адсорбционном растворе, и микропоры скелетного никеля, независимо от рН среды, заполняются насыщенными адсорбционными растворами. Расчеты

показали, что в данной области концентраций стандартные изменения энтропий адсорбции линейно коррелируют с теплотами растворения адсорбата в растворе. Корреляционное уравнение для адсорбции малеата натрия имеет вид (2):

$$\Delta_a S^\circ = -0.0344 \cdot \Delta_{\text{sol}} H - 2860; \quad \rho = 0.992, \quad (2)$$

где  $\rho$  – коэффициент линейной корреляции.

После завершения формирования адсорбционного раствора в микропорах адсорбция протекает в транспортных порах и на внешней поверхности частиц катализатора, что выражается в снижении теплот адсорбции до значений, близких к теплотам растворения адсорбата с обратным знаком [5]. Выводы об изменении состава адсорбционных растворов, в ходе адсорбции органических соединений на скелетном никеле, подтверждают также двумерные диаграммы состояния поверхностных слоев [5,6].

Полученные данные свидетельствуют о том, что состояние адсорбата в объемном и адсорбционном растворах зависят от сольватации растворенных веществ. Поэтому сольватационные взаимодействия следует считать основным фактором, определяющим влияние растворителя на адсорбцию органических соединений на металлах с разветвленной пористой структурой.

Наиболее наглядно влияние сольватации на формирование поверхностных слоев должно проявляться в процессах адсорбции на границах раздела фаз жидкость/газ. Если учесть, что в случае электролитов теплоты сольватации достаточно велики и сложным образом зависят от концентрации [4], то именно сольватация ионов будет определять состав и структуру образующихся поверхностных слоев.

Экспериментальные зависимости поверхностного натяжения растворов хлоридов водорода, натрия и калия в воде, и водных растворов малеата натрия с различными значениями pH при 298 К приведены в работах [11,14]. Зависимости экстремальны и свидетельствуют: несмотря на то, что электролиты традиционно относят к поверхностно-инактивным веществам [1, 2], в области низких концентраций все адсорбаты проявляют заметную поверхностную активность. Очевидно, это связано со структурой образующихся поверхностных слоев и ее изменением с ростом концентрации электролитов.

Согласно полученным данным, экстремумы на изотермах поверхностного натяжения и, соответственно, основные изменения состава поверхностных слоев в растворах хлоридов происходят в области концентраций ниже 0.7 моль/л, а в растворах малеата натрия при концентрациях ни-

же 0.05 моль/л. Следует отметить, что характер изменения поверхностного натяжения хлоридов натрия и калия с ростом концентрации симбатен аналогичной зависимости для теплот растворения электролитов [4]. В то же время экстремумы на концентрационных зависимостях теплот растворения малеиновой кислоты, как показали эксперименты, в водных растворах гидроксида натрия практически отсутствуют, а на изотермах поверхностного натяжения проявляются только в области заметной ионизации малеата натрия в щелочных средах (pH 12.0 и 12.9), причем глубина минимума возрастает с ростом pH.

Очевидно, в водных растворах при низких концентрациях электролита экстремум на изотермах поверхностного натяжения связан с разрушением сетки водородных связей в области поверхностного слоя. Рост концентрации растворенного вещества способствует изменению ориентации диполей воды на границе раздела фаз. Данные эффекты приводят к снижению поверхностной концентрации катионов, и на границе раздела фаз локализуются, преимущественно, анионы [15]. Такие перестройки поверхностных слоев могут вызывать образование экстремумов на изотермах поверхностного натяжения как органических, так и неорганических электролитов. С ростом концентрации ориентирующее действие катионов экранируется ранее адсорбированными и при концентрациях выше 0.25÷0.30 моль/кг все хлориды устойчиво проявляют поверхностно-инактивные свойства.

Изотермы полной адсорбции для всех электролитов носят экстремальный характер. Согласно [3], такие изотермы возникают в случае связывания адсорбирующихся компонентов в виде кластеров или цепей, в которых адсорбционная способность адсорбата и растворителя сравнимы, а интенсивность взаимодействий адсорбат–адсорбат высока.

На рис.3,4 представлены зависимости изостерических теплот адсорбции от концентрации адсорбирующихся веществ. Нужно отметить, что теплоты десольватации ионов входят как составляющие величины в изостерические теплоты адсорбции [5], и во многом определяют численные значения теплот адсорбции из растворов. На зависимостях изостерических теплот адсорбции от концентрации электролитов возникают экстремумы. Так как теплоты сольватации электролитов достаточно велики [4], то практически при всех концентрациях адсорбция хлоридов и малеата натрия при pH выше 11.9 является эндотермичной. Очевидно, именно вклад теплот сольватации определяет эндотермичность адсорбции.

Совокупность приведенных выше фактов, в частности, эндотермичные теплоты и положительные изменения энтропий адсорбции хлоридов служат экспериментальным доказательством положения о том, что влияние растворителя на закономерности адсорбции на межфазной границе раздела фаз жидкость/газ определяется, главным образом, сольватацией в растворе.

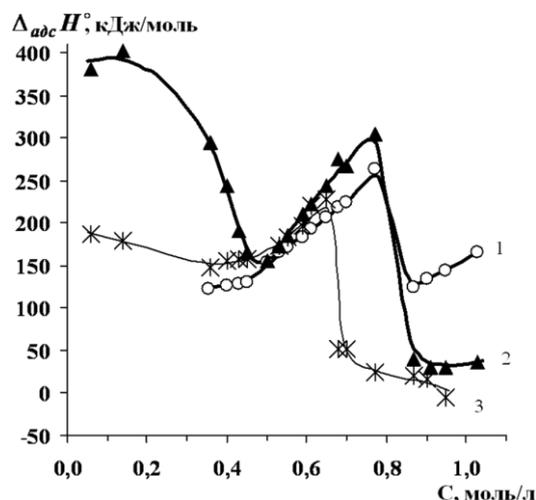


Рис. 3. Зависимости изостерических теплот адсорбции от концентрации электролита на поверхности раздела водный раствор/воздух при 298К: 1 – HCl, 2 – NaCl, 3 – KCl  
Fig. 3. The concentration dependencies of isosteric adsorption heats on electrolyte concentration on water solution/air interfaces: 1 – HCl, 2 – NaCl, 3 – KCl

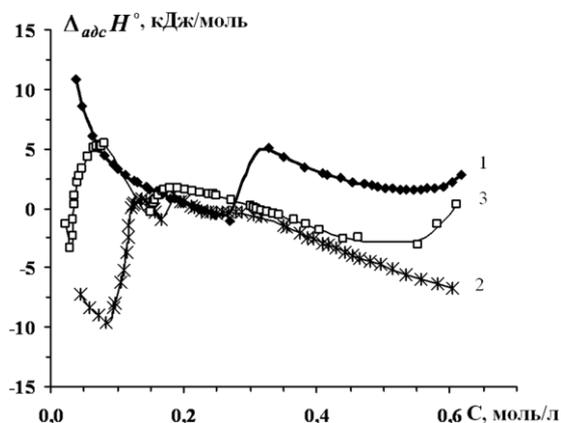


Рис. 4. Зависимости изостерических теплот адсорбции малеата натрия от концентрации на поверхности раздела водный раствор/воздух при 298 К со значениями pH: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

Fig. 4. The concentration dependencies of isosteric adsorption heats of sodium maleate on concentration on water solution/air interfaces at 298K and pH: 1 – 7.8; 2 – 12.0; 3 – 12.9

Совместное рассмотрение результатов исследований адсорбции малеата натрия и неорганических электролитов на границах раздела фаз жидкий раствор/воздух и на скелетном никеле позволяет сделать заключение об общности влияния

сольватации на структуру и состав образующихся поверхностных слоев. Адсорбция на границе жидкость/газ сопровождается вытеснением молекул растворителя из поверхностного слоя ионами электролита [4], а при адсорбции на переходных металлах сольватация определяет состав адсорбционного раствора и характер его изменения с ростом концентрации [16,17]. При этом влияние десольватации на адсорбцию может быть настолько значительным, что процесс становится эндотермичным. Очевидно, что знание особенностей сольватационных взаимодействий позволит прогнозировать характер изменения адсорбционных свойств межфазных поверхностей под влиянием природы и состава растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. С. 21–22, 446 – 447;  
**Adamson A.** Physical chemistry of surfaces. M.: Mir, 1959. P. 21–22, 446 – 447 (in Russian).
2. **Лопаткин А.А.** Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 75-94 с.;  
**Lopatkin A.A.** Theoretical basis of physical chemistry. M.: Moscow university publication, 1983. P. 75-94 (in Russian).
3. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир. 1986. 488с.;  
*Adsorption from Solution on the Solid/Liquid Interface.* / Ed. G.D. Parfitt and C.H. Rochester. London-New York: Academic Press. 485 p.
4. **Крестов Г.А., Новоселов И.С., Перельгин Н.П.** Ионная сольватация. М.: Наука. 1987. 320 с.;  
**Krestov G.A., Novoselov N.P., Perelygin I.S.** Ionic solvation. M.: Nauka. 1987. 320 p. (in Russian).
5. **Лукин М.В., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю.** Колл. монограф. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. 2005. С. 102-128;  
**Lukin M.V., Ulitin M.V., Sharonov N.Yu.** Monograph. The problems of surface phenomena and adsorption thermodynamics. Ivanovo. 2005. P. 102-128 (in Russian).
6. **Шаронов Н.Ю., Улитин М.В., Буданов М.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 11-14;  
**Sharonov N.Yu., Ulitin M.V., Budanov M.A.** // *Izv. Vuzov. Chemistry and chem. technology.* 2009. T. 52. N 4. C. 11-14 (in Russian).
7. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.;  
**Sokolskiy D.V.** The hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 c. (in Russian).
8. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505;  
**Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P.** // *Zhurn. Prikl. Khimii.* 1993. T. 66. № 3. C. 497-505 (in Russian).
9. **Freel J., Pieters W.J.M., Anderson R.B.** // *J. Catal.* 1969. V. 16. № 3. P. 281-287.
10. **Улитин М.В., Гостикин В.П.** Сб.: Вопросы кинетики и катализа. 1983. С. 78-83;  
**Ulitin M.V., Gostikin V.P.** Coll.: The problems of kinetics and catalysis. 1983. C. 78-83 (in Russian).
11. **Федорова А.А., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 1. С. 113-118;

- Fedorova A.A., Ulitin M.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009. T. 83. N 1. C. 113-118 (in Russian).
12. **Трунов А.А., Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В.** // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 12. С. 2225-2228;  
**Trunov A.A., Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1998. T. 72. N 12. C. 2225-2228 (in Russian).
13. **Трунов А.А., Улитин М.В., Лефедова О.В.** // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 12. С. 2229-2232;  
**Trunov A.A., Ulitin M.V., Lefedova O.V.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1998. T. 72. N 12. C. 2229-2232 (in Russian).
14. **Федорова А.А., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 9. С. 1573-1577;  
**Fedorova A.A., Ulitin M.V.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2012. T. 86. N 9. C. 1573-1577 (in Russian).
15. **Рабинович В.А.** Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1985. 176 с.;  
**Rabinovich V.A.** The thermodynamic activity of ions in electrolyte solutions. L.: Khimiya. 1985. 176 p. (in Russian).
16. **Hieland W., Gileadi E., Bokris O.J'M.** // J.Phys.Chem. 1966. V. 70. N 4. P.1207-1216.
17. **Kuhn A.T., Wroblowa H., Bokris O.J'M.** // Trans.Faraday Soc. 1967. V. 63. N 6. P.1458-1467.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра физической и коллоидной химии

УДК 541.124/128

**В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов**

## **ОЦЕНКИ НЕЛИНЕЙНЫХ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

(Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова)  
e-mail: fvh@inbox.ru

*Приведены оценки нелинейных времен релаксации и примеры их применения для каталитических реакций, протекающих по различным стадийным схемам.*

**Ключевые слова:** нелинейные времена релаксации, каталитические реакции, стадийные схемы

Линейные времена релаксации характеризуют интенсивность протекания каталитических реакций только вблизи стационарного состояния, но не длительность их протекания в целом. Нелинейные времена релаксации являются более общей характеристикой динамических процессов и характеризуют их длительность вблизи и вдали от стационарного состояния. Каталитические реакции вдали от стационара могут протекать монотонно или немонотонно с конечным или бесконечным числом затухающих колебаний (интервалов монотонности). При этом реакции, протекающие по линейным стадийным схемам, всегда характеризуются единственным устойчивым стационарным состоянием [1,2]. Связь между механизмами линейных реакций и числом интервалов монотонности исследована в [3]. Показано, что количество интервалов монотонности не превышает числа независимых промежуточных веществ. Это позволяет на основании особенностей нестационарного поведения линейных реакций определять минимальное число промежуточных веществ, образующихся при протекании таких реакций. Например, линейная реакция, протекающая с участием одного промежуточного веще-

ства, допускает не более одного интервала монотонности. Увеличение количества промежуточных веществ для линейных реакций приводит к возрастанию числа интервалов монотонности затухающих колебаний до бесконечности. В случае нелинейных реакций, протекающих даже через три и более стадий, возможно возникновение незатухающих колебаний (автоколебаний) [4,5]. Для произвольных многомерных реакций в общем случае проблема аналитической оценки нелинейных времен релаксации остается открытой. В данной статье проведен сравнительный анализ различных подходов к оценке длительности стабилизации каталитических процессов, приведены новые оценки нелинейных времен релаксации и примеры их применения для каталитических реакций, протекающих по различным стадийным схемам.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Рассмотрим в общем виде каталитическую реакцию, протекающую через стадийную схему (механизм) вида

$$\sum_{i=1, \dots, s} b_{ik} A_k + \sum_{ij} a_{ij} X_j \leftrightarrow \sum_{-ij} a_{-ij} X_j + \sum_{-ik} b_{-ik} A_k; \quad (1)$$

$i=1, \dots, s; j=1, \dots, n+m; k=1, \dots, N,$

где  $b_{\pm ik} \geq 0$  – стехиометрические коэффициенты основных веществ  $A_k$  в стадии  $i$ ;  $a_{\pm ij} \geq 0$  – стехиометрические коэффициенты промежуточных веществ  $X_j$  в стадии  $i$ ;  $s$  – число стадий;  $n > 0$  и  $m \geq 0$  – число независимых и зависимых промежуточных веществ;  $N$  – число основных веществ. Нестационарное поведение реакции (1) в открытой изотермической системе при постоянстве концентраций основных веществ описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$x_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) \equiv f_j, \quad (2)$$

где  $x_j$  – концентрации промежуточных веществ. В общем случае, для вычисления длительности релаксации  $(t - t_0)$  для  $x(t)$  нужно проинтегрировать систему (2) в явном виде и найти:

$$\begin{aligned} t - t_0 &= \int f^{-1}(x) dx, \\ x(t_0) &= x_0, f^{-1}(x) \neq 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Это возможно только в частных случаях – для одномерных или несложных многомерных систем. Для моделей каталитических реакций вида (2) удобнее использовать дифференциальные характеристики длительности релаксации, не требующие предварительного интегрирования системы (2). Одна из таких характеристик – нелинейное время релаксации, введена в [6]

$$\tau_{\text{нел}}^* \equiv \sum (x_i - x_{i\infty})^2 / (\sum (x_{i\infty} - x_i) x_i'), \quad (4)$$

где  $x_{j\infty}$  – стационарная концентрация  $j$ -го промежуточного вещества. Недостатком этой характеристики является использование значений неизвестных нестационарных концентраций промежуточных веществ. В связи с этим, введем простое дифференциальное определение длительности релаксации системы (2) в виде нелинейного времени релаксации  $j$ -го промежуточного вещества

$$\tau_{\text{нел}}(x_j) \approx |x_{j\infty} - x_{j0}| / |x_j'|, \quad (5)$$

которое не требует предварительного интегрирования и неизвестных значений нестационарных концентраций промежуточных веществ. Оно следует из геометрического смысла производной  $x' = \text{tg} \alpha \approx (x_{\infty} - x_0) / (t_{\infty} - t_0)$ , который используется здесь для приближения нелинейной функции  $x_j(t)$  к стационарному состоянию не только вблизи, но и вдали от него. Абсолютная погрешность приближения  $\delta(t) \equiv |\tau_{\text{нел}}(x_j(t)) - (t_{\infty} - t_0)|$  тем меньше, чем ближе система (2) к линейной или к стационарному состоянию. Для нелинейных по времени функций вдали от стационара погрешность  $\delta(t)$  максимальна и  $\tau_{\text{нел}}(x_j)$  много меньше длительности релаксации  $\tau_{\text{нел}} \ll t_{\infty} - t_0$ . По мере движения к стационару  $\delta(t)$  уменьшается, например, на «середине» пути к стационарному состоянию  $\tau_{\text{нел}} \approx (t_{\infty} - t_0) / 2$ . Вблизи (но не внутри) малой окрестности стационарного

состояния величина  $\tau_{\text{нел}} \approx (t_{\infty} - t_0)$ . Для линейных по времени функций  $\delta(t) = 0$  определение (5) становится точным  $\tau_{\text{нел}} = t_{\infty} - t_0$ . Отметим, что при дальнейшем приближении к стационарному состоянию (внутри его малой окрестности) при  $t \rightarrow \infty$  величины  $x_j' \rightarrow 0$ , а  $\tau_{\text{нел}} \rightarrow \infty$  и определение (5) не применимо. Стационарные значения  $x_j(t)$  являются точками разрыва функции  $\tau_{\text{нел}}(x_j)$ , в которых она может быть неограниченной. Определение (5) не применимо также для функций нулевого порядка по времени ( $x_j' \equiv 0$  тождественно) и точек экстремумов на немонотонных зависимостях  $x_j(t)$ . Однако, с практической точки зрения, эти особые случаи можно считать не реализуемыми, т.к. нелинейное время релаксации характеризует именно время достижения окрестности стационарного состояния. Размер малой  $\varepsilon$ -окрестности ( $\varepsilon \ll 1$ ) стационарного состояния можно считать границей применимости определения (5).

В практике нестационарных исследований релаксационные процессы зачастую носят монотонный характер. Для монотонных нелинейных (по времени) функций соотношение (5) является приближенным, но достаточно точным. Погрешность приближения тем меньше, чем меньше вариация производной. Например, монотонные слабоогнутые (лежат над касательной близко к ней) или слабовыпуклые (лежат под касательной близко к ней) функции характеризуются малой вариацией производной и для них определение (5) является достаточно точным. Проверить функцию на выпуклость (вогнутость), в общем случае, можно с помощью анализа положительной (отрицательной) определенности матрицы Гессе (гессиана) [7]. Например, функция одной переменной  $f(x)$  выпукла, если ее вторая производная неотрицательна  $f'' \geq 0$  для всех значений  $x$ . Монотонная релаксация означает, что зависимость  $x(t)$  является вогнутой (выпуклой) функцией времени и  $\tau_{\text{нел}} > 0$ , т.к. отклонение  $(x_{\infty} - x_0)$  и производная в выражении (5) всегда одного знака, т.е. его можно применять без модулей. Для немонотонной релаксации с конечным числом периодов немонотонности эти величины могут быть разного знака, появляется необходимость введения модулей, и погрешность оценки (5) возрастает. При немонотонной релаксации с бесконечным числом затухающих колебаний оценка (5) может быть не применима из-за большой погрешности. В этом случае следует анализировать огибающую семейство амплитуд колебаний кривую, уравнение которой можно получить из условий  $x' = 0$ ,  $x'' = (x')' \neq 0$ .

Кроме нелинейного времени релаксации (5), введем общее нелинейное время релаксации

динамической системы в целом, определяемое наиболее медленно изменяющимся промежуточным веществом

$$\tau_{\text{нел}} = \max \tau_{\text{нел}}(x_j). \quad (6)$$

Из (5), (6) следует, что при больших значениях нестационарных скоростей превращения промежуточных веществ ( $x_j' \rightarrow \infty$ ) нелинейная релаксация может происходить как угодно быстро, а при малых значениях этих скоростей ( $x_j' \rightarrow 0$ ) возможна как угодно медленная нелинейная релаксация. Для одномерных систем определения (5) и (6) совпадают. Вблизи стационарного состояния  $\tau_{\text{нел}}$  близко к линейному времени релаксации  $\tau_{\text{лин}}$ , рассмотренному, например, в работах [1-3].

Сравним определения (5), (6) с (4). Из (5), (6) следует, что  $|\tau_{\text{нел}}^*| = \sum |x_{j\infty} - x_j|^2 / \sum |x_{j\infty} - x_j| |x_j'| \leq \sum |x_{j\infty} - x_j|^2 / |x_{j\infty} - x_j| |x_j'| = \sum |x_{j\infty} - x_j| / |x_j'| \leq n \times \tau_{\text{нел}} = n \times \max |x_{j\infty} - x_{j0}| / |x_j'|$ . Учитывая, что для монотонной релаксации модули можно опустить, получим  $\tau_{\text{нел}}^* \leq n \tau_{\text{нел}}$ . Для одномерных систем ( $n=1$ )  $\tau_{\text{нел}}^* \leq \tau_{\text{нел}}$ , для двумерных ( $n=2$ )  $1/2 \tau_{\text{нел}}^* \leq \tau_{\text{нел}}$  и т.д. Как видно  $\tau_{\text{нел}}$  может быть и больше (при  $n=1$ ) и меньше (при  $n>1$ ), чем  $\tau_{\text{нел}}^*$ . Преимущество  $\tau_{\text{нел}}$  состоит в том, что оно не только проще для применения, но и точнее (при малой вариации  $\sim 0.1-0.2$ ). Покажем это. Найдем с помощью (5), (6) различные оценки нелинейного времени релаксации. Из (5) следует

$$\tau_{\text{нел}}(x_j) \leq \tau_{\text{нел}} = |x_{j\infty} - x_{j0}| / \min |x_j'| \leq M / \min |x_j'|, \quad (7)$$

где  $M \equiv \max |x_{j\infty} - x_{j0}| \leq 1$  – вариация промежуточного вещества. Из (7) следует, что абсолютное нелинейное время релаксации тем меньше, чем меньше вариация. Следовательно, для малых вариаций достижение стационарного режима всегда происходит быстро (быстрая нелинейная релаксация). Если считать малую окрестность стационарного состояния равной 1%, т.е.  $\varepsilon \approx 0.01$ , то оценка (7) может быть записана в виде  $\tau_{\text{нел}} \sim 1/\varepsilon \leq 100$ . Подставив далее в (5), (6) соотношения (3), (4), получим оценки, связывающие абсолютное и относительное времена нелинейной релаксации с матрицей стехиометрических коэффициентов

$$\begin{aligned} \mu_i &= M / \min |\sum_i (a_{-ij} - a_{ij}) r_i| \leq \\ &\leq \tau_{\text{нел}} = M / \min |\sum_i (a_{-ij} - a_{ij}) (r_i - r_{-i})| \leq \\ &\leq M / \min |(a_{-ij} - a_{ij}) (r_i - r_{-i})| = \mu_i, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\mu_i \equiv 1 / \min |(a_{-ij} - a_{ij}) r_i|$ ,  $u_{-i} \equiv 1 / \min |(a_{-ij} - a_{ij}) r_{-i}|$  – нестационарные времена оборота реакции в прямом и обратном направлениях,  $u = u_i - u_{-i}$  – суммарное нестационарное время оборота. Из (8) следует, что абсолютное нелинейное время релаксации не превосходит произведения вариации на время оборота, а относительное нелинейное время релаксации ограничено сверху вариацией

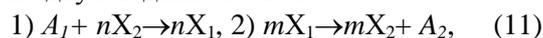
$$\tau_{\text{нел}}/u \leq M \quad (9)$$

Для необратимых каталитических реакций  $u_i = u$  и из (8) также следует, что относительное нелинейное время релаксации таких реакций ограничено также снизу той же вариацией  $M \leq \tau_{\text{нел}}/u$ , что совместно с (9) означает

$$\tau_{\text{нел}}/u = M \quad (10)$$

С помощью соотношений (5)-(10) можно, аналогично [6], без решения системы (2), вычислять оценки нелинейного времени релаксации, т.к. правые части определений (5) и (6) в явном виде представляются в виде полиномов от переменных  $x_j, x_{j\infty}, x_{j0}$ , которые можно считать независимыми в интервале [0,1]. Для практического расчета рекомендуется использовать интервал  $[\varepsilon, 1-\varepsilon]$ , в противном случае погрешности на его границах могут быть велики. Подчеркнем еще раз, что эти соотношения и соответствующие выводы справедливы в линейном приближении также и вдали от стационарного состояния, например, для монотонной релаксации вне малой окрестности стационарного состояния. При колебательной релаксации погрешность оценок (5)-(10) может быть высока и они могут быть не применимы.

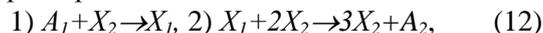
**Пример 1.** Для реакции  $A_1 \rightarrow A_2$ , протекающей по двухстадийной схеме



из (5) находим

$\tau_{\text{нел}} = M / \min |w_1(1-x_1)^n - w_{-1}x_1^n - w_2x_1^m + w_{-2}(1-x_1)^m|$ , где  $M \equiv \max |x_{i\infty} - x_{i0}| \leq 1$ . Исследуем зависимость  $\tau_{\text{нел}}(x_1, x_{1\infty}, x_{10})$  при  $n \geq m$  и  $x_{10} = 0$  (не нарушает общности анализа) и оценим  $\max \tau_{\text{нел}}$ . Анализ показывает, что при  $m+2 \geq n \geq m$  функция  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  терпит разрыв в единственном устойчивом стационарном состоянии, которое при  $n=m$  (в общем случае выписать сложно) равно  $x_{1\infty} = w^{1/n} / (1+w^{1/n})$ , где  $w = (w_1 + w_{-2}) / (w_2 + w_{-1})$ . Например, если  $w_1 = w_2 = w_{-1} = w_{-2}$ , то  $x_{1\infty} = 1/2$ ,  $0.5 \leq M \leq 0.6$ . Если параметр малости окрестности стационарного состояния принять  $\varepsilon = 0.01$ , то граница применимости (5)-(10) равна  $x_{1\varepsilon} = x_{1\infty} - \varepsilon$  и  $\max \tau_{\text{нел}} = \tau_{\text{нел}}(x_{1\varepsilon})$ . Результаты численных расчетов при  $n=3, m=2$  показаны на рис. а.

**Пример 2.** Для реакции, протекающей по схеме «триггер»



уравнение (2) запишется  $x_1' = w_1(1-x_1) - w_2x_1(1-x_1)^2 = -w_2x_1^3 + 2w_2x_1^2 + (w_1+w_2)x_1 + w_1$ , т.е. соотношение (5) имеет вид  $\tau_{\text{нел}} = |x_{1\infty} - x_{10}| / |w_1(1-x_1) - w_2x_1(1-x_1)^2|$ . Полагая  $\varepsilon = 0.01$ , откуда, например, при  $w_1=4, w_2=1, D=-1$ , находим  $0.1 \leq \tau_{\text{нел}} \leq 2.5$ . При  $w_1=w_2=1, D=2, x=0.6$ , получим  $0.2 \leq \tau_{\text{нел}} \leq 10$ . С ростом  $w_2$  зависимость усложняется, и на графике зависимости  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  появляются разрывы (один или два). Например, при  $w_1=1, w_2=5$  на графике  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  возникают два разрыва  $\approx 0.3$  и  $\approx 0.7$ , и оцен-

ка запишется  $1 \leq \tau_{\text{нел}} \leq 230$ , т.е. релаксация замедляется. При  $w_1=1, w_2=4, D=44, \max(r_i - r_{-i}) \approx 2 \times 10^{-4} \rightarrow 0$  на графике  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  оба разрыва сливаются  $x_{\text{разрыв}}=1/2$  и релаксация замедляется еще больше  $1 \leq \tau_{\text{нел}} \leq 500$  (рисунок, б).

**Пример 3.** Для реакции, протекающей по схеме типа «простейший осциллятор»

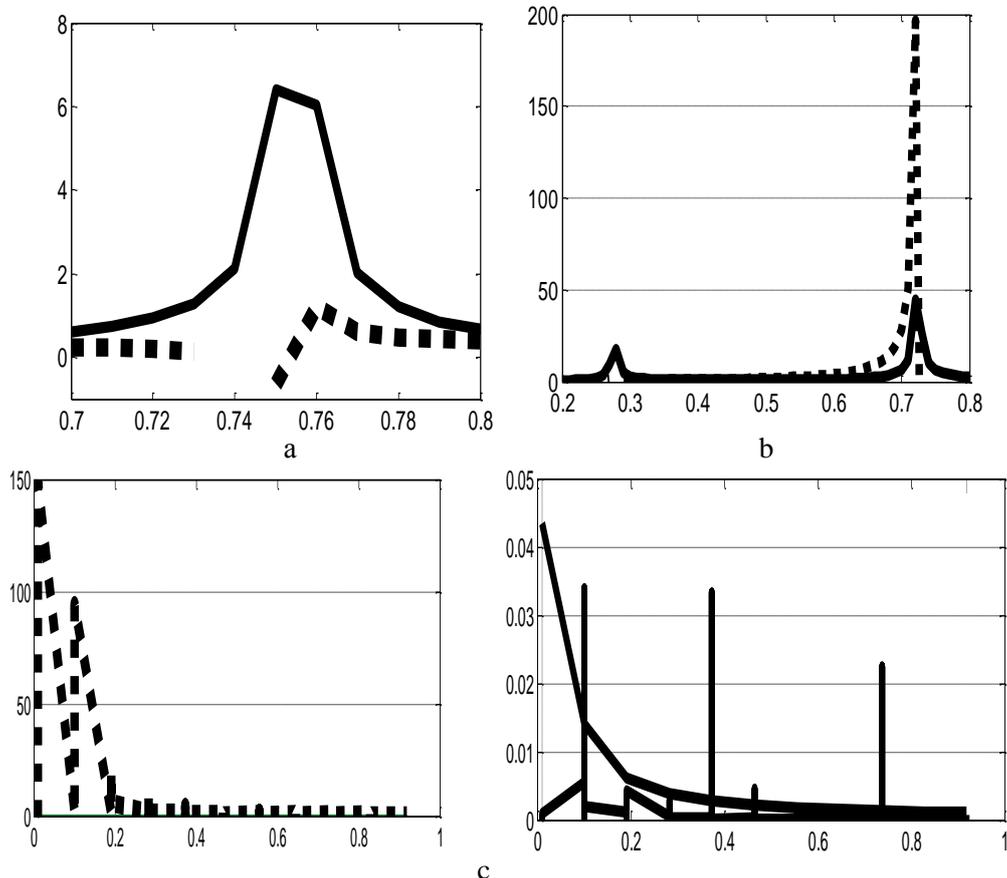
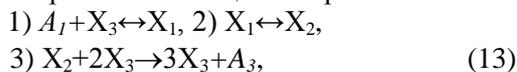


Рис. Зависимости  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  – сплошная линия и  $\tau_{\text{нел}}^*(x_1)$  – пунктир для реакций: а - (11) с единственным стационарным состоянием при  $n=3, m=2, w_1=1, w_2=1, w_{-1}=0, w_{-2}=0, x_0=0.64, x_\infty=0.74, \tau_{\text{нел}} \approx 5, \max \tau_{\text{нел}}=6, \max \tau_{\text{нел}}^*=2$ ; б - (12) с множественностью стационарных состояний при  $w_1=1, w_2=5, D=70>0, x_0=0.18, x_\infty=0.28, \tau_{\text{нел}} \approx 10, \max \tau_{\text{нел}}=50; \max \tau_{\text{нел}}^*=200$ ; в - (13) при быстрой релаксации к устойчивому узлу  $x_{1\infty} \approx 0.03, x_{2\infty} \approx 0.002$  при  $w_1=1, w_2=20, w_3=300, w_{-1}=10, w_{-2}=1, x_{10}=0.2, x_{20}=0.1, \tau_{\text{нел}} \approx 0.1$  (численно),  $\tau_{x1} \approx 0.05, \tau_{x2} \approx 0.04, \max \tau_{\text{нел}}=0.1$  (оценка (6)),  $\max \tau_{\text{нел}}^*=150$

Fig. Dependences of  $\tau_{\text{нел}}(x_1)$  – solid line and  $\tau_{\text{нел}}^*(x_1)$  – dotted line for the reactions: а - (11) with single stationary state at  $n=3, m=2, w_1=1, w_2=1, w_{-1}=0, w_{-2}=0, x_0=0.64, x_\infty=0.74, \tau_{\text{нел}} \approx 5, \max \tau_{\text{нел}}=6, \max \tau_{\text{нел}}^*=2$ ; б - (12) with multiple stationary states at  $w_1=1, w_2=5, D=70>0, x_0=0.18, x_\infty=0.28, \tau_{\text{нел}} \approx 10, \max \tau_{\text{нел}}=50; \max \tau_{\text{нел}}^*=200$ ; в - (13) at fast relaxation to stable node at  $x_{1\infty} \approx 0.03, x_{2\infty} \approx 0.002$  при  $w_1=1, w_2=20, w_3=300, w_{-1}=10, w_{-2}=1, x_{10}=0.2, x_{20}=0.1, \tau_{\text{нел}} \approx 0.1$  (numerically),  $\tau_{x1} \approx 0.05, \tau_{x2} \approx 0.04, \max \tau_{\text{нел}}=0.1$  (estimation (6)),  $\max \tau_{\text{нел}}^*=150$

Таким образом, нами предлагаются простые выражения для оценки нелинейных времен релаксации, позволяющие оценить длительность протекания каталитических реакций на всем временном интервале, в том числе вдали от стационарного состояния, без явного интегрирования систем дифференциальных уравнений. Эти оценки, наряду с оценками линейных времен релаксации, могут быть полезными при решении обратных задач химической кинетики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Киперман С.Л. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 188; Alekseev B.V., Koltsov N.I., Kiperman S.L. // Teoretich. Experm. Khimiya. 1983. V. 19. N 2. P. 188 (in Russian).
2. Alekseev B.V., Koltsov N.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. N 1-2. P. 63.
3. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 5. С. 1399; Koltsov N.I., Fedotov V. Kh., Alekseev B.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 1987. V. 61. N 5. P. 1399 (in Russian).

4. Fedotov V.Kh., Koltsov N.I., Alekseev B.V., Kiperman S.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 23. N 3-4. P. 301.
5. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 6. С. 761; Koltsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. // Dokl. RAS. 1994. V. 337. N 6. P. 761 (in Russian).
6. Alekseev B.V., Koltsov N.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24. N 3-4. P. 309.
7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука. 1974. 832 с.; Korn G., Korn T. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers. M.: Nauka. 1974. 832 p. (in Russian).

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений

УДК 543.54; 661.183

Ф.Т. Махмудов

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ ФЕНОЛА И СУЛЬФОНОЛА НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ

(Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана)

e-mail: iradam@rambler.ru

*Рассчитанные теоретические выходные кривые сорбции фенола и сульфенола из растворов на активированном угле КАД-йодном и анионите АВ-17-ОН при различных скоростях фильтрации удовлетворительно укладываются на экспериментальные выходные кривые, что подтверждает стационарность режима динамической сорбции в данных опытах.*

**Ключевые слова:** динамика, сорбция, фенол, сульфенол, сорбент

Адсорбция растворенных веществ при фильтровании жидкостей через плотный слой зерен адсорбента, загруженных в колонку, представляют собой один из наиболее распространенных методов извлечения веществ из раствора. Адсорбционное динамическое фильтрование широко используется в технологии глубокой очистки промышленных сточных вод от неорганических и органических загрязнений.

Закономерности динамики сорбции фенола и сульфенола на активированном угле КАД-йодном и анионите АВ-17-ОН представляет этап сорбционного процесса, учитывающий кинетику и статику сорбции веществ, на основе чего выявляются гидродинамические и продольные факторы процесса.

Представляет интерес систематическое исследование закономерностей динамики сорбции из растворов, моделирующих состав производственных жидких отходов. Для этого были сняты выходные кривые сорбции фенола и сульфенола из модельных растворов с концентрацией  $C_0 = 500$  мг/л [(среднее модельное значение по составу производственного жидкого отхода при трех объемных скоростях фильтрации ( $V=5,0; 10,0; 20,0$  мл/мин)] на АВ-17-ОН и КАД-йодном.

Методика получения выходных кривых взята из работ [1,2]. В опытах нужную нам скорость фильтрации раствора получали путем изменения напора жидкости над слоем сорбента. Для этой цели был использован один из вариантов сосуда Мариотта. Выходные кривые приведены на рис. 1-3.

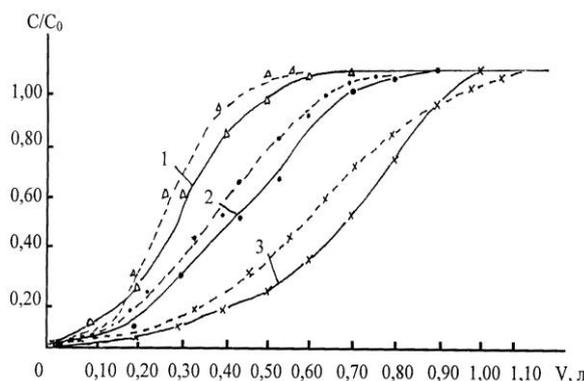


Рис. 1. Выходные кривые сорбции фенола из растворов с исходной концентрацией  $C_0 = 500$  мг/л на анионите АВ-17-ОН-форме при 3-х объемных скоростях фильтрации ( $V$ , мл/мин: 1- 5,0; 2-10,0; 3-20,0). Сплошные линии – эксперимент; пунктирные – теоретический расчет

Fig. 1. Output curves of adsorption of phenol from solutions with an initial concentration of  $C_0 = 500$  mg / l on AB-17-OH-form at 3-filtering volume velocities ( $V$ , ml/min: 1 - 5,0; 2-10,0; 3-20,0). Solid lines - experiment; dotted lines- theoretical calculation

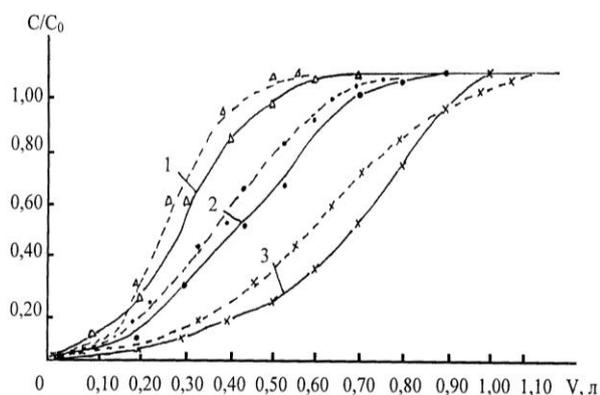


Рис. 2. Выходные кривые сорбции фенола из растворов с исходной концентрацией  $C_0$ -500 мг/л на активном угле КАД-йодный (Фр, расс. 1,0-3,0) при 3-х объемных скоростях фильтрации ( $V$ , мл/мин; 1-5,0; 2-10,0; 3-20,0). Сплошные линии – эксперимент; пунктирные – теоретический расчет  
Fig. 2. Output curves of sorption of phenol from solutions with initial concentration of  $C_0$ , 500 mg/l on the active carbon-iodine CR (Fr, Russ. 1.0-3.0) at 3 volume filtering velocities ( $V$ , ml/min; 1-5.0; 2-10.0; 3-20.0). Solid lines - experiment; dotted lines - theoretical calculation

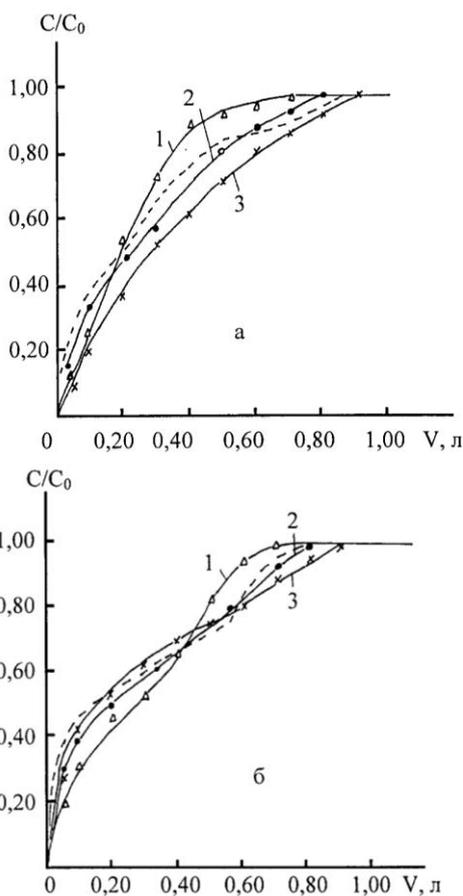


Рис. 3. Выходные кривые сульфенола из растворов с исходной концентрацией  $C_0$ -500 мг/л на анионите АВ-17-ОН (а), активном угле КАД-йодный (б) при трех объемных скоростях фильтрации ( $V$ , мл/мин; 1-5,0; 2-10,0; 3-20,0). Сплошные линии – эксперимент, пунктирные – теоретический расчет  
Fig. 3. Output curves of sulfonic solutions with initial concentration of  $C_0$ , 500 mg / l on АВ-17-ОН (a) activated charcoal KAD-iodine (б) at the three volume filtrating velocities ( $V$ , ml/min 1-5, 0; 2-10.0; 3-20.0). The solid lines - experiment, dotted lines - theoretical calculation

В работе В.В. Рачинского [3] были получены следующие формулы (1) и (2) выходной кривой и ширины фронта выходной кривой для стационарного фронта динамической сорбции:

а) формула ширины фронта выходной кривой:

$$\delta_v = \frac{u}{\beta} \cdot \frac{\theta}{h} \cdot \frac{2-\theta_0}{\theta_0} \ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}, \quad (1)$$

б) формула выходной кривой:

$$V = \frac{1+h}{h} V_0 - \frac{u}{\beta} \cdot \frac{Q}{h} \cdot \left[ \frac{1}{\theta_0} \ln \frac{(1-\varphi)^{1-\theta_0}}{\varphi} - 1 \right], \quad (2)$$

где  $h = \frac{C_0 \cdot V_0}{S_\infty \cdot g}$  ( $S_\infty$  – максимальная емкость сорбента, ммоль/г;  $g$  – навеска сорбента в колонке, г;  $C_0$  – исходная концентрация раствора, ммоль/мл;  $V_0 = LQ$  – объем раствора, удерживаемого в порах колонки сорбента, мл;  $L$  – длина слоя сорбента в колонке, см;  $Q$  – площадь сечения фильтрации внутри слоя сорбента;  $u$  – линейная скорость потока раствора внутри колонки, см/сек;  $\beta$  – константа скорости диффузии, сек<sup>-1</sup>;  $\theta_0 = KC_0 / (1 + KC_0)$  – безразмерная константа (где  $K$  – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра);  $\varphi = C/C_0$  – безразмерная относительная концентрация (где  $C$  – концентрация сорбируемого вещества в растворе, рассчитанная на единицу длины колонки);  $\varphi_i$  – минимальная концентрация, регистрируемая на выходе сорбционного фильтра (концентрация проскока).

Так из указанных уравнений (1) и (2) были выведены формулы для молекулярной сорбции веществ, описываемой выпуклой изотермой Ленгмюровского типа, когда кинетика процесса сорбции носит диффузионный характер. Эти уравнения были использованы нами для обработки полученных экспериментальных результатов.

Из экспериментальных выходных кривых на рис. 1-3 была определена ширина выходных кривых, расстояние между точками фронта с концентрациями  $\varphi_{0.1}$  и  $\varphi_{0.9}$ , т.е.  $\delta_v = V_{0.59} - V_{0.1}$ .

Для того, чтобы построить теоретические выходные кривые стационарного фронта по уравнению (1) нужно определить значения динамической константы  $u/\beta$ . Величину  $u/\beta$  можно рассчитать по формуле (2), если известны значения  $\delta_v, Q, h, \theta_0$  и  $\ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}$ . Величину  $Q$  определяли по фор-

муле  $Q = \frac{V_0}{L}$ . Для этого по окончании опытов раствор фенола, находящийся в порах насыщенных колонн удаляли толуолом и определяли его объем ( $V_0$ ). Далее легко были рассчитаны значения  $h, \theta_0$  и  $\ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}$ , которые внесены в табл. 1 и 2. Для кон-

кретных значений ширины фронта ( $\delta_v$ ), приведенных в таблицах по формуле (2), были рассчитаны значения динамической константы  $u/\beta$  и также внесены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Динамические параметры процесса сорбции фенола из растворов на КАД-йодном и анионите АВ-17-ОН при выпуклой изотерме

Table 1. Dynamic parameters of phenol sorption from solutions on the Ring Road and iodine-AB-17-OH at convex isotherm

Сорбенты	V, мл/мин	$\delta_v$ , мл	$V_0$ , мл	Q, см <sup>2</sup>	U, см/сек	S, моль/г	h	K	$\theta_0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КАД-йодный	5	490	7,3	0,384	0,1318	0,5444	0,0327	0,031	0,1560
	10	770			0,6593				
	20	825			0,7629				
АВ-17-ОН	5	300	2,3	0,383	0,1735	0,6412	0,0097		0,0841
	10	380			0,5194				
	20	480			0,9528				
Сорбенты	$\ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}$	$\frac{U}{\beta}$ , см	$\beta$ , сек <sup>-1</sup>	G, мл	H, мин	$\beta'$ , сек <sup>-1</sup>	$\alpha$ , см	$\varphi$ (V=10 мл/мин)	V, мл (V=10 мл/мин)
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
КАД-йодный	1,4185	1,8229 2,8646 3,0692	0,0723 0,2301 0,2485	420	23	0,5064	1,5625	0,1	58,22
								0,2	101,80
								0,3	126,22
								0,4	175,61
								0,5	224,63
								0,6	276,59
								0,7	350,11
								0,8	596,22
								0,9	746,71
АВ-17-ОН	3,285	0,1011 0,1280 0,1617	1,7161 4,0578 5,8923	260	10	12,8584	0,0876	0,1	76,82
								0,2	224,64
								0,3	252,42
								0,4	300,16
								0,5	342,86
								0,6	388,69
								0,7	400,11
								0,8	558,36
								0,9	579,21

Таблица 2

Динамические параметры процесса сорбции сульфанола [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na (n=10–18)] из растворов на КАД-йодном и анионите АВ-17-ОН при выпуклой изотерме

Table 2. Dynamic parameters of sulfonol [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na (n=10–18)] sorption process from solutions on the ring road and iodine-AB-17-OH at convex isotherm

Сорбенты	V, мл/мин	$\delta_v$ , мл	$V_0$ , мл	Q, см <sup>2</sup>	U, см/сек	S, моль/г	h	K	$\theta_0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КАД-йодный	5	640	2,75	0,386	0,4182	0,1490	0,0126	0,034	0,9479
	10	610			0,8303				
	20	530			1,6975				
АВ-17-ОН	5	650	2,55'	0,3846	0,2876	0,1531	0,0114	0,27	0,9352
	10	570			0,5686				
	20	380			1,1372				
Сорбенты	$\ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}$	$\frac{U}{\beta}$ , см	$\beta$ , сек <sup>-1</sup>	G, мл	H, мин	$\beta'$ , сек <sup>-1</sup>	$\alpha$ , см	$\varphi$ (V=10 мл/мин)	V, мл (V=10 мл/мин)
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
КАД-йодный	0,4022	44,369	0,0187	670	10,5	0,0567	34,7245	0,1	95,39
								0,2	186,47
								0,3	293,83
								0,4	391,78
								0,5	488,16

Сорбенты	$\ln \frac{1-\varphi_i}{\varphi_i}$	$\frac{U}{\beta}$ , см	$\beta$ , сек <sup>-1</sup>	G, мл	H, мин	$\beta'$ , сек <sup>-1</sup>	$\alpha$ , см	$\varphi$ (V=10 мл/мин)	V, мл (V=10 мл/мин)
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
КАД-йодный								0,6	620.19
								0,7	709.16
								0,8	811.49
								0,9	809.96
АВ-17-ОН	0.5690	27	0.0210	740	18.5	0.0500	17.8892	0,1	93.45
								0,2	187.66
								0,3	291.78
								0,4	389.93
								0,5	494.48
								0,6	611.16
								0,7	717.43
0,8	820.46								

Теоретические выходные кривые сорбции фенола и сульфенола из растворов при различных скоростях фильтрации были рассчитаны по уравнению (1). Эти кривые на рис. 1-3 указаны пунктиром. Как видно из рисунков, они удовлетворительно укладываются на экспериментальные выходные кривые, что подтверждает стационарность режима динамической сорбции в данных опытах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рачинский В.В. //ЖФХ. 1964. Т. 36. 9. С. 2018-2023; Rathinskiy V.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 1964. V. 36. N 9. P. 2018-2023 (in Russian).
2. Рустамов С.М. Теория динамики ионообменной сорбции разновалентных ионов. Дисс. ... д. х.н. Баку. 1969. 238 с.; Rustamov S.M. Theory of dynamics of ion-exchange sorption of ions of different valency. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Baku. 1969. 238 p. (in Russian).
3. Рачинский В.В. К теории стационарного фронта динамической сорбции. В кн.: Исследование в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: Изд. АН СССР. 1959. С. 24-38; Rathinskiy V.V. On theory of stationary front of dynamic sorption. In book: Studies in a field of ion-exchange, distributive and precipitaion chromatography. M.: AN SSSR. 1959. P. 24-38 (in Russian).

УДК 537.528+541.15

Е.С. Бобкова, А.В. Сунгурова, А.И. Шишкина, Д.С. Краснов, В.В. Рыбкин

### КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА И ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: esbobkova@isuct.ru

*Изучен процесс разложения фенола в водном растворе под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. Эффективность разложения оказалась 0,017 молекул на 100 эВ. Основными продуктами разложения были оксифенолы, карбоновые кислоты, альдегиды и нитрофенолы. Процесс обработки сопровождался образованием перекиси водорода, снижением рН и образованием азотной кислоты. Так же были определены некоторые другие параметры разряда.*

**Ключевые слова:** кинетика, фенол, разложение, продукты деструкции, разряд постоянного тока

#### ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы очистки воды от органических отходов имеет большое значение. Обычные методы, основанные на хлорировании или озонировании, довольно дорогие и зачастую

неэффективны. Перспективным методом является применение различных типов газового разряда, которые являются одним из так называемых передовых технологий окисления. На сегодняшний день многие устройства были протестированы для

этих целей, например, коронный разряд на поверхности раствора [1], электролиз тлеющим разрядом [2,3], импульсный стримерный разряд в растворе [4,5], диэлектрический барьерный разряд [6] и разряд скользящей дуги [7]. В то же время возможности разряда постоянного тока атмосферного давления с жидким катодом не были изучены в этом отношении. Целью данной работы является определение механизма разложения, происходящего в этом разряде, и сравнение его эффективности с другими типами разрядов. Был выбран водный раствор фенола, поскольку это соединение является наиболее изученным.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки описана нами ранее в работе [11]. Разрядная ячейка была открыта для окружающего воздуха. Источник питания постоянного тока использовался для возбуждения разряда при атмосферном давлении. Высокое напряжение (до 4 кВ) прикладывалось между жидким катодом и медным анодом, находившимся на расстоянии 3 мм от поверхности раствора. Раствор электролита подключался к отрицательному полюсу источника питания. Ток разряда составлял 40 мА, объем раствора 80 мл, концентрация водного раствора фенола 50 мг/л.

Разрядное напряжение измерялось между анодом и отрицательным электродом в зависимости от расстояния между анодом и поверхностью жидкости. Падение напряжения на слое воды было измерено заранее. Это значение затем вычиталось из измеренного напряжения. В любом случае, это напряжение было незначительным по сравнению с падением напряжения в зоне разряда. Зависимость напряжения экстраполировали на нулевое расстояние для того, чтобы получить значение катодного падения напряженности электрического поля ( $E$ ) в плазме. Спектры излучения измерялись в диапазоне длин волн 200-900 нм с помощью компактного многоцелевого двухканального монохроматора AvaSpec-2048 (решетка 600 штрихов/мм). Спектральная чувствительность оптической системы была известной.

После фиксированного времени действия разряда растворы образцов подвергались химическому анализу. Концентрация фенола и альдегидов измерялись флуоресцентным методом спектроскопии (флюориметр Флюорат - 02, русского производства). Фенол экстрагировали в бутилацетат, повторно извлекали в раствор гидроксида натрия и подкисляли соляной кислотой. В случае альдегидов флуоресцентным веществом был продукт взаимодействия альдегида с 1,3-циклогексан-

дионом в присутствии ионов аммония. Концентрацию перекиси водорода определяли титрованием. Метод основан на реакции окисления йодид-иона перекисью с последующим восстановлением йода тиосульфатом натрия. В качестве индикатора использовался раствор крахмала. Общая концентрация органических кислот (в пересчете на уксусную) определялась измерением оптической плотности окрашенного соединения, образующегося в результате реакции кислоты с м-ванадатом аммония (на длине волны,  $\lambda$ , 400 нм). Так как перекись водорода образует с ванадатом окрашенное соединение, поглощающее на той же длине волны, ее поглощение учитывалось при обработке результатов. Концентрация нитрат-ионов измерялась с помощью цветных реакций с салициловой кислотой ( $\lambda=480$  нм). Для измерения спектров поглощения был использован спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 20. Для каждого анализа использовали свежую порцию раствора. Воспроизводимость измерений проверялась по результатам пяти измерений с доверительной вероятностью 0,95.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что при общем падении напряжения на разряде 863 В, катодное падение потенциала было 558 В. Напряженность электрического поля в плазме составляла 900 В/см. Температура газа, полученная с помощью моделирования распределения интенсивности излучения во вращательной структуре полосы  $N_2$ ,  $S^3P_u \rightarrow V^3P_g$  (0-0), как это было описано в работе [8], составила  $1450 \pm 100$  К. Приведенная напряженность электрического поля  $E/N$  была 23 Тд и общая мощность разряда 34 Вт.

На рис. 1 показан спектр излучения разряда.

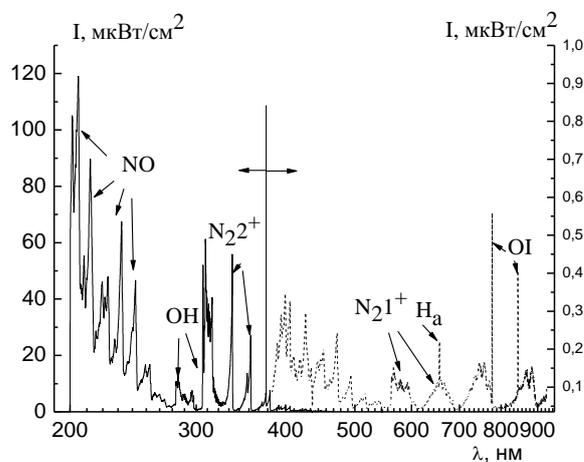


Рис. 1. Спектр излучения разряда  
Fig. 1. Emission spectrum of discharge

В спектре представлены следующие линии и полосы:

1. Молекулярный азот. Наиболее интенсивные полосы представлены переходами второй положительной группы системы  $N_2$  (переход  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ , энергия возбуждения  $C^3\Pi_u$  из основного состояния  $\sim 11$  эВ). Эти полосы соответствовали переходам между следующими колебательными уровнями: (1-2, 353.6 нм), (0-1, 357.6 нм); (2-4, 370.9 нм); (1-3, 375.4 нм); (0-2, 380.4); (3-6, 389.3 нм); (2-5, 394.1 нм); (1-4, 394.1 нм); (0-3, 405.8 нм); (0-0, 337 нм), (1-0, 315.6 нм); (2-1, 313.4 нм). Присутствовали и некоторые другие полосы меньшей интенсивности, а также полосы первой положительной системы (переход  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ , энергия возбуждения  $B^3\Pi_g$  из основного состояния  $\sim 7.35$  эВ).

2. Атомарный кислород. Наиболее интенсивными линиями возбужденных состояний атомарного кислорода были линии 777 нм (переход  $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ , энергия возбуждения из основного состояния атома 10.74 эВ) и 845 нм (переход  $3p^3P \rightarrow 3s^3S$ , энергия возбуждения из основного состояния атома 10.99 эВ).

3. Атомарный водород. В спектре излучения регистрировалась линия 656 нм  $H_\alpha$  (переход  $3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P^0_{1/2,3/2}$ , энергия возбуждения из основного состояния атома 12.09 эВ).

4. Молекула (радикал OH). Излучение представлено двумя полосами излучения перехода  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  (1-0 и 0-0) (энергия возбуждения из основного состояния  $\sim 4.1$  эВ).

5. Молекула NO. Спектр представлен набором перекрывающихся полос  $\gamma$ -системы (переход  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ , энергия возбуждения из основного состояния  $\sim 5.7$  эВ). Наблюдались полосы, соответствующие переходам между следующими колебательными уровнями (1-0, 214.9 нм), (0-0, 226.2 нм), (0-1, 236.3 нм), (0-2, 247.1 нм), (0-3, 258.7 нм).

“Богатый” и довольно интенсивный спектр излучения разряда в области длин волн менее 300 нм показывает возможное участие УФ излучения в образовании возбужденных состояний органических молекул, спектры поглощения которых лежат как раз в этой области. Так, максимум поглощения фенола приходится на длину волны 270 нм. Его оксипроизводные также поглощают в этой области.

#### Кинетика разложения фенола и образование продуктов

Кинетика разложения фенола показана на рис. 2.

В отличие от импульсной короны и электролиза тлеющего разряда [2,3], кинетика разло-

жения фенола в разряде данного типа не подчиняется кинетической закономерности первого порядка. Трудно сравнить эффективности разрядов различных типов. Как было показано в работах [2-4], константа скорости зависит от параметров разряда (плазмообразующего газа состава, мощности и т.д.) и от начальной концентрации фенола. При увеличении концентрации фенола и при фиксированных параметрах разряда порядок реакции может изменяться с первого до нулевого. Таким образом, для корректного сравнения необходимо обеспечить такую же концентрацию фенола и состав активных компонентов, которые реагируют с фенолом. Понятно, что последнее очень трудно осуществить. Возможно, по этой причине данные, полученные разными авторами, могут значительно отличаться. Ближайший результат, который можно сравнить с нашим, был получен в работе [4], где была использована та же концентрация фенола (47 мг/л), но разряд был импульсным коронным. Максимальный энергетический выход разложения фенола был получен для разряда над раствором в кислороде. Он равен 0,0132 молекул на 100 эВ, при степени разложения фенола 0,63. Значение, рассчитанное по нашим данным, составило 0,017 молекул на 100 эВ. Таким образом, данный разряд весьма эффективен для деструкции.

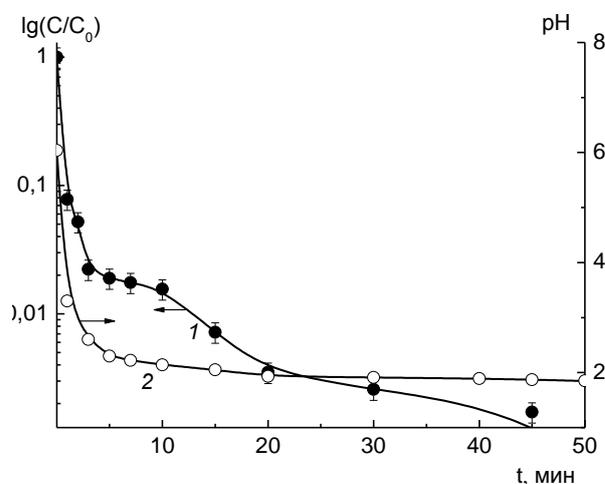
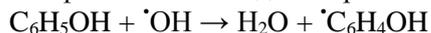


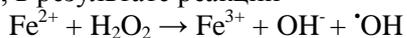
Рис. 2. Зависимость концентрации раствора фенола (1) и pH (2) от времени действия разряда.  $C_0=50$  мг/л  
Fig. 2. Dependences of phenol concentration (1) and solution pH (2) on the discharge action time.  $C_0=50$  mg/L

Во всех исследованиях предполагают, что первичными реакциями, приводящими к разрушению фенола, являются реакции с гидроксильными радикалами  $\cdot OH$ . Это мнение было основано на составе образующихся продуктов, анализе влияния добавок реактива Фентона и радикалов, изменяющих скорость распада фенола. В частности, образование гидроксипроизводных фенола (гид-

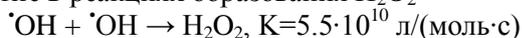
рохинон, резорцин, пирокатехин) в результате реакций  $\cdot\text{OH}$  с фенолом наблюдали в работах [2,4,9].



Добавки солей  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе приводят к увеличению степени разложения фенола [2,3,9,10], в результате реакции



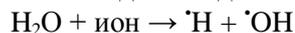
В результате этой реакции наблюдается снижение концентрации перекиси водорода [11,12]. Кроме того, добавление н-бутанола, который является ловушкой  $\text{OH}$ -радикалов, приводит к снижению степени разложения фенола [1]. В то же время добавления спирта (этанола и пропанола-2) в оптимальном количестве (до 0,1 моль/л) увеличивало концентрацию перекиси водорода в тлеющем разряде над водой [13]. Этот факт можно объяснить тем, что  $\text{OH}$ -радикалы принимают участие в реакциях образования  $\text{H}_2\text{O}_2$



и одновременно могут реагировать с перекисью водорода по реакции



Соотношение скоростей этих реакций будет определять поведение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Спектр излучения (рис.2) показывает образование  $\cdot\text{OH}$  в газовой фазе. Эти радикалы могут растворяться в воде. Константа Генри составляет  $25 \cdot \exp[5280 (1/T-1/298)] \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [14]. Вторым способом образования  $\cdot\text{OH}$  может быть неравновесная диссоциация молекул воды под воздействием ионов, ускоренных в катодном падении напряжения



Величина катодного падения (558 В) достаточна для диссоциации воды. Зависимость концентрации перекиси водорода, образующейся в растворе фенола, показана на рис. 3. Также приведены результаты для дистиллированной воды.

Видно, что на начальном этапе действия разряда при довольно большой концентрации фенола образуется достаточно большое количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это означает, что существуют, по крайней мере, два независимых канала образования перекиси водорода. Один из них связан с реакцией димеризации  $\cdot\text{OH}$ . Кроме того, возможна реакция с участием возбужденных состояний молекул воды



которая была предложена в работе [15] при моделировании процессов разложения фенола в импульсном коронном разряде. Вероятно, после того, как концентрация фенола исчерпывается, продукты его разложения продолжают реагировать с радикалами  $\cdot\text{OH}$ , но, соответственно, с другими константами скорости.

$[\text{H}_2\text{O}_2], 10^{-3} \text{ моль/л}$

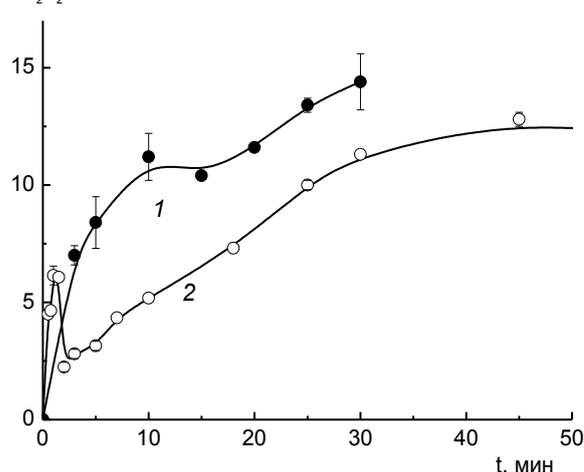
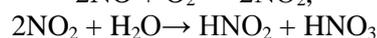
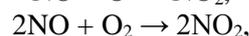
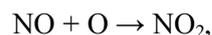


Рис. 3. Зависимость концентрации перекиси водорода от времени действия разряда. 1 – на раствор дистиллированной воды, 2 – на раствор фенола

Fig. 3. Dependence of hydrogen peroxide concentration on the discharge action time. 1 – distilled water, 2 – phenol solution

При начальных временах обработки разрядом раствор фенола постепенно становился желтым, что подразумевает появление продуктов деструкции. Через 20 мин обработки окраска исчезла. В работе [3] это явление приписывалось образованию гидроксифенолов (*para*-бензохинона, гидрохинон и катехин). Но такое утверждение не корректно, так как водные растворы этих соединений являются бесцветными, поскольку спектр их поглощения находится в коротковолновом ультрафиолете. Мы предполагаем, что образование желтой окраски при обработке раствора связано с образованием нитропроизводных фенолов. Кроме того, значения pH (рис. 3) показывают, что в процессе обработки разрядом начинает образовываться сильная кислота. Действительно, химический анализ [16] показал образование нитрат-ионов, что подтверждает наличие азотной кислоты, реакции которой с фенолом обеспечивает образование нитрофенолов. Источником возникновения азотной кислоты могут быть оксиды азота из газовой фазы. Образование  $\text{NO}$  отчетливо наблюдается в спектре излучения (рис.2). Его окисление может приводить к образованию азотной кислоты:



Необходимо отметить, что образование нитрат-ионов наблюдали в работе [17]. Расчет величины pH по измеренной концентрации  $\text{NO}_3^-$  дает значение  $\sim 3$ , что близко к величине, измеряемой на опыте.

На рис. 4 представлены данные о концентрации карбоновых кислот и альдегидов.

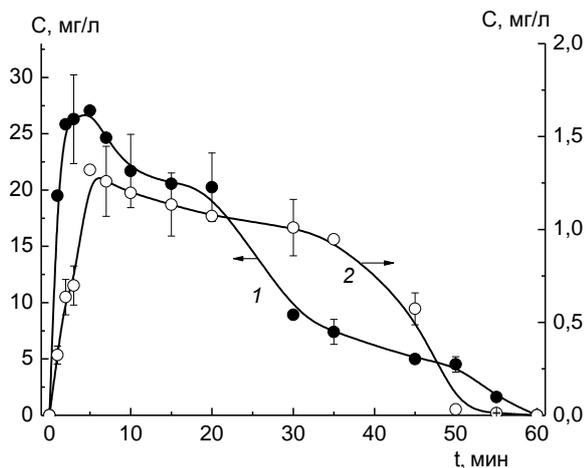


Рис. 4. Концентрации карбоновых кислот (1) и альдегидов (2) как функция времени обработки  
 Fig. 4. Concentrations of carboxylic acids (1) and aldehydes (2) as a function of treatment time

Видно, что эти соединения являются промежуточными. В работах [18,19], посвященных плазменной обработке уксусной и муравьиной кислоты, было показано, что их разложение приводит к образованию соответствующих альдегидов и углекислого газа [20]. Таким образом, можно предположить, что действие разряда приводит к следующей цепочке преобразований:

**Фенол → гидроксифенолы → карбоновые кислоты → альдегиды → окись и двуокись углерода**

Таким образом, в данной работе был исследован разряд постоянного тока атмосферного давления в воздухе в отношении разложения фенола. Показано, что этот тип разряда является достаточно эффективным. Исследована кинетика образования продуктов разложения. Было показано, что действие разряда сопровождается некоторыми нежелательными эффектами – образованием альдегидов и азотной кислоты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-02-01113 А.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
 кафедра промышленной экологии,  
 кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

## ЛИТЕРАТУРА

1. Grabowski L.R., Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 1. P. 3.
2. Gao J., Liu Y., Yang W. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. N 4. P. 533.
3. Tomizawa S., Tezuka M. // Plasma Plasma Chem. Plasma Process. 2007. V. 27. N 4. P. 486.
4. Lukes P., Locke B.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 22. P. 4074.
5. Grymonpre D.R., Sharma A.K., Finney W.C.A., Locke B.R. // Chem. Eng. Journ. 2001. V. 82. P. 189.
6. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 1. P. 97.
7. Moussa D., Brisset J.L., Hnatiuc E., Decobert G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 1. P. 30.
8. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2006. V. 26. N 6. P. 543.
9. Yan J.H., Du C.M., Li X.D. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 1. P. 31.
10. Sunka P.S., Babicky V., Clupek M. // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. N 2. P. 258.
11. Bobkova E.S., Shikova T.G., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry 2012. V. 46. N 2. P.141.
12. Locke B.R., Shih K.-Y. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. N 3. P. 034006.
13. Kuz'micheva L.A., Titova Yu.V., Maksimov A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2008. V. 44 N 4. P. 281-284.
14. Matsui Y., Takeushi N., Sasaki K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011 V. 20. N 3. P. 034015.
15. <http://webbook.nist.gov>, (retrieved November 8, 2012).
16. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.  
 Lurie Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial waste waters. M.: Khimiya. 1984. 448 p. (in Russian).
17. Du Ch.M., Sun Y.W., Zhuang X.F. // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. N 4. P. 523.
18. Bobkova E.S., Isakina A.A., Grinevich V.I., Rybkin V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 1. P. 75.
19. Grinevich V.I., Plastinina N.A., Rybkin V.V., Bubnov A.G. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 2. P. 138.
20. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 55.  
 Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 55 (in Russian).

УДК 541.138.2

В.В. Пантелеева, А.Б. Шенн

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ FeSi-ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)  
e-mail: ashein@psu.ru

*Методами стационарной и циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии исследовано поведение FeSi-электрода в растворах (0,1 – 5,0)М NaOH в области анодных потенциалов (от -0,95 до 0,97 В). На основе импедансных данных сделан вывод о формировании на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической составляющей сплава. Предложена эквивалентная электрическая схема, описывающая пассивное состояние FeSi.*

**Ключевые слова:** силицид железа, пассивация, щелочной электролит, импеданс

## ВВЕДЕНИЕ

Анодное поведение силицидов металлов триады железа в кислых и щелочных электролитах существенно различается [1]. В кислых средах при анодной поляризации происходит преимущественная ионизация металлической (М) составляющей сплава М-Si, в то время как кремний, накапливаясь на поверхности электрода, окисляется и образует защитную пленку, преимущественно состоящую из SiO<sub>2</sub> [1-4]. В щелочных средах менее устойчивым компонентом является кремний, а металлы группы железа легко пассивируются, что также обуславливает высокую анодную стойкость силицидов в рассматриваемой среде [1,5-7].

В связи с этим, силициды переходных металлов находят все более широкое использование в практике противокоррозионной защиты, что, в свою очередь, требует детального изучения коррозионно-электрохимического поведения данных материалов, кинетики и механизма электродных процессов, протекающих на их поверхности в широком диапазоне агрессивных сред.

Предметом настоящего исследования является изучение поведения FeSi-электрода в растворах (0,1–5,0)М NaOH в области анодных потенциалов (от -0,95 до 0,97 В) методом спектроскопии электрохимического импеданса. Ранее [1,5,8] коррозионно-электрохимическое поведение FeSi в щелочном электролите было изучено методами вольтамперометрии, хроноамперометрии, РФЭС.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое поведение моносилицида железа изучено в растворах (0,1–5,0)М NaOH при комнатной температуре (~ 25°C) в условиях естественной аэрации.

Используемый для измерений силицид железа был получен методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 масс.% Si) и карбонильного железа марки В-2 (99,98 масс.% Fe).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки Р1000 и Р2000, обезжиривали этиловым спиртом, споласкивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали бидистиллят и NaOH марки «х.ч.». После погружения в рабочий раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала. Затем следовали потенциостатическая поляризация и измерение импеданса. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  – от 20 кГц до 0,002 Гц. Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Циклическую вольтамперную кривую снимали со скоростью развертки потенциала  $v = 10$  мВ/с.

Потенциалы электрода  $E$ , для которых описываются результаты, охватывают область от -0,95 до 0,97 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi-электрода в растворах (0,1–5,0)М NaOH представлены на рис. 1.

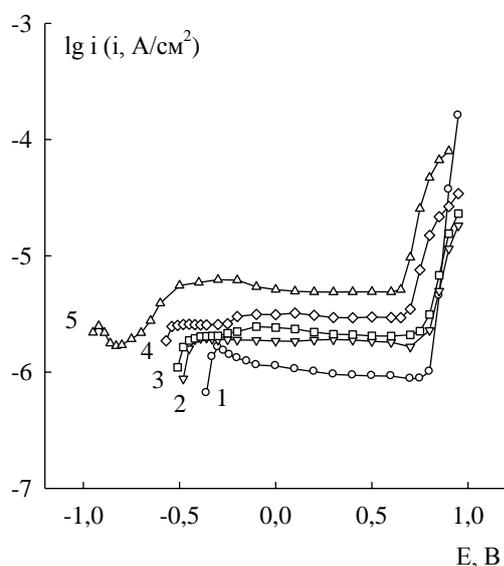


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi в растворах NaOH концентрации, М: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 5,0

Fig. 1. Anodic potentiostatic curves of FeSi in NaOH solutions. Concentration of the solution, М: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 5,0

Анодные кривые моносилицида железа в растворах NaOH концентрации (0,1–0,5) М имеют слабо выраженный участок активного растворения. В растворах (1,0–5,0) М NaOH на анодных кривых FeSi-электрода, как и на поляризационных кривых Fe-электрода в щелочных средах [8-10], области пассивного состояния предшествуют два участка повышения плотности тока. С увеличением концентрации NaOH величина плотности анодного тока  $i$  для FeSi во всем исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области перепассивации в 0,1 М NaOH) возрастает. Потенциал коррозии силицида железа по мере увеличения концентрации щелочи смещается в катодную область (табл.1).

Таблица 1

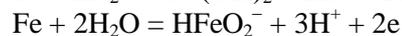
Потенциал коррозии FeSi в (0,1 – 5,0) М NaOH

Table 1. Corrosion potential of FeSi in (0,1 – 5,0)M NaOH

$C_{\text{NaOH}}, \text{M}$	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
$E_{\text{корр}}, \text{В}$	-0,39	-0,51	-0,55	-0,61	-0,97

Согласно литературным данным [8-10], первый пик, наблюдающийся на анодных поляризационных кривых Fe, связан с ионизацией Fe до  $\text{HFeO}_2^-$  с одновременным образованием на поверхности электрода пленки  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Возмож-

ность образования данных продуктов анодного окисления Fe-электрода вытекает и при анализе диаграммы  $E$ -рН для системы Fe- $\text{H}_2\text{O}$  [11]. Для FeSi-электрода при небольших анодных поляризациях в щелочном электролите можно также ожидать окисления металлической составляющей сплава по реакциям, характерным для Fe [10]:



Во время протекания второго анодного процесса (процесс первой перепассивации) при рН<8 на поверхности Fe-электрода происходит электрохимическое превращение пассивирующей пленки  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в неустойчивый в данной области потенциалов  $\gamma$ -FeOOH по реакции [12]:



Однако, согласно [9], в более щелочных растворах (при рН>8) кинетика этой реакции изменяется: реакция анодного окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  начинает протекать с образованием двух продуктов:  $\gamma$ -FeOOH и  $\text{Fe}^{2+}$ .

В случае FeSi-электрода диапазон потенциалов, отвечающий процессу первой перепассивации, с соответствующим интервалом  $E$  на поляризационной кривой Fe-электрода [9] несколько сдвинут в катодную область (рис.1).

Вторая область пассивности связана с достижением потенциалов, соответствующих электрохимической устойчивости  $\gamma$ -FeOOH [9,12-13].

Согласно авторам [14,15], в области потенциалов пассивного состояния Fe-электрода на его поверхности в щелочных растворах, образуется смешанный оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однако в первой пассивной области, где формируется двухфазная пленка  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ , пассивирующими свойствами, главным образом, обладает барьерный слой  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

В работе [16] предлагается следующее строение пассивирующего слоя на железе в нейтральных и щелочных растворах:



Дальнейшее увеличение анодной поляризации FeSi, как и Fe, сопровождается реакцией электрохимического выделения кислорода [8,17].

В свою очередь, кремний, входящий в состав исследуемого силицида железа, в щелочных средах весьма неустойчив и может окисляться с образованием растворимых силикатов [18]:



Наряду с электрохимическим растворением, происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию  $\text{SiO}_3^{2-}$  [19]:



В работе [20] при исследовании анодного поведения силицидов кобальта в растворах КОН показано, что химическое растворение кремния из поверхностного слоя силицидов происходит уже при потенциале коррозии. При этом в растворах 0.1 – 1.0 М КОН при установлении  $E_{кор}$ , по-видимому, происходит менее полное растворение кремния, чем в более концентрированных растворах и при анодной поляризации остаточный кремний в тонком поверхностном слое электрода дает небольшой максимум тока за счет электрохимического растворения кремния. В наиболее концентрированном растворе КОН избирательное растворение кремния более полное, и дополнительный ток, связанный с анодным растворением Si, незначителен.

Анодные процессы, протекающие на поверхности Si-электрода, согласно [8], не являются обратимыми, т.к. при понижении анодной поляризации кривая обратного хода не имеет катодных пиков, кроме того, на циклических вольтамперных кривых наблюдается значительный гистерезис между прямым и обратным ходом кривой. С увеличением номера цикла анодные токи растворения кремния уменьшаются.

Можно предположить, что уже в процессе установления стационарного потенциала коррозии вследствие химической нестойкости кремния в щелочных растворах происходит селективное растворение кремния из очень тонкого поверхностного слоя электрода и поверхность обогащается железом, т.е. электрохимическое поведение моносилицида железа в щелочной среде, в первую очередь, определяется преобладающими на поверхности атомами металла.

На циклической вольтамперной кривой для FeSi-электрода в растворе 1М NaOH (рис. 2) по сравнению с его потенциостатической кривой, которая характеризуется наличием двух анодных пиков, при небольших анодных поляризациях присутствует один слабовыраженный максимум тока, что, вероятно, связано с высокой скоростью развертки  $E$ . При понижении анодной поляризации циклическая вольтамперная кривая силицида железа расположена в анодной области, а при  $E \approx -0,4$  В переходит в катодную, где, по-видимому, происходит восстановление высших оксидов железа: начинается восстановление  $\gamma$ -FeOOH до  $Fe(OH)_2$ . Восстановление  $Fe(OH)_2$  до Fe во всех случаях сопровождается основной катодной реакцией  $\gamma$ -FeOOH  $\rightarrow$   $Fe(OH)_2$ , однако требует достаточно глубокой катодной поляризации [13,16]. Во втором и последующих циклах пики, присутствовавшие в первом цикле, не повторяются. Токи пи-

ков на порядок ниже и незначительно уменьшаются с увеличением номера цикла, что подтверждает предположение о неполном восстановлении поверхностной пассивирующей пленки. При этом не следует пренебрегать тем, что часть общего количества электричества, обуславливающей наблюдаемую  $i$  при данном  $E$ , расходуется на окисление кремния в соответствии с потенциалом электрода, хотя данный процесс и не оказывает существенного влияния на механизм и кинетику пассивации FeSi-электрода в щелочном электролите [8].

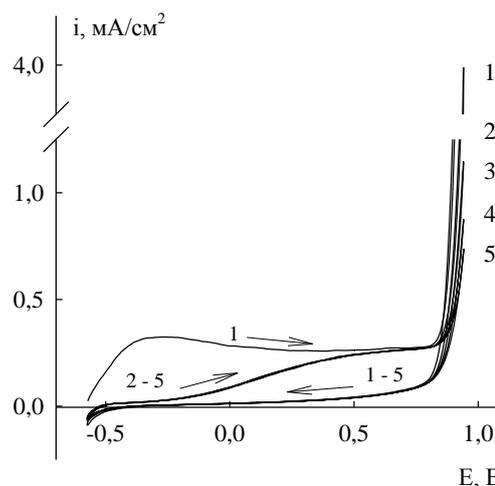


Рис. 2. Циклическая вольтамперная кривая FeSi в 1М NaOH при  $v = 10$  мВ/с. Цифры у кривой соответствуют номеру цикла  
Fig. 2. Cyclic voltammogram of FeSi in 1M NaOH at  $v = 10$  mV/s. Numbers near the curve represent the cycle number

Годографы импеданса, описывающие поведение FeSi-электрода в растворе 1М NaOH в области активного растворения, переходной области и области пассивного состояния, представляют собой однотипные кривые, состоящие из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и практически вертикального участка в низкочастотной области (рис. 3). С увеличением анодной поляризации импеданс системы монотонно повышается, несмотря на то, что в начале области ток несколько возрастает с потенциалом. Только в диапазоне потенциалов  $\Delta E \approx (-0,25 - -0,10)$  В, соответствующих восходящей ветви второго пика на анодной кривой, наблюдается уменьшение  $|Z|$ . Смещение потенциала в транспассивную область приводит к существенному увеличению наклона низкочастотной прямой (рис. 4). Согласно [21], подобные спектры импеданса (рис.3-4) соответствуют импедансу пассивного электрода, т.е. FeSi в щелочном электролите находится в пассивном состоянии уже при потенциале коррозии.

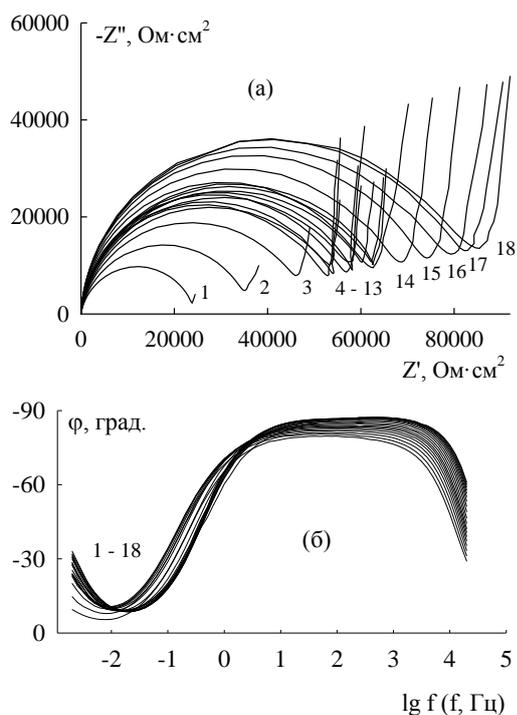


Рис. 3. Графики Найквиста (а) и графики Боде (б) для FeSi в 1M NaOH при E, В: 1 – -0,51; 2 – -0,48; 3 – -0,45; 4 – -0,42; 5 – -0,39; 6 – -0,36; 7 – -0,33; 8 – -0,30; 9 – -0,25; 10 – -0,20; 11 – -0,10; 12 – 0; 13 – 0,10; 14 – 0,20; 15 – 0,30; 16 – 0,40; 17 – 0,50; 18 – 0,60

Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (б) plots for FeSi in 1M NaOH at E, V: 1 – -0.51; 2 – -0.48; 3 – -0.45; 4 – -0.42; 5 – -0.39; 6 – -0.36; 7 – -0.33; 8 – -0.30; 9 – -0.25; 10 – -0.20; 11 – -0.10; 12 – 0; 13 – 0.10; 14 – 0.20; 15 – 0.30; 16 – 0.40; 17 – 0.50; 18 – 0.60

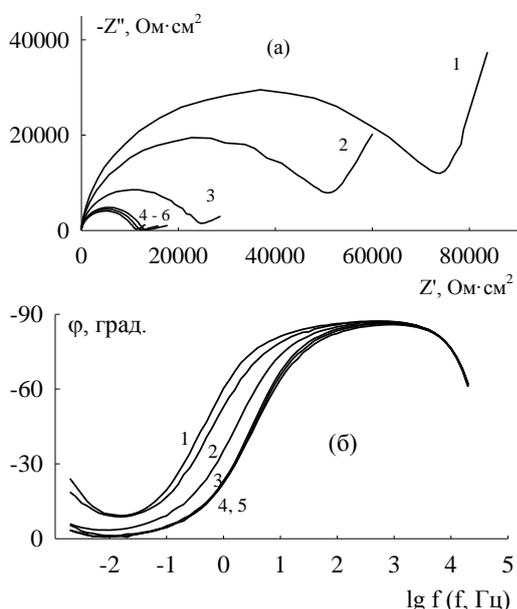


Рис. 4. Графики Найквиста (а) и графики Боде (б) для FeSi в 1 M NaOH при E, В: 1 – 0,70; 2 – 0,75; 3 – 0,80; 4 – 0,85; 5 – 0,90; 6 – 0,95

Fig. 4. Nyquist (a) and Bode (б) plots for FeSi in 1M NaOH at E, V: 1 – 0.70; 2 – 0.75; 3 – 0.80; 4 – 0.85; 5 – 0.90; 6 – 0.95

Для моделирования поведения FeSi-электрода в 1 M NaOH в рассматриваемой области потенциалов использовали схему, описывающую

образование на поверхности электрода пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической составляющей сплава (рис. 5, схема а). В схеме а:  $R_s$  – сопротивление электролита,  $R_2$  – сопротивление переноса заряда,  $C_2$  – емкость пленки нерастворимых продуктов на поверхности электрода,  $C_1$  – двойнослойная емкость. Для более точного количественного описания экспериментальных данных емкости  $C_1$  и  $C_2$  заменены элементами постоянной фазы  $CPE_1$  и  $CPE_2$  (рис. 5, схема б), учитывающими неоднородность пассивирующей пленки и неоднородность поверхности окисленного твердого электрода. Значение переменной  $\chi^2$  для схемы б рис. 5 составляет  $\sim 10^{-4}$  (при оценке средней ошибки регрессии  $\chi^2$  использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса).

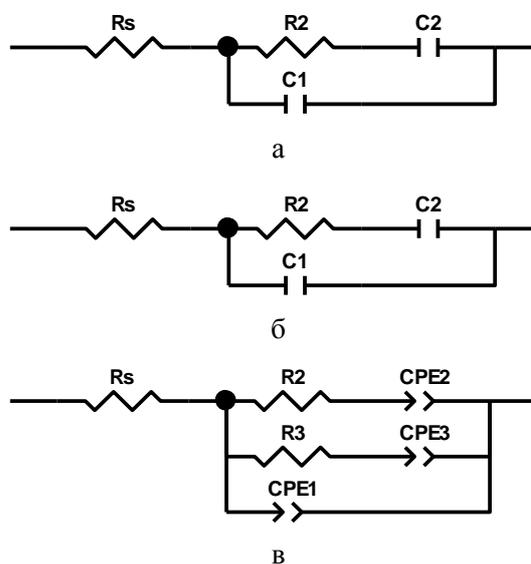


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 1M NaOH при E от -0,51 до 0,95 В  
Fig. 5. Equivalent electric circuits for FeSi in 1M NaOH at E from -0.51 up to 0.95 V

Для более полного отражения механизма процессов, протекающих на поверхности FeSi-электрода при образовании пассивирующей поверхностной пленки, необходимо учесть ее двухслойное строение [22]: более плотный внутренний слой и рыхлый, гидратированный внешний слой. В этом случае, в эквивалентную электрическую схему (рис. 5, схема б) следует включить дополнительную цепочку  $R_3$ - $CPE_3$  (рис. 5, схема в). В схеме на рис. 5, в цепочки  $R_2$ - $CPE_2$  и  $R_3$ - $CPE_3$  соединены параллельно, так как заряд, протекающий через электрод, одновременно расходуется на образование двух слоев пассивной пленки. О сложном строении пассивирующей пленки на поверхности железа в щелочном электролите можно заключить и на основании некоторой несиммет-

ричности высокочастотного максимума на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты. Для данной схемы в том же диапазоне потенциалов величина  $\chi^2$  составляет  $\sim 10^{-5}$ . Эквивалентная электрическая схема рис. 5, в была также использована авторами работ [6,20] для описания

спектров импеданса силицидов кобальта в щелочных электролитах при  $E$  анодной области.

В табл. 2 приведены значения параметров схемы на рис. 5, в; здесь  $Q_i$  и  $p_i$  – параметры элемента постоянной фазы CPE, импеданс которого равен  $Z_{CPE} = Q^{-1} \cdot (j\omega)^{-p}$ .

Таблица 2

Значения параметров схемы (рис. 5B) для FeSi в 1 М NaOH  
Table 2. The parameters for the scheme (Fig. 5B) for FeSi in 1M NaOH

$E, \text{ В}$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-(1-p)}$	$p_2$	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_3 \cdot 10^6, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-(1-p)}$	$p_3$	$Q_1 \cdot 10^6, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-(1-p)}$	$p_1$
-0,51	24157	0,01616	0,934	120970	3,36	0,774	30,8	0,895
-0,48	35404	0,00390	0,810	85642	3,36	0,747	26,1	0,903
-0,45	48170	0,00354	0,925	57218	4,65	0,647	22,1	0,912
-0,42	56717	0,00339	0,987	67517	4,69	0,635	19,1	0,919
-0,39	60909	0,00289	0,980	70950	4,12	0,641	16,0	0,926
-0,36	63593	0,00292	0,989	74383	3,78	0,664	14,7	0,932
-0,33	65326	0,00287	0,997	77244	3,48	0,670	13,2	0,938
-0,30	65099	0,00274	1,000	78960	3,01	0,712	11,9	0,944
-0,25	59697	0,00261	1,000	76672	2,62	0,735	10,4	0,951
-0,20	55504	0,00250	1,000	68662	2,64	0,690	9,39	0,956
-0,10	54984	0,00198	0,975	65801	2,78	0,611	7,97	0,963
0,00	58962	0,00155	0,934	71523	2,28	0,593	7,03	0,969
0,10	64518	0,00122	0,899	77244	1,98	0,563	6,39	0,972
0,20	71829	0,00124	0,916	84682	2,03	0,520	5,96	0,974
0,30	77917	0,00123	0,930	91549	1,88	0,528	5,65	0,976
0,40	83178	0,00116	0,913	97271	1,98	0,515	5,43	0,976
0,50	85087	0,00107	0,894	101276	1,7	0,602	5,33	0,974
0,60	87502	0,00109	0,903	101280	2,01	0,636	5,31	0,971
0,70	73785	0,00091	0,802	85824	2,81	0,752	5,33	0,968

Из табл. 2 видно, что значения параметра  $Q_2$  значительно превышают значения параметра  $Q_3$ , то же самое касается величин параметров  $p_2$  и  $p_3$ . Из этого можно заключить, что цепочки  $R_2$ -CPE<sub>2</sub> и  $R_3$ -CPE<sub>3</sub> в схеме на рис. 5, в отвечают, соответственно, внутреннему и внешнему слоям пассивирующей пленки. Следует также отметить, что параметры  $p_2$  и  $p_3$  элементов постоянной фазы CPE<sub>2</sub> и CPE<sub>3</sub>, характеризующие однородность внутреннего и внешнего слоев пленки, в первой области пассивного состояния силицида железа при увеличении анодной поляризации возрастают. Дальнейшее повышение электродного потенциала приводит к уменьшению значений параметров  $p_2$  и  $p_3$ , что свидетельствует о частичном разрушении пассивной пленки, нарушении ее компактности. Однако при выходе из области пассивного состояния отмечается повторное увеличение параметра  $p_3$ . Величина параметра  $p_1$  элемента CPE<sub>1</sub>,

характеризующего однородность границы раздела пассивирующая пленка/электролит, принимает наибольшие значения примерно в середине второй пассивной области.

Расчет постоянных времени  $\tau_2$  и  $\tau_3$  показал, что все выше указанные изменения, описываемые низкочастотной наклонной прямой на графике Найквиста, происходят во внутреннем слое пленки и связаны с ее ростом и структурными изменениями при переходе от одной области потенциалов к другой.

Из графика зависимости плотности тока и постоянных времени  $\tau_2$  и  $\tau_3$  от потенциала электрода, построенного в полулогарифмических координатах (рис.6), видно, что в изменении постоянной времени  $\tau_2$  и плотности тока в зависимости от  $E$  имеется некоторая антибатность, а между  $\lg \tau_3, E$ -зависимостью и анодной кривой выраженной корреляции не наблюдается. Таким образом, в

первом приближении можно заключить, что поведение FeSi-электрода в рассматриваемой области потенциалов определяется, главным образом, внутренним слоем пассивирующей пленки.

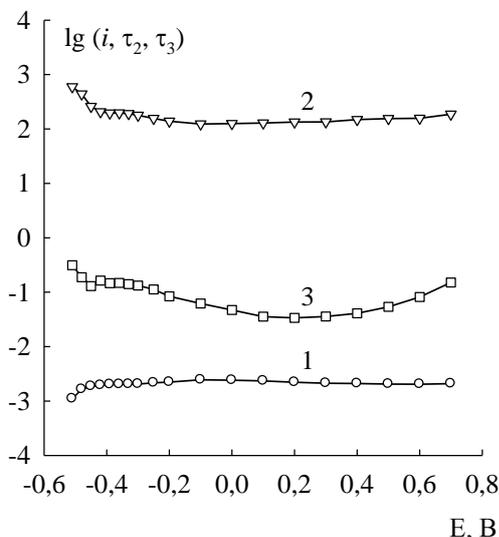


Рис. 6. Зависимости: 1 -  $\lg i$  ( $i$ , mA/cm<sup>2</sup>), 2 -  $\lg \tau_2$  ( $\tau_2$ , с), 3 -  $\lg \tau_3$  ( $\tau_3$ , с) от потенциала FeSi в 1M NaOH  
Fig. 6. Dependences: 1 -  $\lg i$  ( $i$ , mA/cm<sup>2</sup>), 2 -  $\lg \tau_2$  ( $\tau_2$ , s), 3 -  $\lg \tau_3$  ( $\tau_3$ , s) on the potential E of FeSi in 1M NaOH

В транспассивной области порядок реакции по OH<sup>-</sup>-ионам составляет  $(d\lg i/dpH)_{E=0,85V} \approx 1,18$ . Данные значения удовлетворительно согласуются со значениями, полученными для Fe-электрода, авторами работы [8].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области анодных потенциалов в растворах (0,1 – 5,0)M NaOH FeSi-электрод находится в пассивном состоянии, которое обусловлено формированием на поверхности образца двухслойной пассивирующей пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической составляющей сплава. Определяющую роль в пассивации силицида железа играет внутренний слой пленки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с;  
Shein A.B. Electrochemistry of silicides and germanides. Perm.: Permskiy gos.universitet. 2009. 269 p. (in Russian).
- Шейн А.Б., Канаева О.В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 1034-1037;  
Shein A.B., Kanaeva O.V. // Elektrokimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 1034-1037 (in Russian).
- Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 35-40;  
Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 35-40 (in Russian).
- Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 48-52;

- Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 48-52 (in Russian).
- Ракитянская И.Л., Шейн А.Б. // Электрохимия. 2006. Т. 42. №11. С. 1346-1351;  
Rakityanskaya I.L., Shein A.B. // Elektrokimiya. 2006. V. 42. N 11. P. 1346-1351 (in Russian).
- Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64;  
Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
- Шейн А.Б., Сергеева И.Л. // Защита металлов. 2004. Т.40. № 6. С. 617-623;  
Shein A.B., Sergeeva I.L. // Zashchita Metallov. 2004. V. 40. N 6. P. 617-623 (in Russian).
- Ракитянская И.Л. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в щелочных электролитах. Дисс. ... к.х.н. Пермск. гос. ун-тет. 2005. 120 с;  
Rakityanskaya I.L. Corrosive-electrochemical behavior of metal silicides of iron triad in alkaline electrolytes. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Perm. Permskii gos. Universitet. 2005. 120 p. (in Russian).
- Сухогин А.М., Парпуц И.В. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 4. С. 596-597;  
Sukhotin A.M., Parputs I.V. // Zashchita Metallov. 1985. V. 21. N 4. P. 596-597 (in Russian).
- Беляев В.П., Артемьев В.И., Сухогин А.М. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. С. 194-198;  
Belyaev V.P., Artemyev V.I., Sukhotin A.M. // Zashchita Metallov. 1985. V. 21. N 2. P. 194-198 (in Russian).
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. Школа. 1984. 519 с;  
Antropov L.I. Theoretical electrochemistry. M.: Vysshaya shkola. 1984. 519 p. (in Russian).
- Сухогин А.М., Парпуц И.В. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 5. С. 730-735;  
Sukhotin A.M., Parputs I.V. // Zashchita Metallov. 1984. V. 20. N 5. P. 730-735 (in Russian).
- Сухогин А.М., Есипенко Ю.Ю., Парпуц И.В., Молчанова Е.Г. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 5. С. 778-780;  
Sukhotin A.M., Esipenko Yu.Yu., Parputs I.V., Molchanova E.G. // Zashchita Metallov. 1985. V. 21. N 5. P. 778-780 (in Russian).
- Сухогин А.М., Карташова К.М. // ЖФХ. 1958. Т. 32. № 9. С. 2068-2072;  
Sukhotin A.M., Kartashova K.M. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1958. V. 32. N 9. P. 2068-2072 (in Russian).
- Сухогин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия. 1989. 320 с.;  
Sukhotin A.M. Physical chemistry of passivating films on iron. L.: Khimiya. 1989. 320 p. (in Russian).
- Шейн А.Б., Ракитянская И.Л. // Вестн. Удмуртского ун-та. Сер. химия. 2005. № 8. С. 61-68;  
Shein A.B., Rakityanskaya I.L. // Vestnik Udmurtskogo Universiteta. Seriya Khimiya. 2005. N 8. P. 61-68 (in Russian).
- Zhang Haiyan, Park Su-Moon // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. N 3. P. 718-724.
- Справочник по электрохимии. / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 488 с.;  
Handbook on electrochemistry./ Ed. A.M. Sukhotin. L.: Khimiya. 488 p. (in Russian).
- Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. М.: Мир. 1972. 824 с;

- Remi G. Course of inorganic chemistry. V.1. M.: Mir. 1972. 824 p. (in Russian).
20. Кичигин В.И., Шейн А.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С.325-332; Kichigin V.I., Shein A.B. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2013. V. 49. N 3. P. 325-332 (in Russian).
21. Keddami M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 9. P. 2016-2024.
22. Степина Т.Г., Иофа З.А., Касаткин Э.В., Шепелин В.А., Сафонов В.А. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 12. С. 1884-1887; Stepina T.G., Iofa Z.A., Kasatkin E.V., Shepelin V.A., Safonov V.A. // Elektrokhiimiya. 1980. V. 16. N 12. P. 1884-1887 (in Russian).

Кафедра физической химии

УДК 541.183:66.081.3:661.634.2:546.185

Д.Н. Смирнова, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: nnsmi@mail.ru

*Экстракционная фосфорная кислота является многокомпонентным продуктом. Использование адсорбентов для ее очистки актуально на сегодняшний день. Рассмотрен механохимический метод приготовления угольного адсорбента с использованием оксида кремния различной активности. При механохимической активации образуются соединения карбида и оксикарбида кремния. Показано, что при очистке экстракционной фосфорной кислоты на полученных кремнийуглеродных адсорбентах повышается степень дефторирования кислоты.*

**Ключевые слова:** фосфорная кислота, угольный адсорбент, оксид кремния, механоактивация, карбид, оксикарбид кремния

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов химической индустрии. Кроме производства минеральных удобрений, фосфорную кислоту все более широко используют в химической, кормовой, пищевой промышленности, медицине и т.д. Для этих целей нужна кислота различной степени чистоты. Учитывая потребность в очищенной кислоте пищевых марок в современной промышленности, использование адсорбентов для ее очистки, на наш взгляд, рассматривается перспективным экономически целесообразным и востребованным методом, что весьма актуально на сегодняшний день [1]. Экстракционная фосфорная кислота является многокомпонентным продуктом и содержит примеси, количество и соотношение которых определяется качеством фосфатного сырья и способом его производства. Получаемая сернокислотным разложением кислота содержит примеси в количестве до 10 %, которые присутствуют, в основном, в виде рас-

творимых фторкомплексов кремния, алюминия, железа и редкоземельных элементов (рзэ). При удалении летучих HF и SiF<sub>4</sub> в газовую фазу и снижении общей концентрации фтора в кислоте происходит ступенчатое разложение комплексных соединений с образованием устойчивых высокодисперсных коллоидных систем. При образовании высокодисперсных коллоидных систем скорость удаления HF и SiF<sub>4</sub> в газовую фазу снижается. Высокую степень очистки дает комбинированный метод, который совмещает в себе одновременно отдувку фтористых соединений из раствора ЭФК и адсорбционную очистку от образующихся при разрушении фторкомплексов твердых примесей [1].

При подборе адсорбента для очистки ЭФК необходимо учитывать его свойства. В данном случае он должен обладать высокой степенью чистоты, термической устойчивостью и способностью к регенерации; проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим [2].

Для приготовления угольных адсорбентов проводили механохимическую активацию угля в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 с частотой колебаний  $930 \text{ мин}^{-1}$  и энергонапряженностью  $5,4 \text{ кВт/кг}$  в присутствии модифицирующих добавок. В качестве модификатора активированного угля использовали оксид кремния с различной химической активностью. Технология получения угольного адсорбента в присутствии оксида кремния приведена в табл. 1.

Известен способ очистки, когда в кислоту вводят оксид кремния, который способствует увеличению скорости удаления фтористых соединений в виде фторида кремния. Недостаток этого метода состоит в том, что при растворении  $\text{SiO}_2$  в кислоте образуются трудноотделяемые коллоидные осадки. В силу этого, данный метод не нашел широкого применения.

Таблица 1

Адсорбенты, приготовленные по механохимической технологии  
Table 1. Adsorbents prepared by mechanochemical technology

Образец	Способ получения
1	Активированный уголь БАУ механоактивирован с кварцевым песком ( $\text{SiO}_2$ ) в соотношении 1:1 в течение 15 мин
2	Активированный уголь БАУ механоактивирован с отходом производства фтористого алюминия (кремнегелем) в соотношении 1:1 в течение 15 мин
3	Активированный уголь БАУ механоактивирован с белой сажой в соотношении 1:1 в течение 15 мин

При очистке фосфорной кислоты от фтористых соединений методом отдувки образуется коллоидный осадок, который адсорбируется на поверхности угля.

Из полученных в работе данных следует, что эффект повышения скорости дефторирования наблюдается и при добавлении к кислоте оксида кремния. Однако, физико-химическая сущность этих процессов различна. Оксид кремния, взаимодействуя с фтористым водородом, образует кремний-фтористоводородную кислоту, при разложении которой образуется  $\text{SiF}_4$ , обладающий более высокой летучестью, чем  $\text{HF}$ . Механизм воздействия угля на процесс дефторирования обусловлен сорбцией продуктов разрушения фторкомплексов.

При совместной механохимической активации угля с оксидом кремния образуется высокодисперсный карбид кремния при одновременном росте концентрации поверхностных окисленных центров на угле.

Полученные образцы были исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопические исследования проводились на Фурье-спектрометре TENSOR27 в области длин волн  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ . Результаты исследований методом инфракрасной спектроскопии образцов представлены на рис. 1-3, номера образцов соответствуют номерам табл. 1.

ИК спектр характеризуется широким набором полос поглощения. Рассматривая образцы, наблюдаем, что механохимическая активация приводит к образованию карбида и оксикарбида кремния, на что указывает появление интенсивной полосы поглощения, характерной для колебаний Si-C [3]. Так, у образцов 1-3 наличие связи Si-C находится в диапазоне  $780\text{-}820 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1-3, кр. 2).

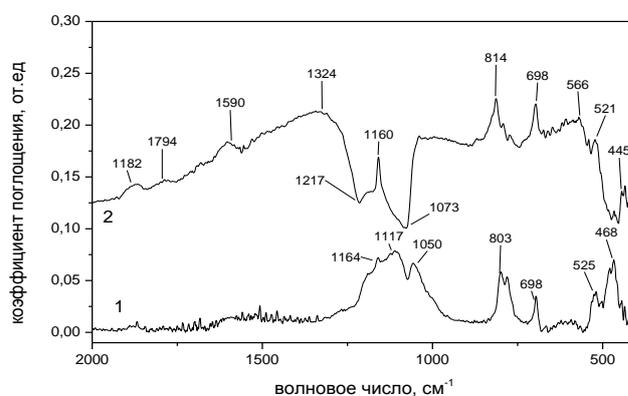


Рис. 1. ИК спектры образца 1: 1 – механическая смесь уголь, кварцевый песок; 2 – уголь, кварцевый песок механоактивированы 15 мин

Fig. 1. IR spectra of sample 1: 1 - mechanical mixture of coal, silica sand; 2 - coal, silica sand mechanically activated for 15 min

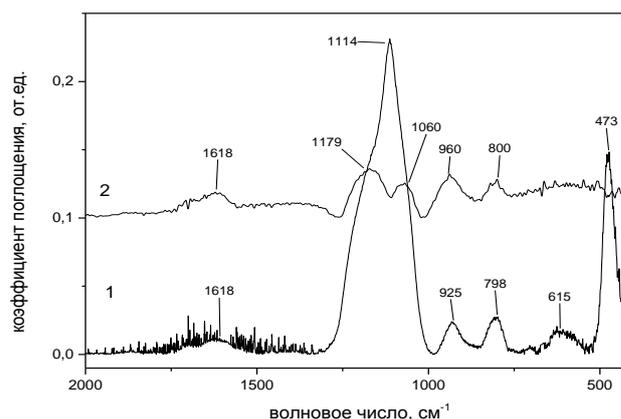


Рис. 2. ИК спектры образца 2: 1 – механическая смесь уголь, кремнегель; 2 – уголь, кремнегель механоактивированы 15 мин

Fig. 2. IR spectra of sample 2: 1 - mechanical mixture of coal, silica gel; 2 - coal, silica gel mechanically activated for 15 min

После механохимической активации угля БАУ с кремнегелем появляются полосы, характерные для связей Si-O, Si-C с длинами волн  $800, 960, 1047\text{-}1060 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кр. 2).

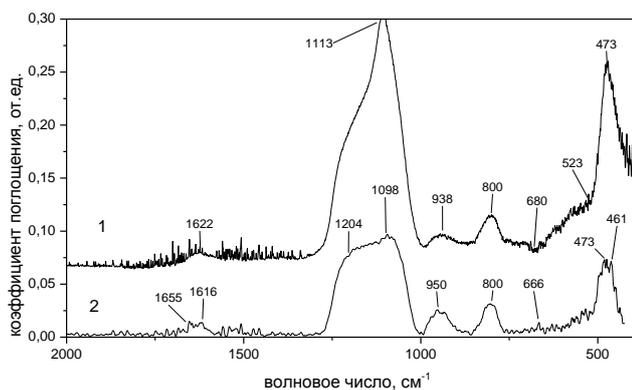


Рис. 3. ИК спектры образца 3: 1 – механическая смесь уголь, белая сажа; 2 - уголь, белая сажа механоактивированы 15 мин  
 Fig. 3. IR spectra of sample 3: 1 - mechanical mixture of coal, white carbon, 2 - coal, white carbon mechanically activated for 15 min

После активации угля с белой сажей появляются полосы, которые можно отнести к деформационным и валентным колебаниям связей Si-O (об-

ласть 461 и 1098  $\text{см}^{-1}$ ), которые уширяются и сдвигаются в высокочастотную сторону (рис. 3, кр. 2).

Полученные адсорбенты использовали для очистки ЭФК. Для этого в 100 мл экстракционной фосфорной кислоты помещали 5 г полученного модифицированного угля (соотношение твердое:жидкое = 1:20). Через сутки раствор отфильтровывали. Уголь промывали 400 мл воды, сушили при 100°C до постоянной массы и анализировали с помощью термического анализа и масс-спектрометрии на содержание в твердой фазе соединений фтора, сульфат-иона, кремния. Отфильтрованную фосфорную кислоту анализировали на содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и на остаточное содержание соединений фтора, кремния фотокolorиметрическим методом.

Все эксперименты по исследованию эффективности адсорбентов при очистке ЭФК проводились на неупаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоте производства ОАО

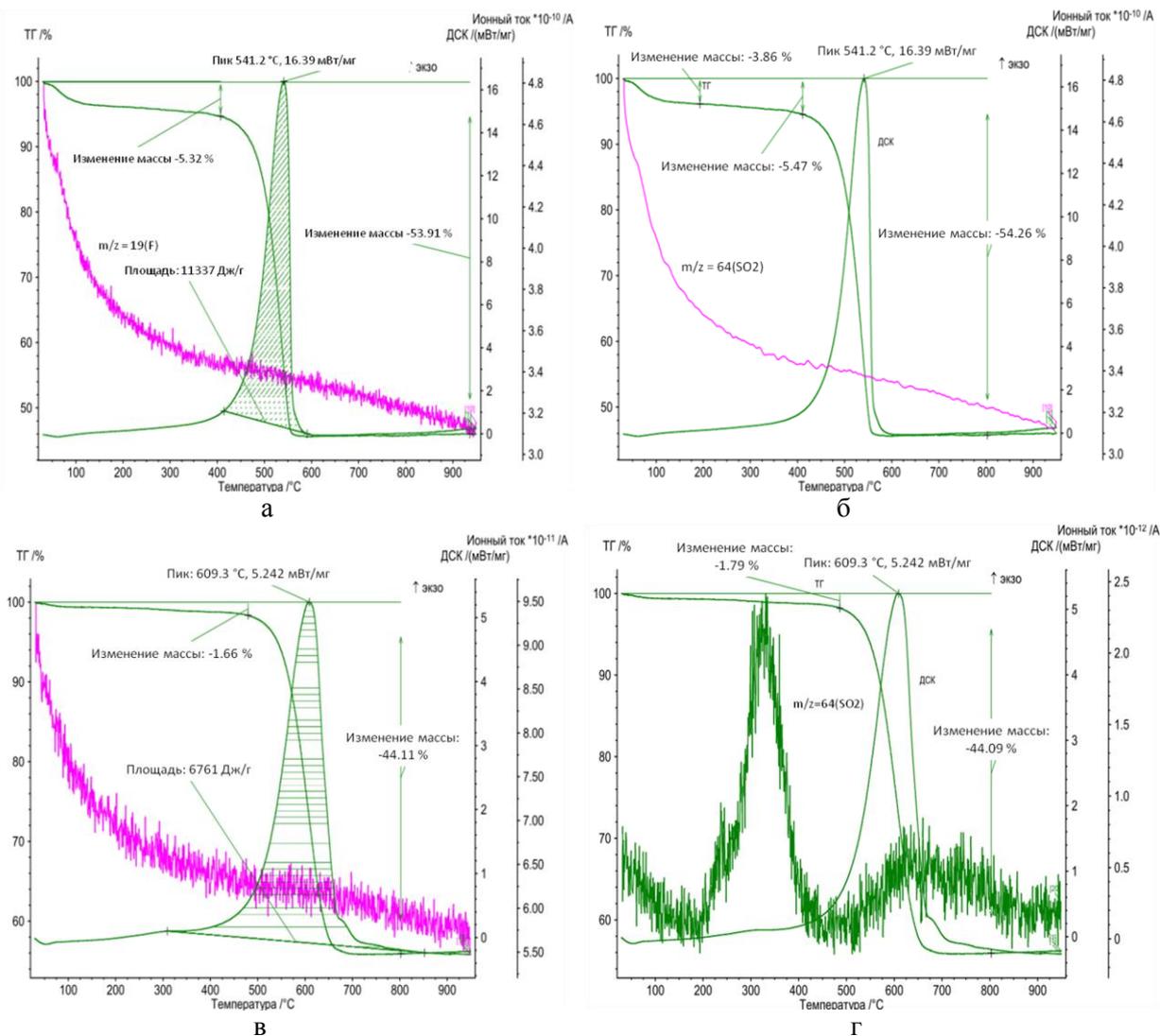


Рис. 4. Синхронный термический анализ адсорбента 1 до (а,б) и после очистки ЭФК (в, г). Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии и масс-спектрометрии газовых продуктов F (а,в);  $\text{SO}_2$  (б, г)  
 Fig. 4. Simultaneous thermal analysis of adsorbent 1 before (a, б) and after purification of EPA (в, г). The results of differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mass spectrometry of gas products F (a, в);  $\text{SO}_2$  (б, г)

«Аммофос» г. Череповец, состав которой представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав экстракционной фосфорной кислоты после очистки на угольном адсорбенте

Table 2. The composition of phosphoric acid after purification on carbon adsorbents

	Плотность, $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	F, %	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
Исходная полу-гидратная ЭФК	1,416	38,86	0,9	1,76	0,8
Образец 1	1,420	39,5	0,8	0,76	0,5
Образец 2	1,421	40,1	0,4	0,08	0,25
Образец 3	1,412	37,9	0,15	0,09	0,3

Оценку адсорбционной способности кремнийуглеродных материалов проводили с помощью термического анализа на приборе STA449 F3. Образцы подвергались программированному

нагреву от комнатной температуры до 950°C со скоростью 5 град/мин в окислительной среде (20% об. O<sub>2</sub> и 80% об. Ar). На рис. 1-3 приведены данные синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией газообразных продуктов при сжигании адсорбентов до и после очистки экстракционной фосфорной кислоты.

Механоактивированный с кварцевым песком уголь БАУ до адсорбционной очистки имел потери, связанные с выгоранием углеродной части 53,91%. После насыщения примесями содержание негорючих компонентов в адсорбенте увеличивается на 10%. Термолиз сопровождается выделением фтористых соединений в газовую фазу в виде HF и SiF<sub>4</sub> и характеризуется ионным током с m/z=19, превышающим ток в отработанном образце, по сравнению с исходным, примерно в два раза (рис. 4).

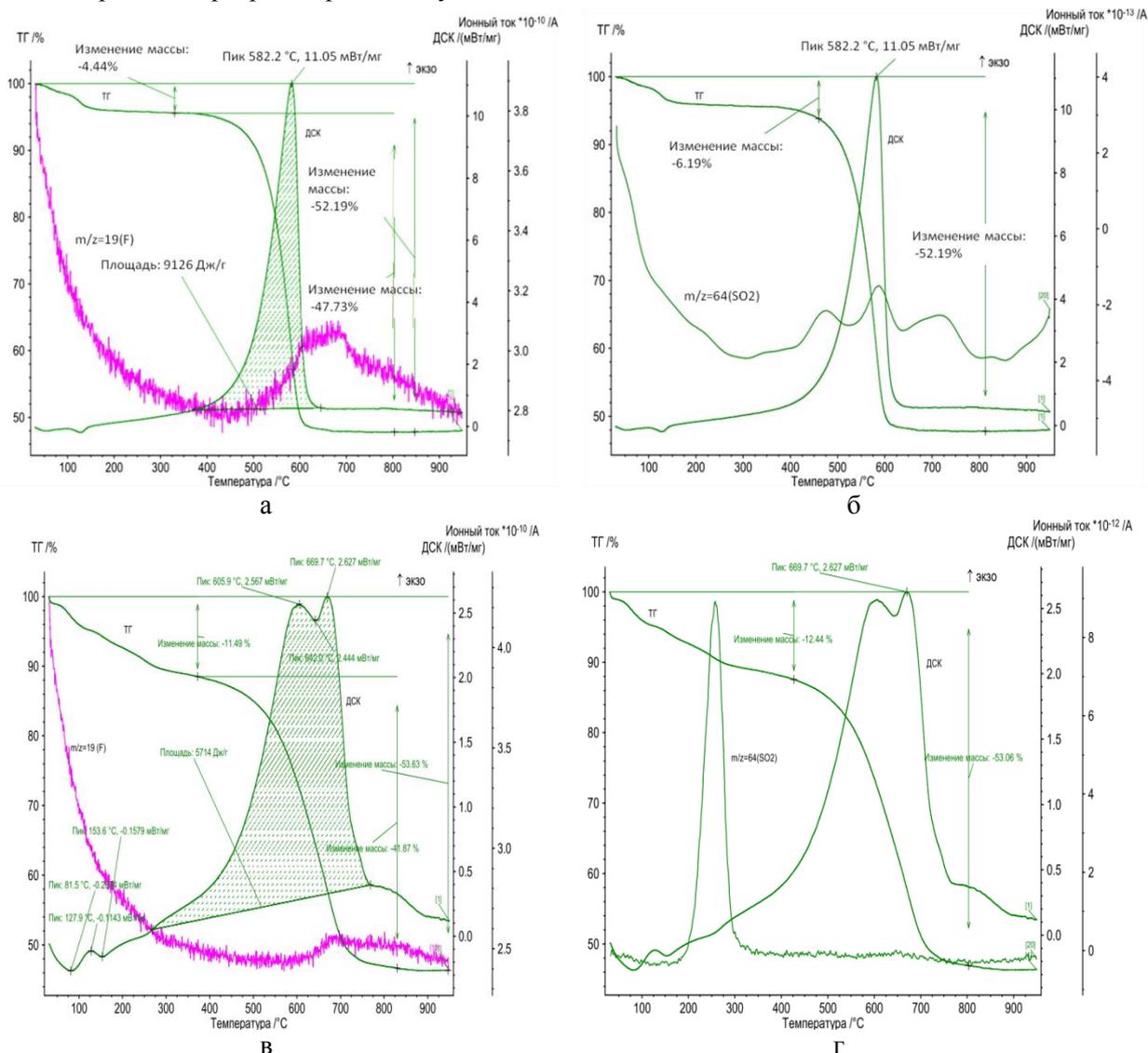


Рис. 5. Синхронный термический анализ адсорбента 2 до (а,б) и после очистки ЭФК (в, г). Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии и масс-спектрометрии газовых продуктов F (а, в); SO<sub>2</sub> (б, г)  
Fig. 5. Simultaneous thermal analysis adsorbent 2 before (а, б) and after purification of EPA (в, г). The results of differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mass spectrometry, gas products F (а, в); SO<sub>2</sub> (б, г)

Термолиз углеродной части в обоих случаях протекает одним пиком, отличающимся теплотой сгорания. У отработанного адсорбента она составляет 6761 Дж/г, у исходного – 11337 Дж/г. Кроме того, у отработанного адсорбента наблюдается смещение пика в сторону высоких температур.

У кремнийуглеродного адсорбента 2 (рис. 5), полученном при механоактивировании угля БАУ с отходом производства фтористого алюминия (кремнегелем), наблюдается снижение массы у отработанного адсорбента (53,63%) по сравнению с исходным (52,19%). Это может быть только в том случае, если происходит растворение  $\text{SiO}_2$ .

В отличие от первого образца, у которого

прирост массы за счет поглощения примесей составляет около 10 %, адсорбент 3 (рис. 6) практически не изменяет свою массу, общие потери у отработанного образца уменьшаются на 0,12 %. Это может быть связано с тем, что белая сажа имеет существенно более высокую поверхность и реакционную способность по сравнению с кварцевым песком. При этом белая сажа интенсивно растворяется в фосфорной кислоте, замещаясь на адсорбированные примеси. Это можно объяснить полным отсутствием адсорбционной активности, что кажется маловероятным, или эквивалентом растворения белой сажи и замещением ее растворимым количеством примесей.

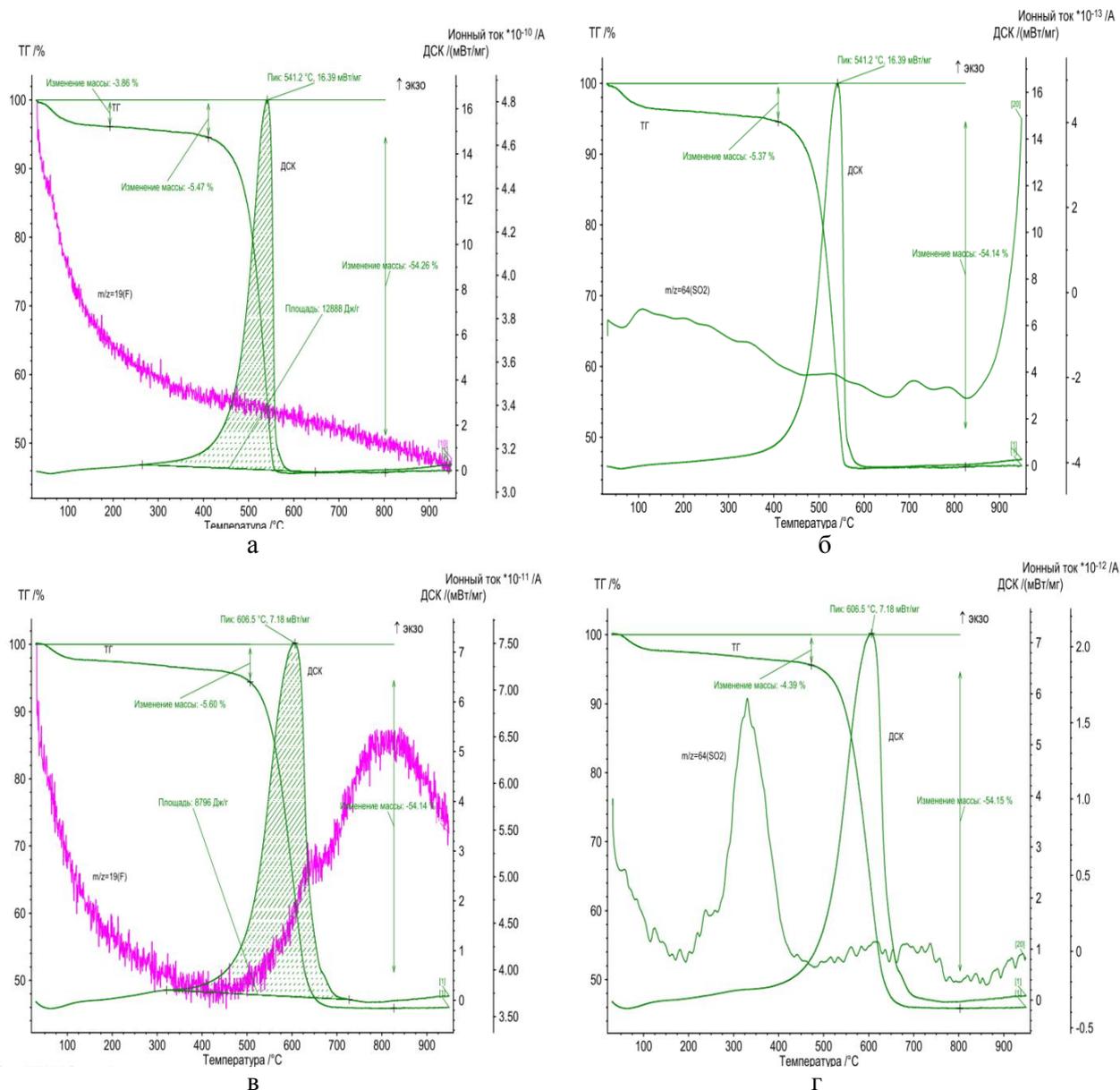


Рис. 6. Синхронный термический анализ адсорбента 3 до (а, б) и после очистки ЭФК (в, г). Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии и масс-спектрометрии газовых продуктов F (а, в);  $\text{SO}_2$  (б, г)  
 Fig. 6. Simultaneous thermal analysis of the adsorbent 3 before (a, б) and after purification of EPA (в, г). The results of differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mass spectrometry of gas products F (a, в);  $\text{SO}_2$  (б, г)

Анализ процесса выделения сернистых соединений при термолизе образца 1 свидетельствует о более высоком содержании серы в исходном образце. Очевидно, сернистые соединения находятся в растворенной форме и переходят в фосфорную кислоту.

У адсорбента 2 выделение сернистых соединений наблюдается в интервале температур от 200 до 300 °С острым пиком. При этом количество выделившихся сернистых соединений примерно в 10 раз выше, чем в исходном.

При термообработке отработанный угольный адсорбент 3, модифицированный белой сажей, характеризуется некоторым повышением содержания серы. Основная масса серы выделяется в области температур от 200 до 450 °С.

Эффективность очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений фтора определялась по его остаточному количеству в очищенной кислоте с помощью фотокolorиметрического метода. Анализ показывает, что очистка более эффективна при удалении соединений фтора с помощью отхода производства фтористого алюминия.

#### ВЫВОДЫ

Получен адсорбент на основе угля и оксида кремния путем механохимического синтеза, представляющий собой наноструктурированную систему, содержащую наноразмерные частицы карбида кремния.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии неорганических веществ

Полученные образцы испытаны при очистке экстракционной фосфорной кислоты. Показано, что в результате частичного растворения оксида кремния повышается степень дефторирования фосфорной кислоты при отдувке.

В результате растворения оксида кремния при взаимодействии с фтористыми солями происходит замещение на поверхности адсорбента солями алюминия, железа, кальция. Образующаяся кремнийфтористоводородная кислота удаляется в газовую фазу. Полученные результаты подтверждены данными синхронного термического анализа и масс-спектрометрией газовой фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Кочетков С.П., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** // Химическая технология. 2008. № 2. С. 49-53;  
**Kochetkov S.P., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2008. № 2. S. 49-53 (in Russian).
2. **Пухов И.Г., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 78-82;  
**Pukhov I.G., Smirnov N.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. 12. P. 78-82 (in Russian).
3. **Вишнякова Е.Л., Переселенцева Л.Н., Редько В.П., Томилина Т.В.** // Композиты и наноструктуры. 2010. № 2. С. 28-35;  
**Vishnyakova E.L., Pereselentseva L.N., Red'ko V.P., Tomilina T.V.** // *Komposity i nano struktury*. 2010. N 2. P. 28-35 (in Russian).

С.А. Чуловская\*, С.Ю. Вавилова\*, Е.В. Гарасько\*\*, В.И. Парфенюк\*

## ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЕ ТЕРМОСКРЕПЛЕННОЕ ПОЛОТНО С ФУНГИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

(\*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова,

\*\*Ивановская государственная медицинская академия)

e-mail: smk@isc-ras.ru, garasko@mail.ru

*Разработана методика получения полипропиленового нетканого термоскрепленного полотна, наполненного наноразмерным медьсодержащим порошком и обладающего фунгицидными свойствами. Методами ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучены поверхностные свойства нового материала. Оценено влияние природы и концентрации медьсодержащего наполнителя на получение нетканого материала и его фунгицидные свойства.*

**Ключевые слова:** нетканое полотно, наноразмерные порошки, фунгицидность

Полипропиленовые нетканые термоскрепленные материалы (ПНТМ), производимые по фильерной технологии, находят все более широкое применение, начиная от изготовления детских подгузников, медицинской одежды, геотекстиля и заканчивая строительством дорог и домов [1]. Такие материалы должны защищать потребителя от грибкового поражения и препятствовать его распространению. Прочно закрепить фунгицидные препараты на поверхности химически инертного полипропилена практически невозможно – любые вещества, нанесенные на поверхность полипропиленового материала, довольно быстро удаляются за счет трения при эксплуатации изделий.

Одним из способов модифицирования полимерных волокнистых материалов является введение в их состав наночастиц металлов и получение композиционного материала, отличающегося новыми свойствами [2].

Соединения меди [3,4] обладают сильными антибактериальными свойствами. Частицы металла в виде порошка можно ввести в ПНТМ на стадии их формования из расплава. При этом наполнитель должен соответствовать ряду жестких требований: не выделять газообразных или химически активных веществ при температуре формования (220-280 °С); обладать химической инертностью, не реагировать с расплавом полимера; частицы порошка не должны агрегировать в расплаве полипропилена, должны хорошо смачиваться расплавом полимера и обладать к нему высокой адгезией [6]. Перечисленным требованиям отвечает наноразмерный медьсодержащий порошок (НМП), полученный электрохимическим катодным восстановлением из водно-органических растворов электролитов [7-9].

Целью настоящей работы являлась разработка методики получения полипропиленового

нетканого термоскрепленного полотна, обладающего фунгицидными свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс формования полипропиленовых материалов, модифицированных НМП, проводили на стенде СФПВ-1 [11] при температуре формования 236 °С и скоростях подачи расплава 20 г/мин и формовочных дисков 100 м/мин. Указанные параметры в процессе эксперимента оставались постоянными.

В работе использовали изотактический полипропилен марки «Бален» 01250 с индексом расплава 25 г/10 мин. В качестве наполнителя для нитей использованы различные виды порошков: медный порошок PRS, производство «Pangeac», Испания, (образец №1); наноразмерные медьсодержащие порошки, синтезированные методом катодного восстановления из водных (образец №2) и водно-этанольных (образец №3) растворов сульфата меди по ранее разработанной методике [6-9]. Перед формованием на гранулы полимера наносили сначала полиэтиленсилоксан или полиэтиленгликоль, затем НМП. Гранулы полипропилена и НМП для исключения попадания кислорода и воды в расплав полимера предварительно высушивали 24 ч при 100 °С под вакуумом.

ИК-спектроскопия МНПВО выполнена на ИК-Фурье спектрографе «AVATAR-360 FT-IR», США.

Анализ поверхности исходного и модифицированного нетканого полотна проводили на атомно-силовом микроскопе Solver-47-Pro.

Оценку устойчивости модифицированного нетканого полотна к стирке проводили при 40 °С согласно стандартной методике [12]. По окончании испытания образцы многократно промывали теплой дистиллированной водой и высушивали на

открытом воздухе без прямого попадания солнечных лучей.

При исследовании биоактивности образцов использованы методы, предложенные для установления антимикробной активности антисептиков, нанесенных на текстильные материалы путем пропитки [13]. В качестве тест-микроба взят типовой вид рода *Candida* – *C. albicans*, ассоциированный с кожными покровами и слизистыми оболочками, способный вызывать инфекционное поражение. Учет результатов включал также определение коэффициентов пропускания и оптической плотности раствора в пробирках с исходным и модифицированным ПНТМ на колориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс формования ПНТМ, содержащего порошок №3, протекал стабильно без обрыва полимерных струй. При использовании порошков №1 и №2 наблюдалась нестабильность формования и образование засоров фильеры. Характеристики применяемых порошков и результаты формования ПНТМ приведены в табл. 1.

Таблица 1

#### Характеристики НМП и результаты формования ПНТМ

Table 1. Parameters of nano-size copper-containing powder and results of polypropylene non-woven thermo-fasten linen forming

Вид порошка	Цвет порошка	Размер частиц порошка	Концентрация порошка, %	Стабильность процесса формования
образец №1	красный	1000 нм	0.2	многочисленные обрывы
			1	многочисленные обрывы, засоры фильеры
образец №2	буро-коричневый	200-300 нм	0.2	полузасоры фильеры
			1	единичные обрывы
образец №3	красно-коричневый	<100 нм	0.2	стабильное формование
			1	стабильное формование

Наноразмерные медьсодержащие порошки (№ 2 и № 3) имеют сложный химический состав и включают в себя медь, а также оксиды меди (I, II). Преобладание того или иного типа оксида в порошке связано с динамикой роста дендритов и природой перенапряжения, сопровождающего процесс разряда металла при электролизе [14]. В порошках, полученных из водных растворов сульфата меди, содержится большее количество

CuO. При добавлении оптимального количества C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в порошке увеличивается содержание Cu<sub>2</sub>O, о чем говорит различие в цвете применяемых порошков.

Так как при использовании образца №3 наблюдалась наибольшая стабильность формования, то в дальнейших исследованиях были использованы волокнистые полипропиленовые материалы, содержащие этот наполнитель. Сформованный ПНТМ имеет красно-коричневый оттенок. Интенсивность окраски зависит от концентрации наноразмерного медьсодержащего порошка.

На рис. 1 приведены ИК спектры исходного ПНТМ, а также ПНТМ, модифицированного образцом №3 с концентрацией 0.2%.

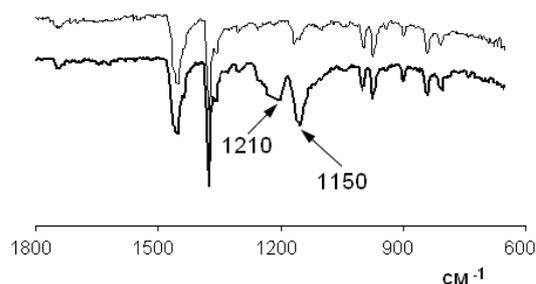


Рис. 1. ИК спектры образцов: — немодифицированного ПНТМ; — модифицированного ПНТМ

Fig. 1. IR spectra of samples: non-modified (—) and modified (—) polypropylene non-woven thermo-fasten linen

На спектре полимера, содержащего НМП, появляются интенсивные пики в области 1150 см<sup>-1</sup> и 1210 см<sup>-1</sup>. Наличие этих пиков свидетельствует о том, что введение частиц НМП в изотактический полипропилен оказывает влияние на конформацию молекул полимера [15] и, следовательно, происходит изменение его надмолекулярной структуры в поверхностных слоях полипропиленового модифицированного нетканого материала. Было установлено, что данные изменения не вызывают ухудшения физико-механических характеристик ПНТМ. Прочность модифицированного ПНТМ в пределах погрешности соответствует прочности немодифицированного ПНТМ.

Полученное в режиме фазового контраста АСМ-изображение, свидетельствует о том, что внедренная в полимерную матрицу частица НМП окружена слоем структурно-модифицированного полимера (рис. 2, б).

Сопоставление АСМ-изображений поверхностей ПНТМ в режимах топографии (рис. 2, а) и фазового контраста (рис. 2, б) позволяет выявить зоны различного химического состава. Их появление объясняется наличием вблизи поверхности ПНТМ частиц наноразмерного медьсодержащего порошка.

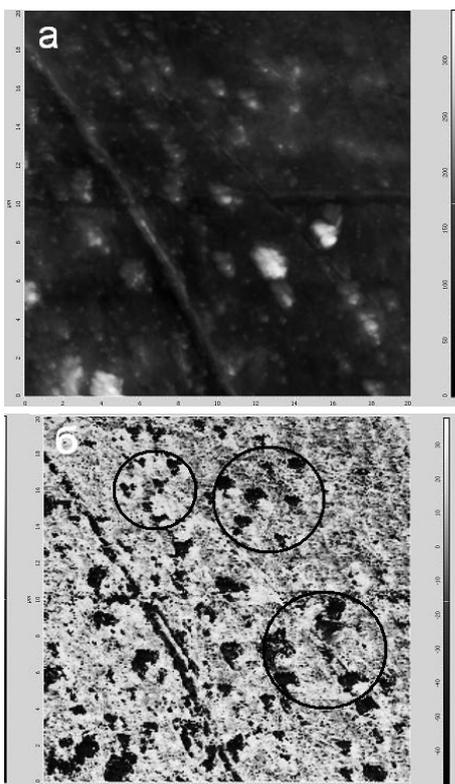


Рис. 2. Сопоставление топографии поверхности (а) и картины фазового контраста (б)  
 Fig. 2. Comparison of surface topography (a) and picture of phase contrast (b)

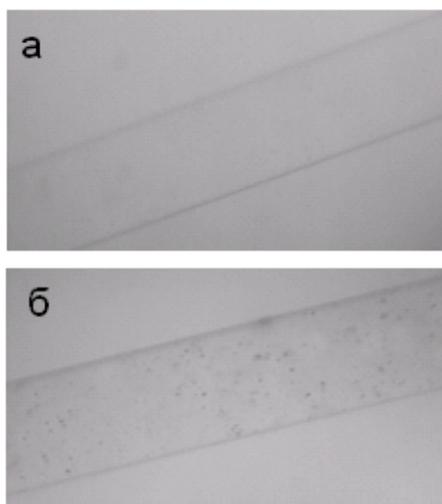


Рис. 3. Микрофотографии единичного полипропиленового волокна: а) немодифицированного; б) содержащего НМП  
 Fig. 3. Micro photos of single polypropylene fibre: a) non-modified; б) containing of nano-size copper-containing powder

На рис. 3 приведены микрофотографии единичного полипропиленового волокна, содержащего 1% НМП. На фотографии видно, что на поверхности и в объеме модифицированного волокна содержится значительное количество частиц порошка.

Результаты исследования фунгицидной активности образцов показали, что исходный полипропиленовый нетканый термоскрепленный

материал (И) и материал, модифицированный наноразмерными медьсодержащими порошками, ведут себя по-разному (рис. 4).



Рис. 4. Фунгицидная активность исходного и модифицированного ПНТМ на плотной питательной среде  
 Fig. 4. Fungicidal activity of initial and modified polypropylene non-woven thermo-fasten linen on dense nutrient medium

Видно, что исходный образец не подавляет рост культуры *Candida*. Образцы 1,2 имеют незначительную биоактивность. Напротив, композиционный материал – образец №3 проявляет сильную противомикробную активность. Результаты микробиологических исследований ПНТМ на плотной питательной среде хорошо согласуются с результатами оценки биоактивности в жидкой питательной среде с последующим высевом.

Образец 3 проявил высокую биоактивность и полное подавление роста тест-культуры грибов *Candida* в жидкой питательной среде. Коэффициент пропускания в пробирках с данными образцами максимальный и при высеве рост микробных клеток практически отсутствует (табл. 2).

Таблица 2

Влияние исследуемых образцов на выживаемость грибов *Candida* в жидкой питательной среде  
 Table 2. Influence of samples under study on survival of *Candida* fungi in a liquid nutrient medium

Показатели	Образцы			
	И	1	2	3
Коэффициент пропускания, %	74	82	79	96
Число колоний после высева на питательную среду	~1000	~300	~200	<10

Фунгицидная активность образца после стирки также не снизилась.

#### ВЫВОДЫ

Разработана оригинальная методика получения фунгицидного термоскрепленного нетканого полотна, заключающаяся в использовании на-

норазмерного медьсодержащего порошка, полученного в ИХР РАН по ранее предложенной технологии, для придания материалу фунгицидных свойств путем введения его в расплав волокнообразующего полимера.

Методами ИК-спектроскопии МНПВО и атомно-адсорбционной микроскопии изучены поверхностные свойства пропиленовых волокнистых материалов, модифицированных наноразмерными медьсодержащими порошками. Показано, что на поверхности материала и в приповерхностных слоях полимера присутствуют наноразмерные медьсодержащие частицы.

Полученные композиционные полипропиленовые нетканые термоскрепленные материалы обладают физико-механическими характеристиками, не уступающими аналогичным характеристикам немодифицированных ПНТМ.

Установлено, что новый полипропиленовый материал обладает фунгицидными свойствами, устойчивыми к трению и мокрым обработкам. Такие материалы могут применяться для производства чулочно-носочных изделий, спортивного трикотажа, для производства обивки в общественном транспорте, ковриков для бассейнов и саун с целью профилактики грибковых заболеваний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Айзенштейн Э.М. // Химические волокна. 2009. №1. С. 30-34;  
Aiyzenshtein E.M. // Khimicheskie volokna. 2009. N 1. P. 30-34 (in Russian).
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.;  
Pomogaiylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nano particles of metals in polymers. M.: Khimiya. 2000. 672 p. (in Russian).
3. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 116-119;  
Garas'ko E.V., Tesakova M.V., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 116-119 (in Russian).
4. Гарасько Е.В., Шилияев Р.Р., Алексеева О.В., Чуловская С.А., Багровская Н.А., Парфенюк В.И. // Вестн. Ивановск. мед. академ. 2009. Т. 14. № 2. С. 21-25;  
Garas'ko E.V., Shilyaev R.R., Alekseeva O.V., Chulovskaya S.A., Bagrovskaya N.A., Parfenyuk V.I. // Vestnik Ivanovskoy meditsinskoy akademii. 2009. V. 14. N 2. P. 21-25 (in Russian).
5. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. М.: ИПРЖР. 2011. 500 с.;  
Kerber M.L. Polymer composite materials. Structure. Properties. Technologies. 2011. 500 p. (in Russian).
6. Чуловская С.А., Парфенюк В.И., Лилин С.А., Гиричев Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 35-39;  
Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Lilin S.A., Girichev G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 1. P. 35-39 (in Russian).
7. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 49-54;  
Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 11. P. 49-54 (in Russian).
8. Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. // Электронная обработка материалов. 2009. Т. 259. № 5. С. 24-29;  
Chulovskaya S.S., Kuz'min S.M., Parfenyuk V.I. // Elektronnaya obrabotka materialov. 2009. V. 259. P. 24-29 (in Russian).
9. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С.106-110;  
Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 106-110 (in Russian).
10. Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П., Пикалов А.П. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. С. 17-20;  
Vavilova S.Yu., Prorokova N.P., Pikalov A.P. // Izv. VU-Zov. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti. 2011. V. 12. N 2. P. 17-20 (in Russian).
11. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 282-286;  
Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zachshita materialov. 2009. V. 45. N 3. P. 282-286 (in Russian).
12. Красители для текстильной промышленности. / Под ред. А.А. Бяльского и В.В. Карпова. М.: Химия. 1971. 312 с.;  
Dyes for textile industry. / Ed. A.A. Byal'skiy, V.V. Karpov. M.: Khimiya. 1971. 312 p. (in Russian).
13. Вольф Л.А., Меос А.И. Волокна специального назначения. М.: Химия. 1971. 223 с.;  
Vol'f L.A., Meos A.I. Fibres of special application. M.: Khimiya. 1971. 223 p. (in Russian).
14. Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. // ЖПХ. 2008. Т. 81. В. 11. С. 1791-1795;  
Chulovskaya S.A., Kuz'min S.M., Parfenyuk V.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 11. P. 1791-1795 (in Russian).
15. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М. Химия. 1976. 472 с.;  
Infra-red spectroscopy of polymers. / Ed. I. Dehant. M.: Khimiya. 1976. 472 p. (in Russian).

Г.К. Шурдумов

**СИНТЕЗ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМ  
[KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>эвт.</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> [(K,Na,Pb//NO<sub>3</sub>,Mo(W)O<sub>4</sub>)]**

(Кабардино-Балкарский государственный университет)  
e-mail: kyl.85@mail.ru

*Разработан рациональный способ получения молибдата и вольфрамата свинца в расплавах систем [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>эвт.</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> [(K, Na, Pb//NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>)] – один из возможных вариантов решения проблемы на основе расплавной технологии, проведены их синтез и идентификация.*

**Ключевые слова:** расплав, синтез, молибдат (вольфраMAT) свинца, термический анализ, идентификация

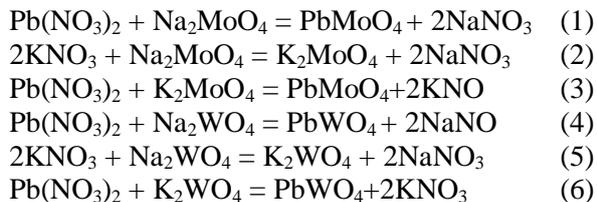
Молибдат и вольфраMAT свинца, синтезированные впервые в первой половине 19 столетия [1] в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях науки и техники: PbMoO<sub>4</sub> – весовая форма в аналитической химии при определении молибдена, компонент красного пигмента свинцово-молибдатного крона [2], модулятор света и др. [3,4], а PbWO<sub>4</sub>, в связи с его применением в качестве материала для фотонного спектрометра – одного из компонентов экспериментальной установки ALICE в Европейской лаборатории ядерных исследований (ЦЕРН), превратился в одну из самых значимых фаз среди вольфраматов элементов *p*-блока [5,6]. Однако, как показывает критический анализ разработанных и предложенных к настоящему времени способов их получения [1-13], способы, основанные на реакциях в растворах, твердых фазах и отчасти в расплавах, страдают целым рядом недостатков, связанных с гидролитическими процессами реагентов и продуктов их взаимодействия с водой, влиянием pH среды искомым фаз, высокотемпературностью положенных в основу твердофазных способов синтеза молибдата и вольфрамата свинца процессов (1000°C), относительно небольшими скоростями последних, а также с их производительностью, выходом основных веществ и их маркой. Таким образом, цель настоящей работы – поиск оптимальных путей синтеза молибдата и вольфрамата свинца и разработка на их основе рациональных способов получения PbMoO<sub>4</sub> и PbWO<sub>4</sub>, лишенных недостатков известных методов, отличающихся высокими производительностью, выходом основных веществ не ниже марки «х.ч.» с нанометрическими размерами частиц, что, очевидно, можно достичь на базе расплавной технологии, первые шаги в которую по проблеме сделаны в работах [1,3,6,8,9,13].

Для ее достижения на основе расплавов базовой K,Na,Pb//NO<sub>3</sub> [эвтектический состав-51,80, 30,18 и 18,02 мол.% KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> и Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> соответственно; *t*<sub>пл.</sub> = 190°C] и рабочей [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>эвт.</sub> – Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> систем в работе использовались принципы химической термодинамики и физико-химического анализа, термический анализ (визуально-политермический метод) (установка состояла из электрической печи СУОЛ-0,44/12-M2Y4.2, термопары Pt-Pt+10%Rh, универсального цифрового вольтметра «В7-21» и алундовой лодочки), термогравиметрический и кинетический методы, РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон-6), количественный рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФЛА) (рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС GV), методы химического и седиментационного (на приборе Fritsch Analysette22 Nanotec Plus) анализов. В качестве исходных веществ применялись перекристаллизованные и обезвоженные молибдат натрия, вольфраMAT натрия, нитраты калия, натрия и свинца марки «ч.д.а.», «х.ч.», «ч», «х.ч.», соответственно, качество которых проверялось визуально-политермическим методом (описанная установка) по их температурам плавления, обнаружившим совпадение с литературными данными [10,14,15].

*Теоретический анализ возможности разработки рациональных способов синтеза молибдата и вольфрамата свинца в расплавах систем [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>эвт.</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> [K, Na, Pb//NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>]*

Как можно заметить, рабочие системы [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>эвт.</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> (K, Na, Pb//NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>) являются внутренними сечениями тетраэдров, полученных от тетраэдрации призм четверных взаимных систем K, Na, Pb//NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub> диагональными сечениями KNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub>, включающими шесть вза-

имных систем (Na, Pb NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>; K, Na NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub> и K, Pb NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>), с двенадцатью обменными процессами, из которых для целей синтеза PbMoO<sub>4</sub> и PbWO<sub>4</sub> имеют значение реакции:



Поэтому, прежде чем приступить к синтезу молибдата и вольфрамата свинца, нами методом Тёмкина–Шварцмана в его втором приближении и на основе уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа [16] с использованием значений термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций, взятые из [15,17-19], оценена термодинамическая вероятность протекания реакций (1-6) (табл. 1).

Таблица 1

Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta_r G_T^\circ$  и константы равновесия  $K_a$  обменных реакций (1)-(6)  
Table 1.  $\Delta_r G_T^\circ$  isobaric-isothermal potentials and equilibrium constants  $K_a$  of exchange reactions (1) - (6)

Реакции	Уравнения $\Delta_r G_T^\circ = \varphi(T)$	$\Delta_r G_T^\circ$ , кДж/моль и $K_a$ при температурах, К			
		298	463	493	563
$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 = \text{PbMoO}_4 + 2\text{NaNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = -61,75 - 0,02269T + M_0 \Delta_r C^0_p T$	-61,75 $6,64 \cdot 10^{10}$	-72,17 $1,38 \cdot 10^8$	-72,94 $5,33 \cdot 10^7$	-74,41 $7,99 \cdot 10^6$
$2\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 = \text{K}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = 22,06 + 0,01603T - M_0 \Delta_r C^0_p T$	26,84 $1,98 \cdot 10^{-5}$	29,41 $4,85 \cdot 10^{-4}$	29,89 $6,80 \cdot 10^{-4}$	31,00 $1,33 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{MoO}_4 = \text{PbMoO}_4 + 2\text{KNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = -83,81 - 0,03872T + M_0 \Delta_r C^0_p T$	-83,81 $4,88 \cdot 10^{14}$	-101,51 $3,82 \cdot 10^{11}$	-102,66 $7,51 \cdot 10^{10}$	-105,30 $5,86 \cdot 10^9$
$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{PbWO}_4 + 2\text{NaNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = -55,99 - 0,02238T - M_0 \Delta_r C^0_p T$	-62,59 $9,32 \cdot 10^{10}$	-66,28 $3,00 \cdot 10^7$	-66,95 $1,24 \cdot 10^7$	-68,52 $2,27 \cdot 10^6$
$2\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = 18,70 + 0,0223T - M_0 \Delta_r C^0_p T$	25,35 $3,61 \cdot 10^{-5}$	29,02 $5,33 \cdot 10^{-4}$	29,69 $7,16 \cdot 10^{-4}$	31,25 $1,26 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{WO}_4 = \text{PbWO}_4 + 2\text{KNO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = 74,62 - 0,04468T - M_0 \Delta_r C^0_p T$	-87,93 $2,57 \cdot 10^{15}$	-95,31 $5,64 \cdot 10^{10}$	-96,65 $1,73 \cdot 10^{10}$	-99,78 $1,80 \cdot 10^9$

Таблица 2

Данные термического анализа систем  $[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$   
Table 2. Data of thermal analysis of  $[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$  systems

Состав исходной смеси	мол.% $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$		мол.% $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$		мол.% $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$		мол.% $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$	
	t°C, кристаллиз.	t°C, кристаллиз.						
3,802г KNO <sub>3</sub> +1,862г NaNO <sub>3</sub> +4,334г Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	190	14	220	15,268	225	15,8	223
	4	197	15	222	15,3	225	16	225
	10	212	15,2	223	15,4	224	19	230

Как следует из данных табл. 1, вероятность реакций (1) и (4) значительна, тогда как реакции (2) и (5) термодинамически запрещены и в силу этого вероятность процессов (3) и (6), хотя они характеризуются оптимальными значениями термодинамических критериев ( $\Delta_r G_T^\circ$  и  $K_a$ ) реакционной способности химических систем, минимальна. Таким образом, из шести априори ожидаемых в четверных системах K, Na, Pb//NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub> реакций, которые выходят на синтез PbMoO<sub>4</sub> и PbWO<sub>4</sub>, максимальной вероятностью характеризуются обменные процессы (1) и (4), следствием которых, как это нетрудно заметить, должно быть преобразование исходных четверных K, Na, Pb NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub> и рабочих

$[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$  систем в бинарные системы из нитратов калия и натрия. Эти представления, как следует из приводимых ниже данных, коррелируют с результатами по термическому анализу систем  $[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$  и вытекающими из них следствиями (табл. 2, рис. 1).

Действительно, как следует из рис. 2, фигуративные точки проекции ликвидуса систем  $[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$ –линия EF, представленная на фазовой диаграмме тройной системы KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [20], из расплавов рабочих систем  $[\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт.}}\text{-Na}_2\text{Mo(W)O}_4$  первоначально кристаллизуется нитрат натрия, концентрация которого по мере протекания реак-

ции (1) увеличивается. При этом точка F на фазовой диаграмме (рис.2) – это точка завершения обменных реакций молибдата (вольфрамата) натрия с нитратом свинца в рабочих системах  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$  при введении в них 15,268 мол.%  $Na_2Mo(W)O_4$  (область определения функции – полуинтервал, закрытый справа  $a < x \leq b$ , т.е  $0 < x \leq 15,268$  мол.%  $Na_2Mo(W)O_4$ ). В бинарной системе  $KNO_3-NaNO_3$  (рис.2) ей соответствует состав 56 мол.%  $NaNO_3$  и температура плавления  $225^\circ C$  (ветвь кристаллизации нитрата натрия). При введении в расплав более 15,268 мол.%  $Na_2Mo(W)O_4$ , казалось бы, мы должны выйти на линию совместной кристаллизации непрерывных твердых растворов молибдатов (вольфраматов) калия и натрия и полей выделения нитратов натрия и калия, то есть в область тройных взаимных систем K, Na/ $NO_3$ , Mo(W) $O_4$ . Однако это вполне вероятное, с точки зрения физико-химического анализа, преобразование бинарной системы  $KNO_3-NaNO_3$  при введении в нее  $Na_2MoO_4$  ( $Na_2WO_4$ ), в количестве  $>15,268$  мол.%, указанные тройные взаимные системы, вследствие термодинамического запрета обменных реакций молибдата (вольфрамата) натрия с нитратом калия, не реализуются. Вместо этого формируются системы  $KNO_3-NaNO_3-Na_2Mo(W)O_4$  с эвтектическим характером взаимодействия компонентов, что находит подтверждение также в морфологии построенной по нашим экспериментальным данным их поверхности кристаллизации (рис. 3).

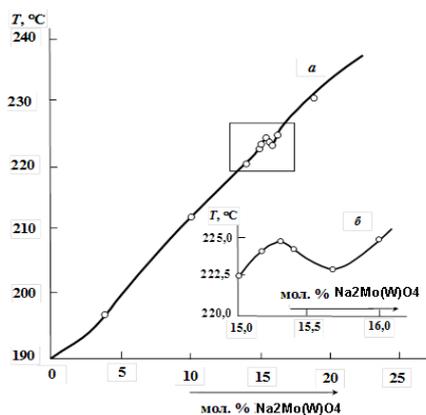


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$ .  
Fig. 1. Melting diagram of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$  system

Из изложенного следует ряд обобщений, имеющих принципиальное значение для разработки рациональных способов синтеза  $PbMoO_4$  и  $PbWO_4$  в расплавах систем  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$ , главное из которых – преобразование базовых систем K, Na, Pb/ $NO_3$ ,

Mo(W) $O_4$ , из-за термодинамического запрета реакции (2) и (5) и протекания обменных процессов (1) и (4) в гетерогенную смесь из нитратов натрия и калия в соотношении 56 и 44 мол.%, соответственно, и образовавшихся  $PbMoO_4$  и  $PbWO_4$ ; существенно так же, что увеличение содержания  $Na_2MoO_4$  ( $Na_2WO_4$ ) в указанной смеси приводит к тройным системам эвтектического типа; другой важный факт – системы  $Na_2Mo(W)O_4 - PbMo(W)O_4$  эвтектического типа [14]. Отсюда следуют два важных заключения:

- во-первых, исключается возможность загрязнения молибдата (вольфрамата) свинца равновесными с ними солями за счет образования изоморфных смесей, химических соединений и т.д.
- во-вторых, поскольку плохо растворимые  $PbMoO_4$  и  $PbWO_4$  – их произведения растворимости  $PP_{PbMo(W)O_4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$  и  $4,5 \cdot 10^{-7}$  [21,22] находятся в равновесии с высокорстворимыми солями ( $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2Mo(W)O_4$ ), то они могут быть отмыты от них практически полностью.

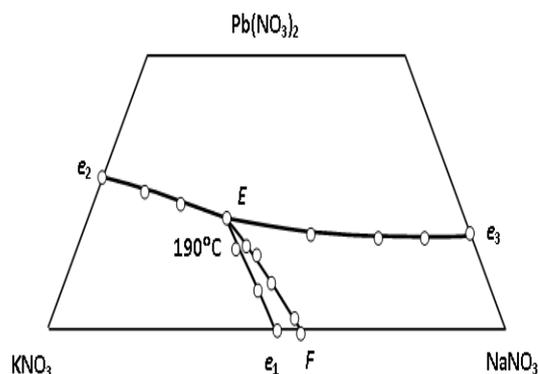


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы K,Na,Pb|| $NO_3$   
Fig. 2. The phase diagram of K, Na, Pb|| $NO_3$  system

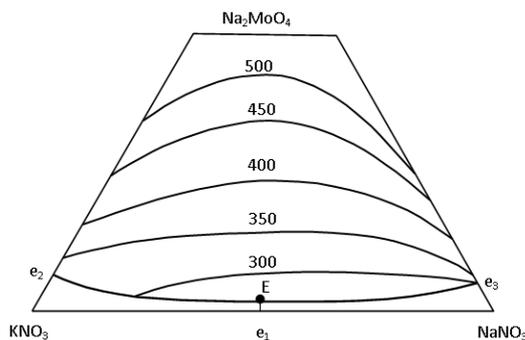


Рис. 3. Поверхность кристаллизации системы  $KNO_3 - Na_2MoO_4 - NaNO_3$   
Fig. 3. Crystallization surface of  $KNO_3 - Na_2MoO_4 - NaNO_3$  system

Как видно из изложенного, рабочие системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$  могут быть положены в основу рациональных способов синтеза молибдата (вольфрамата) свинца в их расплавах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Практически методика синтеза молибдата (вольфрамата) свинца включает два этапа, на первом из которых в фарфоровую чашку вносят предварительно высушенные нитраты калия, натрия, свинца в количестве 0,6320; 0,3679 и 0,2198 моль или 51, 82, 30, 16 и 18,02 мол.%, соответственно, перемешивают и сплавляют в муфельной печи при температуре 190-220°C до достижения гомогенности расплава. Последний охлаждают до комнатной температуры, растирают, смешивают с эквивалентным нитрату свинца количеством обезвоженных молибдата (вольфрамата) натрия и снова нагревают в муфельной печи медленно при 200-250°C, выдерживают в ней 20-30 минут, после чего охлажденный до комнатной температуры

расплав выщелачивают горячей (70-80°C) дистиллированной водой, далее образовавшийся осадок  $PbMo(W)O_4$  промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ион (реакция с дифениламино). Полученный таким образом продукт сушат при 200-250°C, а затем прокачивают в муфельной печи при 400-450°C до постоянной массы. Выход свинца молибденовоокислого (вольфрамовоокислого) составляет, соответственно, 99,62 и 99,84% от теоретического. Идентификация синтезированных  $PbMo(W)O_4$ , как указано выше, проводилась методами химического, количественного рентгенофлуоресцентного элементного анализов, РФА и термического анализа (визуально-политермический метод).

Таблица 3

Экспериментальные данные по кинетике реакции взаимодействия  $Na_2CO_3$  с  $PbMoO_4$  при 650°C и с  $PbWO_4$  при 700°C

Table 3. Experimental data on the kinetics of the reaction of  $Na_2CO_3$  with  $PbMoO_4$  at 650°C and with  $PbWO_4$  at 700°C

$\tau_{\text{время, мин}}$	$\Delta m_{\text{ср, потеря массы CO}_2, \text{ г}}$	$\alpha \text{ ср, \%}, \text{ степень превращения Na}_2\text{CO}_3$	$\tau \text{ время, мин}$	$\Delta m_{\text{ср, потеря массы CO}_2, \text{ г}}$	$\alpha \text{ ср, \%}, \text{ степень превращения Na}_2\text{CO}_3$	$\tau \text{ время, мин}$	$\Delta m_{\text{ср, потеря массы CO}_2, \text{ г}}$	$\alpha \text{ ср, \%}, \text{ степень превращения Na}_2\text{CO}_3$	$\tau \text{ время, мин}$	$\Delta m_{\text{ср, потеря массы CO}_2, \text{ г}}$	$\alpha \text{ ср, \%}, \text{ степень превращения Na}_2\text{CO}_3$
5	0,18805	0,78412	30	0,21115	0,88045	80	0,23005	0,95926	130	0,23460	0,97823
15	0,18619	0,82816	50	0,22316	0,93053	110	0,23253	0,96960	160	0,23543	0,98169
<b>с <math>PbWO_4</math> при 700°C with <math>PbWO_4</math> at 700°C</b>											
5	0,14033	0,72533	15	0,17716	0,91569	30	0,18900	0,97689	50	0,19310	0,99869
10	0,16425	0,84896	20	0,18480	0,95518	40	0,192600	0,99550	60	0,19340	0,99963

Таблица 4

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического и РФЛА методов анализов молибдата (вольфрамата) свинца, синтезированных в расплавах систем  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{\text{эвт.}}-Na_2Mo(W)O_4$  (K, Na, Pb/ $NO_3$ , Mo(W) $O_4$ )

Table 4. The composition of initial mixtures of reagents, the yield and the results of chemical and RFIA analysis of molybdate (tungstate) of lead synthesized in melts of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{\text{эвт.}}-Na_2Mo(W)O_4$  (K, Na, Pb/ $NO_3$ , Mo(W) $O_4$ ) systems

Состав исходной смеси реагентов, г	Выход $PbMoO_4$ %	Потери при прокаливании, г	Содержание, %			Содержание основного вещества в синтезированном препарате (ср), %		Мольное отношение (PbO): n(MoO <sub>4</sub> )	Макс. содерж. основн. примесей, %
			Pb, теор/эксп	MoO <sub>3</sub> , теор/эксп		ХА	РФЛА		
				ХА	ХА				
51,07г $KNO_3$ 25,03г $NaNO_3$ 58,216г $Pb(NO_3)_2$ 58,21г $Na_2MoO_4$ 36,22г	99,62	0,00175	56,41/ 56,20	39,22/ 39,13	39,22/ 39,07	99,68	99,62	1: 1,0014	$\omega(K)$ не найден $\omega(S)$ не найден $\omega(Cl)$ не найден
			56,41/ 56,30	39,22/ 39,16	39,22/ 39,07				
			56,41/ 56,29	39,22/ 39,15	39,22/ 39,07				
51,070г $KNO_3$ 25,038г $NaNO_3$ 58,216г $Pb(NO_3)_2$ 51,682г $Na_2WO_4$	99,84	0,0144	45,51/ 45,47	50,97/ 50,88	50,97/ 50,79	99,92	99,65	1,0008:1	$\omega(K)=0,36$ $\omega(S)$ не найден $\omega(Cl)$ не найден
			45,51/ 45,47	50,97/ 50,91					
			45,51/ 45,48	50,97/ 50,93					

При этом в основу химического метода анализа  $PbMo(W)O_4$  положены протекающие по уравнениям реакции:



аналитическая применимость которых находит подтверждение в приводимых в табл. 3 данных по их кинетике, из которых следует, что данный подход может быть использован для оценки содержания основных веществ в синтезированных препаратах как по степени превращения  $Na_2CO_3$  (потеря  $CO_2$ ), так и методом химического анализа продукта спекания.

Практически задача решается таким образом, что после охлаждения спека синтезированных препаратов  $PbMo(W)O_4$  с  $Na_2CO_3$  его выщелачивают горячей ( $70-80^\circ C$ ) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок  $PbO$  отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на  $Mo(W)O_4^{2-}$ -ионы, фильтр с осадком оксида свинца (II) сушат, сжигают и затем обрабатывают уксусной кислотой (pH 4) по реакции:

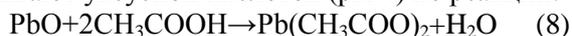


Таблица 5

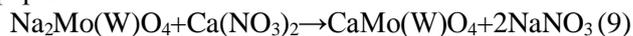
**Расчет рентгенограммы порошка синтезированного в расплавах системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2MoO_4$  (K, Na, Pb, IINO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>) молибдата свинца**  
**Table 5. Calculation of X-ray pattern of powder synthesized in melts of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2MoO_4$  (K, Na, Pb, IINO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>) lead molybdate system**

№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $PbMoO_{4-x}$ **		№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $PbMoO_{4-x}$ **	
	I	D	I	d		I	d	I	D
1	1	4,94	1	4,95	11	1	1,71	5	1,71
2	10	3,24	10	3,23	12	3	1,65	3	1,65
3	2	3,02	4	3,03	13	1	1,62	6	1,62
4	2	2,71	1	2,72	14	1	1,51	8	1,51
5	1	2,38	4	2,38	15	1	1,44	0	1,44
6	1	2,21	5	2,21	16	1	1,36	0	1,36
7	1	2,08	3	2,08	17	1	1,32	8	1,32
8	3	2,02	4	2,02	18	1	1,31	9	1,31
9	2	1,92	0	1,92	19	1	1,27	5	1,28
10	2	1,79	6	1,79					

Из полученного раствора ацетата свинца, последний определяют в форме  $PbMo(W)O_4$ . Для определения молибдена (вольфрама) в работе использован разработанный авторами метод обратного осаждения [23], суть которого в рассматриваемом случае состоит в осаждении из фильтрата

\* Данные по РФА и РФЛА образцов  $PbMo(W)O_4$  получены с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения государственного контракта №16.552.11.7045.  
 \*\* Эталон 16-156 PD Win. Mdb

от  $PbO$  молибдена (вольфрама) нитратом кальция в виде  $CaMo(W)O_4$ , являющегося его весовой формой:



В случае же препарата вольфрамата свинца, его анализировали также по методике [24], по которой вольфрам определяли весовым методом в виде  $WO_3$ . Ниже в табл. 4 приведены данные по выходу  $PbMo(W)O_4$  и результаты их анализа химическим и рентгенофлуоресцентным методами.

Данные табл. 4 находят подтверждение также в результатах РФА синтезированных фаз (табл. 5 и 6).

Таблица 6

**Расчет рентгенограммы порошка синтезированного в расплавах системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2WO_4$  (K, Na, Pb, IINO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub>) вольфрамата свинца**  
**Table 6. Calculation of X-ray pattern of powder synthesized in melts of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2WO_4$  (K, Na, Pb, IINO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub>) lead tungstate system**

№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $PbWO_{4-x}$ **		№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $PbWO_{4-x}$ **	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	1	3,64	5	3,62	9	2	1,94	1	1,93
2	10	3,29	10	3,22	10	1	1,85	3	1,85
3	1	3,04	2	2,91	11	1	1,81	3	1,81
4	3	2,76	6	2,76	12	2	1,79	2	1,79
5	1	2,41	1	2,44	13	3	1,67	3	1,66
6	1	2,25	1	2,25	14	2	1,63	3	1,63
7	1	2,15		2,19	15	1	1,51	3	1,53
8	4	2,03	2	2,03					

Идентификация синтезированного молибдата (вольфрамата) свинца проводилась также по их температурам плавления, определенным визуально политермическим методом (описание установки см. выше), равные соответственно  $1063^\circ C$  и  $1125^\circ C$ , что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Размеры частиц синтезированных  $PbMoO_4$  и  $PbWO_4$ , определенные методом седиментационного анализа на приборе Fritsch Analysette22 Nanotec Plus лежат в пределах  $10-100$  нм. (рис. 4, 5).

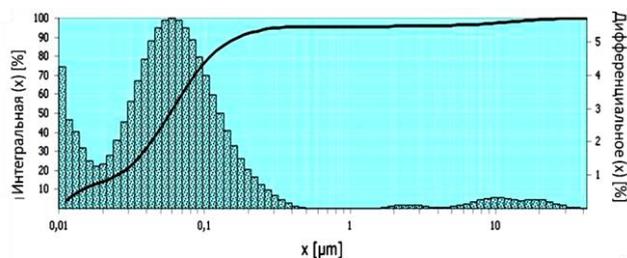


Рис. 4. Дисперсность порошков молибдата свинца, синтезированных в расплавах системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2MoO_4$ .

Fig. 4. Dispersion of powders of lead molybdate synthesized in melts of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2MoO_4$  system

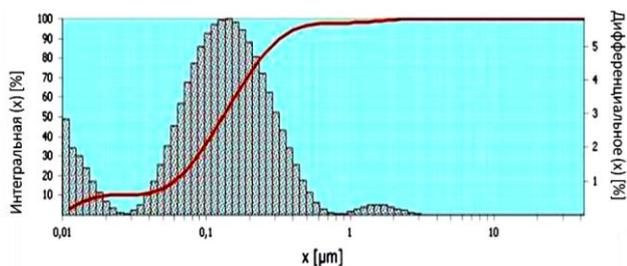


Рис. 5. Дисперсность порошков вольфрамата свинца, синтезированных в расплавах системы  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2WO_4$ .

Fig. 5. The dispersion of lead tungstate powders synthesized in melts of  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2WO_4$ .

Таким образом, в расплавах систем  $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4$  можно синтезировать молибдат (вольфрамат) свинца марки «х.ч.» с высоким выходом основного вещества в высокодисперсном состоянии за сравнительно короткое время.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: 1933. P. 393-397.
- Химический энциклопедический словарь М.: Сов. Энциклопедия. 1983. 792 с.;  
Chemical encyclopedia M.:Sov. Entsiklopediya. 1983. 792 p.(in Russian).
- Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н.** Сб: Физика и химия перспективных материалов Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 1998. С. 45-53;  
**Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Khokonova T.N.** Coll.: Physics and Chemistry of Advanced Materials. Nalchik: Kab.-Balk. Univ., 1998. P. 45-53 (in Russian).
- Кононюк И.Ф., Вашук В.В., Пацей В.Ф.** // Неорган. материалы 1975. Т. 11. №2. С. 2238-2241;  
**Kononyuk I.F., Vashchuk V.V., Patsey V.F.** // Neorgan. Materialy 1975. T. 11. N 2. P. 2238-2241 (in Russian)
- Бурачас С.Ф., Белоголовский С.Я., Елизаров С.В.** // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 5-9;  
**Burachas S.F., Belogolovsky S.Ya., Elizarov S.V.** // Poverkhnost. Rentgenovskie sinkhrotronnye i neytronnye isledovaniya. 2002. N 2. P. 5-9 (in Russian)
- Калинников В.Т., Громов О.Г., Кузьмин А.П., Локшин Э.П., Савельев Ю.А., Бурачас С.Ф.** // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 603-610;  
**Kalinnikov V.T., Gromov O.G., Kuz'min, A.P., Lokshin E.P., Savelyev Y.A., Burachas S.F.** // Neorg. materialy. 2006. V. 42. N 5. P. 603-610 (in Russian).
- Морачевский Ю.В., Лебедева Л.И.** // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. №10. С. 2238-2241;  
**Morachevskiy Yu.V., Lebedeva L.I.** // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1960. V. 5. N 10. P. 2238-2241 (in Russian)
- Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Барагунова Л.Х.** Свинец (II) молибденовокислый, химически чистый. ТУ 6-09-40-392-84;  
**Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Baragunova L.H.** Lead (II) molybdate, chemically pure. Specification TU 6-09-40-392-84. (in Russian).
- Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Барагунова Л.Х.** Свинец (II) вольфрамвокислый, химически чистый ТУ 6-09-40-393-84;  
**Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Baragunova L.H.** Lead (II) tungstate, chemically pure. Specification TU 6-09-40-393-84. (in Russian).
- Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И.** Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука. 1978. 320с.;  
**Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Lutsyk V.I.** Phase diagrams of molybdate and tungstate systems. Novosibirsk: Nauka. 1978. 320 p. (in Russian).
- Григорьева Л.Ф.** Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. Л.: Наука. 1988. 348 с.;  
**Grigorieva L.F.** Phase diagrams of systems of refractory oxides. N 5. Binary systems. Part 4. L.: Nauka. 1988. 348 p. (in Russian).
- Gmelins Handbuch of inorganic chemistry. Tungsten. Suppl. V. B6. Berlinie, a: Springer, 1984. 398 p.
- Schultze von D., Wilke K-Th., WaligoraCh.** // Zst. anorgan. u allg. Chemie. 1967. V. 352. P. 184-191.
- Посыпайко В.И.** Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Ч. 3. М.: Metallургия. 1979. 204 с.;  
**Posypaiyko V.I.** Melting diagrams of salt systems. Handbook. Ch. 3. M.: Metallurgiya. 1979. 204 p. (in Russian).
- Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1991. 432 с.;  
**Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya.** Brief chemical handbook. L.: Khimiya. 1991. 432 p. (in Russian).
- Карякин Н.В.** Основы химической термодинамики. М.: Академия. 2003. 464 с.;  
**Karyakin N.V.** Fundamentals of chemical thermodynamics. M.: Academiya. 2003. 464 p. (in Russian).
- Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции М.: Химия. 1978. 360 с.;  
**Tretyakov Yu.D.** Solid State Reactions.M: Khimiya. 1978. 360 p. (in Russian).
- Глушко В.П.** Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. 1, 2. М: Наука. 1981. 739 с.;  
**Glushko V.P.** Thermal constants of substances.V. 10. Parts 1 and 2. M: Nauka. 1981. 739 p. (in Russian).
- Третьяков Ю.Д.** Неорганическая химия Т. 1. М.: Академия. 2004. 240 с.;  
**Tretyakov Y.D.** Inorganic Chemistry. V. 1. M.: Academiya. 2004. 240 p. (in Russian).
- Воскресенская Н.К.** Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.: Наука. 1961. 585 с.;  
**Voskresenskaya N.K.** Reference book on fusion of systems from anhydrous inorganic salts. V. 2. M.: Nauka. 1961. 585 p. (in Russian).
- Каров З.Г., Мохосоев М.В.** Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама. Справочник. Новосибирск: Наука. 1993. 504 с.;  
**Karov Z.G., Mokhosoev M.V.** Solubility and properties of solutions of compounds of molybdenum and tungsten. Handbook. Novosibirsk: Nauka.1993. 504 p. (in Russian).
- Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;  
**Lurie Yu.Yu.** Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
- Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К.** // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1568-1572;  
**Shurdumov G.K., Tlimakhova E.Kh., Shurdumov B.K.** // Journal. Inorgan. Chemistry. 2010. V. 55. N 9. P. 568-1572.
- Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.** Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат. 1960. 1016 с.;  
**Gillebrand V.F., Lendel G.E., Bright G.A., Hoffman D.I.** A Practical Guide on inorganic analysis. M.: Goskhimizdat 1960. 1016 p. (in Russian).

Кафедра неорганической и физической химии

Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА Al+2.18%Fe,  
ЛЕГИРОВАННОГО БАРИЕМ(Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими)  
e-mail: husenzod85@mail.ru*Приведены результаты исследования анодного поведения сплава Al+2.18%Fe, легированного от 0.005 до 0.5 мас.% барием в среде электролита NaCl.***Ключевые слова:** алюминиевый сплав с железом, барий, потенциостатический метод, коррозия, анодное поведение, питтингообразование, среда NaCl

## ВВЕДЕНИЕ

Алюминий с повышенным содержанием железа практически не используется, за исключением применения его для дегазации и раскисления стали. Цель наших исследований заключается в разработке сплавов на основе низкосортного алюминия для того, чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава Al+2.18%Fe. Последний подвергался модифицированию барием в количествах от 0.005 до 0.5 мас.%.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием двойных алюминиевых лигатур с железом (2.18%) и барием (5%). Применение лигатур дает возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор 3%-ного NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная – 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли следующий метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развёртки потенциала 2

мВ/с, в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый [1].

Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1500 мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры [2-4]. Результаты исследований представлены в таблице и на рис. 1-2.

## Таблица

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe, легированного барием, в среде NaCl****Table. Electrochemical corrosion characteristics of Al + 2.18% Fe alloy doped with barium in NaCl medium**

Среда	Содержание бария, мас. %	Электрохимические свойства				Скорость коррозии $i_{кор} \cdot 10^{-2}$ , А/м <sup>2</sup>
		-E <sub>св.кор.</sub> , В	-E <sub>кор.</sub> , В	-E <sub>п.о.</sub> , В	-E <sub>рп.</sub> , В	
0.03% NaCl	-	0,680	0,960	0,484	0,580	0,130
	0,005	0,672	0,946	0,450	0,560	0,118
	0,01	0,665	0,860	0,440	0,550	0,115
	0,05	0,654	0,850	0,440	0,530	0,112
	0,1	0,640	0,820	0,430	0,520	0,090
	0,5	0,634	0,800	0,415	0,510	0,080
0.3% NaCl	-	0,850	0,978	0,560	0,600	0,160
	0,005	0,790	0,960	0,480	0,580	0,140
	0,01	0,770	0,860	0,450	0,560	0,133
	0,05	0,754	0,998	0,440	0,540	0,130
	0,1	0,720	0,960	0,440	0,534	0,124
	0,5	0,695	0,914	0,418	0,515	0,110
3% NaCl	-	0,860	0,994	0,600	0,620	0,170
	0,005	0,858	1,000	0,500	0,600	0,160
	0,01	0,840	0,998	0,484	0,580	0,148
	0,05	0,832	0,950	0,460	0,550	0,140
	0,1	0,810	0,930	0,446	0,544	0,135
	0,5	0,798	0,920	0,420	0,520	0,128

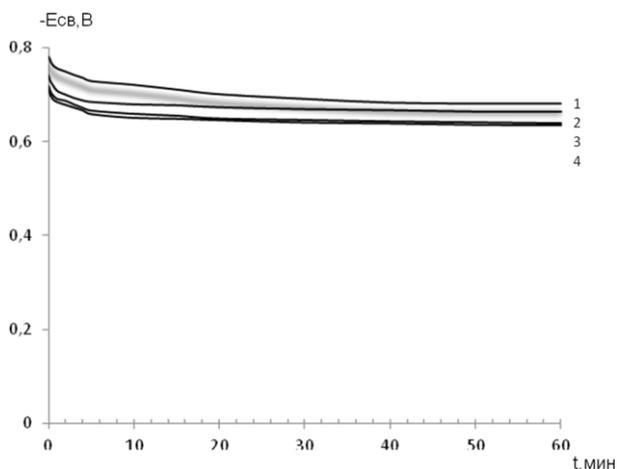


Рис. 1. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $E_{св}$ , В) сплавов Al+2.18% Fe, легированного различным количеством бария, мас. % : 0 (1), 0,01(2), 0,1(3), 0,5(4) в среде 0,03% NaCl

Fig. 1. Time dependence of the free corrosion potential ( $E_b$ , V) of Al +2.18% Fe alloys containing barium wt.% : 0 (1) 0.01 (2) 0.1 (3) 0.5 (4) in medium of 0.03% NaCl

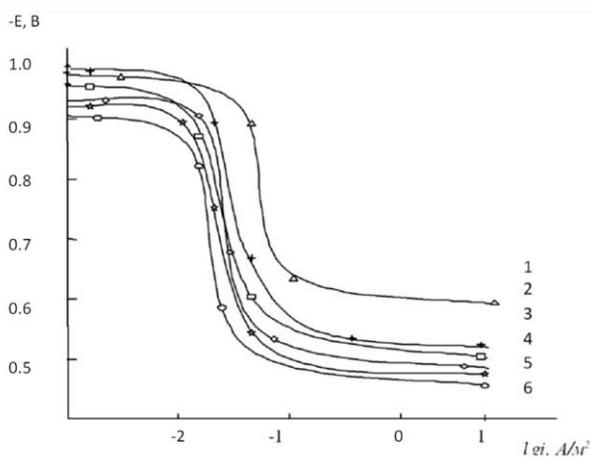


Рис. 2. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2мВ/с) сплава Al+2.18%Fe, легированного различным количеством бария, мас. %: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6), в среде 0.03% (а), 0.3% (б), 3% (в) NaCl

На рис. 1 проведена временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+2.18%Fe, легированного различным количеством бария. Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое

смещение потенциала в положительную область. У сплавов с барием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин.

Исследования показывают, что добавки бария в пределах 0.005-0.5 мас. % способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область как в среде 3%-ного NaCl, так и в среде 0,3%-ного NaCl. При этом потенциалы питтингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица).

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.005-0.5% бария в 1.5 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава Al+2.18%Fe (таблица). При этом, по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl, скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента – бария, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.

Добавки бария к сплаву Al+2.18%Fe способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в более положительную область электрохимических потенциалов на анодных кривых легированных сплавов (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.** Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия. 1972. 240 с.; **Freiyman L.I., Makarov V.A., Bryksin I.YE.** Potentiostatic methods in corrosion researches and electrochemical protection. L.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian).
2. **Ганиев И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р.** Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011 – 198 с.; **Ganiev I.N., Umarov T.M., Obidov Z.R.** Corrosion of double aluminum alloys in neutral environments. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 198 p. (in Russian).
3. **Умарова Т.М., Ганиев И.Н.** Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. Душанбе: Дониш. 2009-232с. **Umarova T.M., Ganiev I.N.** Anodic aluminum alloys with manganese, iron and rare- earth metals. Dushanbe: Donish. 2009-232 p. (in Russian).
4. **Умарова Т.М., Хакимов А.А., Ганиев И.Н.** // ЖПХ, 2008, Е.81, № 2, с.340 – 342. **Umarova T.M., Khakimov A.A., Ganiev I.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 2. С. 340 – 342 (in Russian).

А.А. Колесников, М.О. Месник

РАСЧЕТ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛАСТОКОЖ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: m.o.mesnik@gmail.com

*В статье приведены расчеты технологического оборудования производства эластокож с использованием ускорителей электронов. На основе проведенных расчетов можно выбрать ускорители электронов с необходимыми параметрами по энергии электронов и мощности.*

**Ключевые слова:** ускорители электронов, дозы электронного облучения, производительность оборудования

Определение необходимой производительности радиационно-технологического процесса и подачи материала в рабочую зону камеры облучения при заданной поглощенной дозе является важной задачей при разработке промышленной технологии производства искусственных кож с использованием ускорителей электронов [1].

Выбирая необходимую оптимальную энергию электронного пучка, мощность ускорителя в зависимости от толщины облучаемого материала и условий облучения, производительность установки можно рассчитать по формуле:

$$Q=3,6 \cdot 10^3 P/D, \quad (1)$$

где  $Q$  – производительность радиационной установки кг/час;  $P$  – мощность ускорителя, кВт;  $D$  – оптимальная поглощенная доза облучения, кГр.

$$P=IU, \quad (2)$$

где  $I$  – ток пучка ускоренных электронов, мА;  $U$  – ускоряющее напряжение, МэВ.

Зная размер облучаемого материала и скорость подачи искусственных кож в зону облучения, производительность установки можно рассчитать:

$$Q=60 \cdot h \cdot l \cdot v \cdot \rho, \quad (3)$$

где  $V$  – скорость облучаемого материала, м/мин;  $h$  – толщина облучаемого материала, м;  $l$  – ширина облучаемого материала, м;  $\rho$  – плотность облучаемого материала кг/м<sup>3</sup>.

Скорость движения облучаемого материала в зоне облучения составляет:

$$V = \frac{P}{D \cdot \rho \cdot h \cdot l}, \quad (4)$$

$$h_{\text{опт}}=h \rho,$$

где  $h_{\text{опт}}$  – радиационная толщина облучаемого материала.

Используя соотношения 1-4, можно рассчитать основные радиационно-технологические параметры промышленного процесса модифици-

рования искусственных кож и пленочных материалов, выбрав необходимые ускорители электронов и оптимальные режимы их облучения. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Рассчитанные значения необходимой мощности ускорителя электронов для облучения искусственных кож  
*Table. The calculated values of the required power of electron accelerator for the irradiation of artificial leathers*

Скорость облучения материала, м/мин	Дозы облучения, кГр			
	5	10	15	20
Мощность, кВт				
5	20	38	62	83
10	41	79	123	161
15	62	123	180	240
20	83	161	240	320

При выборе ускорителя электронов для производства искусственных кож и модифицированных пленочных материалов необходимо руководствоваться следующим [2]:

- необходимой энергией электронов в зависимости от толщины облучаемого материала;
- необходимой производительностью установки в технологическом потоке при различных скоростях основного технологического оборудования;
- минимальной поглощенной дозой облучения, необходимой для данного полимерного покрытия с необходимыми физико-механическими свойствами;
- шириной развертывающего устройства ускорителя электронов;
- максимального использования энергии пучка ускоренных электронов.

В таблице приведены рассчитанные значения необходимой мощности ускорителя электронов для облучения искусственных кож шириной 140 см, толщиной 1 мм при плотности 1,0 г/м<sup>3</sup>.

На основе представленных в таблице данных можно выбрать ускорители электронов с необходимыми параметрами по энергии и мощности при различных скоростях промышленной линии, дозах облучения и толщины облучаемого материала.

При производстве искусственных кож на основе эластомеров и процессов модифицирования пленочных материалов толщиной до 2,0 мм целесообразно использовать ускорители электронов с энергией 1 – 2 Мэв, мощностью 40 – 80 кВт.

Схема производства радиационно-модифицированных искусственных кож и пленочных материалов приведена на рисунке.

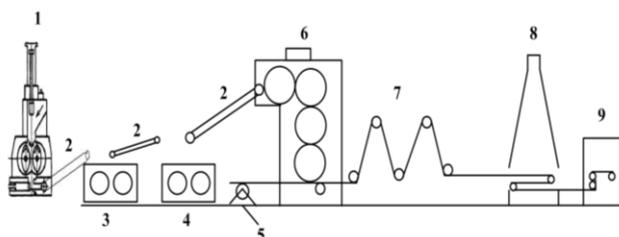


Рис. Технологическая схема процесса производства радиационно-модифицированных искусственных кож: 1 - смеситель, 2 - транспортеры, 3 - подготовительные вальцы, 4 - питательные вальцы, 5 - размоточное устройство, 6 - каландр, 7 - компенсатор, 8 - ускоритель электронов ЭЛВ-6, 9 - намоточное устройство

Fig. Technological scheme of production of radiation-modified artificial leathers: 1 - mixer, 2 - conveyor, 3 - preparatory rolls, 4 - feeding rolls, 5 - unwinding units, 6 - calender, 7 - compensator, 8 - electron accelerator ELV-6, 9 - coiler

Аналогичная радиационно-технологическая линия с использованием ускорителей электронов ЭЛВ-6 реализована в производстве эласто-

кож на ОАО «Кировский комбинат искусственных кож» и на ОАО «Уфимский завод резинотехнических изделий» для производства тентовых материалов на основе эластомеров.

Анализ технологической линии производства эластокож и резинотехнических изделий показывает, что ускорители электронов хорошо вписываются в существующий технологический процесс производства каландровым способом и не требуют дополнительного технологического оборудования.

В отличие от существующих технологических процессов, радиационно-химическая технология с использованием ускорителей электронов позволяет получать широкий ассортимент различных материалов. Оперативность и мобильность радиационной технологии обеспечивается легкостью изменения параметров облучения, скоростью транспортирования материалов в зоне облучения, также природой и количеством модификатора вводимых на стадии переработки полимерных композиций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.А., Месник М.О. // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С.116-118; Kolesnikov A.A., Mesnik M.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 116-118 (in Russian).
2. Колесников А.А., Месник М.О. // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С.101-102; Kolesnikov A.A., Mesnik M.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 101-102 (in Russian).

С.В. Натарева, Е.А. Дубкова, Т.Е. Никифорова, И.С. Харченко

## ИОНООБМЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ В АППАРАТЕ С СЕКЦИОНИРОВАННЫМ КИПЯЩИМ СЛОЕМ ИОНИТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: natoret@mail.ru

*Предложена конструкция аппарата с секционированным кипящим слоем ионита, на котором проведены исследования процесса ионообменной сорбции ионов меди из водных растворов. Установлено влияние количества секций в аппарате на степень очистки раствора.*

**Ключевые слова:** ионный обмен, аппарат с кипящим слоем

### ВВЕДЕНИЕ

Ионный обмен относится к одному из универсальных процессов химической технологии, который применяется для глубокой очистки растворов и сточных вод промышленных предприятий от ионов цветных и тяжелых металлов. Эффективность ионообменной очистки в значительной мере определяется аппаратурным оформлением процесса. Среди большого многообразия различного ионообменного оборудования выделим аппараты с кипящим слоем ионита, отличительной особенностью работы которых является интенсивное перемешивание частиц ионита и раствора, что способствует уменьшению внешнедиффузионного сопротивления и увеличению скорости обмена ионов между фазами. Вместе с тем, в аппаратах с кипящим слоем наблюдается значительная неравномерность степени насыщения ионита поглощаемым компонентом и высокое продольное перемешивание фаз. Существенное улучшение показателей работы аппарата с кипящим слоем может быть достигнуто путем секционирования слоя ионита. В соответствии с данными [1], удельная производительность по жидкой фазе однокамерных аппаратов непрерывного действия со сплошным кипящим слоем составляет  $1\text{--}5 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ . Для тарельчатых колонн этот показатель возрастает до  $10\text{--}20 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ . При этом уменьшаются загрузка ионита в аппарат и высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТС). На всех тарелках толщина кипящего слоя ионита не превышает  $4\text{--}8$  см. Однако в связи с наличием зоны разделения твердой и жидкой фаз, располагающейся над зоной кипения ионита, общая высота аппарата значительно возрастает. Увеличение рабочего объема аппарата не происходит в случае секционирования сплошного кипящего слоя вертикальными перегородками. При этом удельная металлоемкость таких аппаратов намного меньше,

чем колонных аппаратов кипящего слоя, секционированного по высоте тарелками. Создание и внедрение в процессы ионообменной технологии новых эффективных аппаратов кипящего слоя, обладающих высокой надежностью, простотой конструкции и малой металлоемкостью, является одной из актуальных задач.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе предложена конструкция многосекционного аппарата непрерывного действия с кипящим слоем, секционированным вертикальными перегородками (рис. 1), защищенная патентом на полезную модель [2]. Данный аппарат содержит четыре секции. Исходный раствор непрерывно подается в каждую секцию аппарата, проходит снизу вверх через распределительную решетку 2 и кипящий слой ионита, где очищается от ионов металла. Очищенный раствор удаляется из аппарата через патрубок 13. Отрегенерированный ионит поступает в первую секцию аппарата, а затем через переточную трубку 8 переходит во вторую секцию. Перемещению ионита из секции в секцию способствует поток раствора, поступающий из инжектирующей трубки 10. Вместе с ионитом, при переходе его из одной секции в другую, поступает небольшое количество раствора по инжектирующей трубке 10 и по переточной трубке 8. Аналогичным образом ионит поступает в третью и четвертую секции. Отработанный ионит удаляется из последней четвертой секции аппарата через штуцер 12.

Четырехсекционный аппарат с кипящим слоем 1 входил в состав лабораторной ионообменной установки (рис. 2), в которой проводили исследование процессов ионообменной сорбции ионов меди катионитом Lewatit S-100 и регенерации отработанного катионита раствором соляной кислоты. Регенерация катионита осуществлялась в тарельчатой противоточной колонне 2 с плотным

движущимся слоем сорбента. Отмывку катионита от остатков соляной кислоты проводили дистиллированной водой, которая в качестве рабочего агента подавалась в сопло водоструйного насоса 9. Во всасывающий патрубок водоструйного насоса поступал отрегенированный катионит из регенерационной колонны. Смесь воды и катионита поднималась вверх по трубе в емкость 10, откуда катионит дозатором 3 подавался в аппарат с кипящим слоем 1.

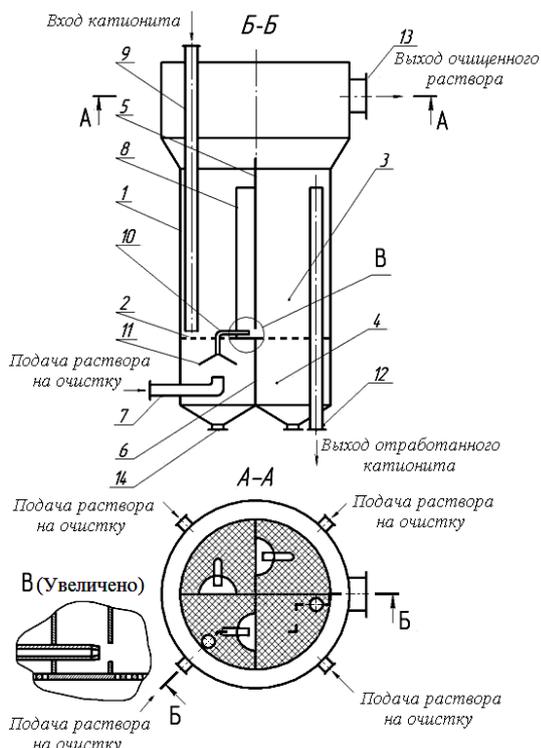
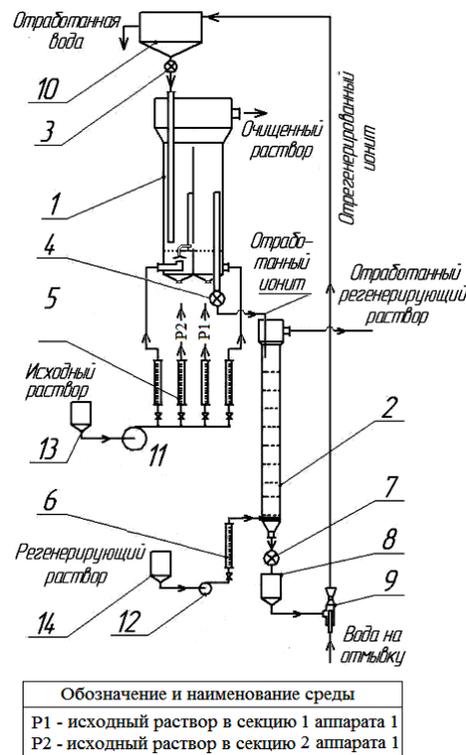


Рис. 1. Схема аппарата: 1 – корпус; 2 – распределительная решетка; 3 – камера для кипящего дисперсного материала; 4 – камера для равномерного распределения очищаемого раствора; 5, 6 – вертикальные перегородки; 7 – патрубок для ввода исходного раствора в аппарат; 8 – переточная трубка; 9 – патрубок для ввода ионита в аппарат; 10 – инжектирующая трубка; 11 – конический зонг; 12 – штуцер для вывода отработанного ионита из аппарата; 13 – патрубок для удаления очищенного раствора; 14 – штуцер для опорожнения аппарата  
 Fig. 2. The device scheme: 1 - body; 2 - distribution equipment; 3 - the camera for a boiling disperse material; 4 - the camera for uniform distribution of a cleared solution; 5, 6 - vertical partitions; 7 - a branch pipe for the input of an initial solution in a device; 8 - overflow pipe; 9 - branch pipe for the input of ionite in a device; 10 - injection tube; 11 - conic umbrella; 12 - flow-off fitting for used ionite output; 13 - branch pipe for removal of the purified solution; 14 - the union for unloading the device

Выбор катионита Lewatit S-100 был обусловлен его хорошими сорбционными и кинетическими свойствами при извлечении из водных растворов ионов двухвалентных металлов [3]. В соответствии с работой [4] процесс ионного обмена эффективно протекает в кипящем слое при условии, если высота кипящего слоя превышает вы-

соту неподвижного слоя в 1.5 – 2.2 раза. В работе [5] указано, что концентрация регенирующего раствора приблизительно должна быть равна концентрации десорбируемого иона в слое ионита.



Обозначение и наименование среды	
P1	исходный раствор в секцию 1 аппарата 1
P2	исходный раствор в секцию 2 аппарата 1

Рис. 2. Схема адсорбционно-регенерационной установки: 1 – аппарат с кипящим слоем; 2 – регенерационная колонна; 3,4,7 – дозатор; 5, 6 – ротаметр; 8, 10, 13, 14 – емкость; 9 – струйный насос; 11, 12 – насос

Fig. 2. The scheme of adsorption-regeneration device: 1 - device with a fluid-bed layer; 2 - regeneration column; 3,4,7 - batcher; 5, 6 - flowrator; 8, 10, 13, 14 - container; 9 - the jet pump; 11, 12 - pump

С учетом данных рекомендаций были приняты режимные параметры работы ионообменной установки. С целью определения влияния количества секций в аппарате на степень очистки раствора в опытах использовали аппараты с кипящим слоем с одной, двумя и тремя секциями. Во всех опытах использовали аппараты диаметром  $D_a$  0.08 м и высотой кипящего слоя  $H_{kc}$  0.08 м. С увеличением количества секций в аппарате общий рабочий объем аппарата уменьшался незначительно, поскольку перегородки в аппарате были изготовлены из тонкого листового материала, а переточные трубки имели небольшой диаметр. Объемный расход очищаемого раствора  $Q_p$  поддерживался равным  $2.26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ , обеспечивая порозность кипящего слоя  $\epsilon_{kc}$  0.62. При проведении исследований изменялись концентрация исходного раствора сульфата меди  $C_{вх}$  в интервале от 0.0093 до 0.1014 кг-экв/м<sup>3</sup> и объемный расход катионита  $Q_m$  от  $1.52 \cdot 10^{-7}$  до  $9.77 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ . Регенерационные ко-

Ионообменная очистка раствора от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в аппаратах с кипящим слоемTable. The ion-exchange solution purification from  $\text{Cu}^{2+}$  ions in devices with a fluid-bed layer

$C_{\text{вх}}$ , кг-экв/м <sup>3</sup>	Распределение $C_{\text{вых},i}$ (кг-экв/м <sup>3</sup> ) по секциям			
	1	2	3	4
0.0093	0.0036	–	–	–
	0.0019	0.0045	–	–
	0.0013	0.0025	0.0049	–
	0.0010	0.0018	0.0032	0.0052
0.0311	0.0137	–	–	–
	0.0076	0.0174	–	–
	0.0051	0.0101	0.0202	–
	0.0043	0.0076	0.0121	0.0209
0.0603	0.0274	–	–	–
	0.0146	0.0360	–	–
	0.0103	0.0221	0.0399	–
	0.0076	0.0147	0.0270	0.0433
0.1014	0.0505	–	–	–
	0.0256	0.0688	–	–
	0.0195	0.0415	0.0741	–
	0.0136	0.0303	0.0501	0.0828

лонны имели диаметр  $D_a$  0.04 и 0.06 м. По высоте колонн были установлены на расстоянии 0.03 м провальные тарелки. В зависимости от расхода катионита, высота слоя  $H_{\text{рег}}$  в регенерационных колоннах составляла 0.8–1.2 м. В качестве регенерирующего агента использовали раствор соляной кислоты концентрацией  $C_{\text{рег}}$  1.5 кг-экв/м<sup>3</sup>, объемный расход  $Q_{\text{рег}}$  которой изменялся от  $6.09 \cdot 10^{-7}$  до  $7.07 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с.

В работе были использованы реактивы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  квалификации «х.ч.». Подготовку катионита Lewatit S-100 проводили по методике [6]. Для определения в растворе ионов меди использовали йодометрический метод. Титрование проводили раствором тиосульфата при добавлении в анализируемый раствор роданистой йодистой смеси и раствора серной кислоты. Содержание ионов водорода устанавливали титрованием раствора перекристаллизованной буры исследуемым раствором в присутствии индикатора метилового оранжевого [7].

Перед началом опыта в адсорбционный аппарат помещали катионит в Н-форме, а в регенерационную колонну катионит в Су-форме. После установления стационарного режима работы ионообменной установки проводили отбор проб очищенного раствора из каждой секции и на выходе из сорбционного аппарата. Из регенерационной колонны отбор раствора на анализ проводили через специальные отверстия, расположенные по высоте аппарата.

Степень очистки раствора в сорбционном аппарате определяли по уравнению:

$$\eta = 1 - C_{\text{вых}}/C_{\text{вх}},$$

где  $C_{\text{вых}}$  – концентрация раствора на выходе из аппарата с кипящим слоем катионита.

Порозность кипящего слоя рассчитывали по уравнению:

$$\varepsilon_{\text{кс}} = [H_{\text{кс}} - H_{\text{нс}}(1 - \varepsilon_{\text{нс}})]/H_{\text{кс}},$$

где  $H_{\text{нс}}$ ,  $\varepsilon_{\text{нс}}$  – высота и порозность неподвижного слоя соответственно.

Удельный расход регенерирующего раствора находили по уравнению:

$$\lambda = Q_{\text{рег}} C_{\text{рег}} / (Q_m C_{\text{т.рег.вх}}),$$

где  $C_{\text{т.рег.вх}}$  – содержание десорбированного иона в катионите на входе в регенерационную колонну, которое равно значению ионообменной адсорбции на выходе из сорбционных аппаратов с кипящим слоем ионита.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований ионного обмена  $\text{RN}^+ - \text{Cu}^{2+}$  в одно-, двух-, трех- и четырехсекционных аппаратах с кипящим слоем сведены в таблицу.

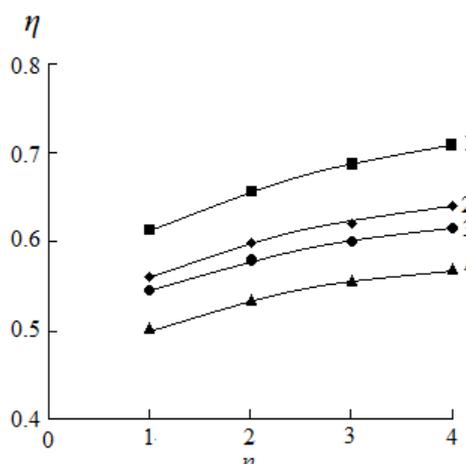


Рис. 3. Зависимости степени очистки раствора от количества секций в аппарате: 1 –  $C_{\text{вх}} = 0.0093$  кг-экв/м<sup>3</sup>,  $Q_T = 1.52 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с; 2 –  $C_{\text{вх}} = 0.0311$  кг-экв/м<sup>3</sup>,  $Q_T = 4.45 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с; 3 –  $C_{\text{вх}} = 0.0603$  кг-экв/м<sup>3</sup>,  $Q_T = 6.7 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с; 4 –  $C_{\text{вх}} = 0.1014$  кг-экв/м<sup>3</sup>,  $Q_T = 9.77 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с

Fig. 3. The dependences of purification degree of a solution on sections quantity of the device: 1 –  $C_{\text{inp}} = 0.0093$  kg-eqv/m<sup>3</sup>,  $Q_T = 1.52 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s; 2 –  $C_{\text{inp}} = 0.0311$  kg-eqv/m<sup>3</sup>,  $Q_T = 4.45 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s; 3 –  $C_{\text{inp}} = 0.0603$  kg-eqv/m<sup>3</sup>,  $Q_T = 6.7 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s; 4 –  $C_{\text{inp}} = 0.1014$  kg-eqv/m<sup>3</sup>,  $Q_T = 9.77 \cdot 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s

Найденные значения концентраций ионов меди в растворе на выходе из секций  $C_{\text{вых},i}$  аппаратов с кипящим слоем показывают, что наибольшее извлечение меди из раствора наблюдается в первых по ходу движения катионита секциях аппарата, поскольку в них исходный раствор контактирует с отрегенированным катионитом. В последующих секциях очистка раствора постепенно уменьшается. Однако, как видно из рис. 3, с

увеличением количества секций возрастает общая степень очистки раствора. Например, в четырехсекционных аппаратах раствор очищается на 10–13 % лучше, чем в односекционных аппаратах. Повышение степени очистки раствора связано с увеличением степени использования обменной емкости ионита. Поскольку время пребывания отдельных частиц ионита с увеличением количества секций приближается к среднему времени пребывания ионита в аппарате в целом, то ионит на выходе из многосекционного аппарата имеет более однородную степень обработки, чем ионит на выходе из аппарата со сплошным кипящим слоем. Из взаимного расположения кривых, приведенных на рис. 3, видно, что увеличение концентрации исходного раствора, подаваемого на очистку, практически не влияет на характер зависимости степени очистки раствора от количества секций в аппарате. Следовательно, можно предположить, что обмен ионов между фазами протекает по одинаковому механизму.

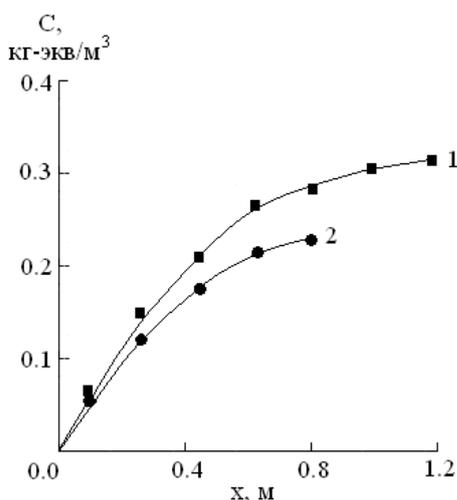


Рис. 4. Зависимости изменения концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в жидкой фазе по высоте регенерационной колонны: 1 –  $Q_p = 3.9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_r = 9.77 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $D_a = 0.06 \text{ м}$ ; 2 –  $Q_p = 6.09 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_r = 1.52 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $D_a = 0.04 \text{ м}$

Fig. 4. The dependences of concentration change in  $\text{Cu}^{2+}$  ions in a liquid phase on reclaiming column height: 1 –  $Q_p = 3.9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_r = 9.77 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $D_a = 0.06 \text{ м}$ ; 2 –  $Q_p = 6.09 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $Q_r = 1.52 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $D_a = 0.04 \text{ м}$

На рис. 4 проведены результаты исследования процесса регенерации катионита Lewatit S–100 от ионов меди раствором соляной кислоты в регенерационных колоннах непрерывного действия. Анализ приведенных зависимостей изменения концентрации меди в регенерирующем растворе по высоте аппарата показывает, что катионит практически полностью восстанавливает свою

обменную емкость. Высокая степень регенерации катионита достигалась вследствие применения большого избытка кислоты. Удельный расход регенерирующего раствора  $\lambda$  составлял в среднем 5.7 экв/экв. Выбранный режим работы регенерационных колонн позволял проводить очистку раствора от ионов меди в аппаратах кипящего слоя в одинаковых условиях. Однако на практике катионит целесообразно регенерировать не более чем на 80 – 85 %, поскольку скорость процесса на последних стадиях значительно замедляется. Это позволит уменьшить примерно в 1.5 раза высоту регенерационной колонны.

Таким образом, разработана новая конструкция ионообменного аппарата непрерывного действия с кипящим слоем ионита, секционированным вертикальными перегородками, позволяющая повысить степень очистки раствора на 10 – 13 % и получить на выходе из аппарата ионит с более равномерным содержанием сорбируемого вещества по сравнению с однокамерным аппаратом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иониты в химической технологии. / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия. 1982. 416 с.; Ionites in chemical technology. / Ed. B.P. Nikolskiy, P.G. Romankov L.: Khimia. 1982. 416 p. (in Russian).
2. Натареев С.В., Кочетков А.Е., Никифорова Т.Е., Венкин Е.Н., Натареев О.С. Патент РФ на полезную модель № 88579. 2009; Natareev S.V., Kochetkov A.E., Hifikorova T.E., Venkin E.N., Natareev O.S. RF Patent on useful model. N 88579. 2009. (in Russian).
3. Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Кочетков А.Е. // Изв. вузов. Химия хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 30-33; Natareev S.V., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Kochetkov A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tecknol. 2010. V. 53. N 8. P. 30-33 (in Russian).
4. Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. Л.: Химия. 1990. 240 с.; Volzhinsky A.I. Konstantinov V.A. Regeneration of ionites. Theory of process and calculation of devices. L.: Khimia. 1990. 240 p. (in Russian).
5. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с. Ashirov A. Ion exchange purification of wastewater, solutions and gases. L.: Khimia. 1983. 295 p. (in Russian).
6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208с.; Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Methods of ionites studies. M.: Khimiya. 1976. 208 p. (in Russian).
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк. 1989. 320 с.; Vasil'ev V.P. Analytical chemistry. Part. I. Gravimetric and titration analysis. M.: Vyssh. shkola. 1989. 320 p. (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств, кафера технологии пищевых продуктов и биотехнологии

В.В. Костарев, В.Е. Мизонов, В.А. Зайцев, Н.Р. Лезнова

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ В РУЛОНЕ ПРИ НАМОТКЕ ТКАНИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Ивановский государственный энергетический университет)  
e-mail: mizonov46@mail.ru

*Предложена ячеечная математическая модель эволюции распределения содержания влаги в рулоне при намотке на него влажной ткани. Модель учитывает изменение радиуса рулона в процессе намотки и выход влаги через его периферию. Рассмотрены два варианта процесса: с постоянной угловой скоростью рулона и с постоянной скоростью ткани. Приведены примеры расчета эволюции распределения содержания влаги.*

**Ключевые слова:** конвективная влагопроводность, вращающийся рулон, ячеечная модель, вектор состояния, переходная матрица, распределение содержания влаги

Ранее в работе [1] нами была предложена математическая модель для описания распределения содержания влаги в процессе укладки слоев влажной ткани на горизонтальную поверхность, когда каждый новый слой приносит влагу, которая распространяется по закону конвективной диффузии в среде уже имеющихся слоев, а конвективная составляющая переноса обусловлена постоянной силой тяжести. Ниже это решение обобщается на случай наматывания влажной ткани в рулон, когда конвективная составляющая переноса обусловлена уже переменной по радиусу центробежной силой инерции, а объем ячеек моделирующей цепи также меняется по радиусу. Несмотря на то, что имеются другие достаточно эффективные подходы для численного моделирования процессов переноса (например, [2]), предлагаемая модель по-прежнему строится на ячеечном подходе, который хорошо зарекомендовал себя при описании распределения влаги в пористом цилиндре постоянного радиуса [3].

Расчетная схема процесса показана на рис.1. Материал наматывается слоями на бобину радиусом  $R_2$ , а полный радиус рулона после окончания намотки равен  $R_1$ . Считается, что конвективный влагоперенос полностью определяется действием центробежной силы инерции, а влияние силы тяжести пренебрежимо мало по сравнению с ней. Последнее позволяет свести задачу к осесимметричной и рассматривать процесс в угловом секторе с углом  $\Delta\varphi$  при вершине. Полная ожидаемая толщина рулона разбита на  $m$  ячеек идеального перемешивания  $\Delta r = (R_1 - R_2)/m$  со средними радиусами  $r_j = R_2 + j\Delta r/2$ . Состояние процесса фиксируется через малые промежутки времени  $\Delta t$ , то есть в дискретные моменты времени  $t_k = (k-1)\Delta t$ , где номер состояния  $k$  может рассматриваться как

целочисленный аналог текущего времени. По мере протекания процесса в секторе в общем случае через разные промежутки времени появляется очередной слой наматываемого влажного материала, который обменивается влагой с предыдущими слоями и из которого возможен выход влаги в окружающую среду.

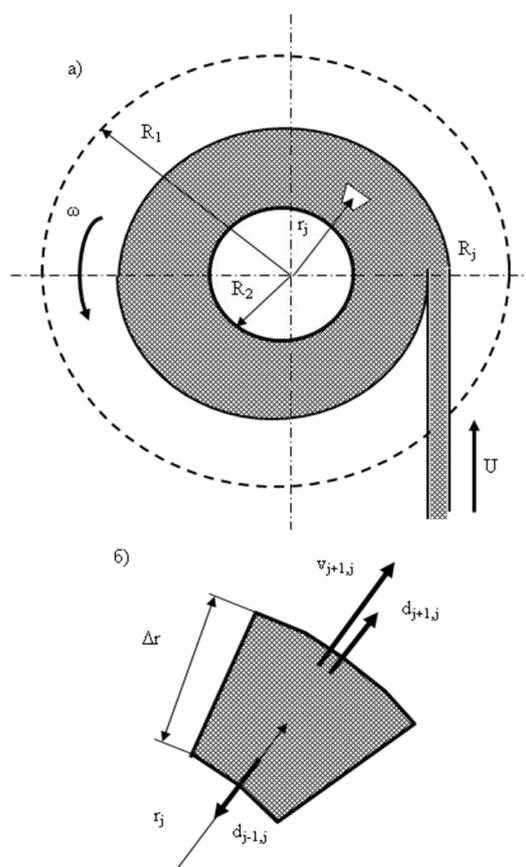


Рис. 1. Расчетная схема процесса (а) и структура элементарной ячейки (б)

Fig. 1. Design model of the process (a) and the structure of elementary cell (b)

Распределение содержания влаги по всем  $m$  ячейкам в  $k$ -ом состоянии представлено вектором-столбцом  $\mathbf{M}^k = \{M_j^k\}$ , имеющим размер  $m \times 1$ , в котором ненулевыми являются только те элементы, которые соответствуют наличному числу слоев. Поскольку объем ячеек в секторе переменен по радиусу, то концентрация влаги не пропорциональна ее массе в ячейке, а рассчитывается по формуле  $C_j^k = M_j^k / F_j$ , где  $F_j = r_j \Delta r$  – площадь сечения ячейки при единичном угле при вершине сектора. Эта операция может быть записана в векторном виде  $\mathbf{C}^k = \mathbf{M}^k / \mathbf{F}$ , где  $/$  – символ поэлементного деления векторов.

Пусть слои материала появляются через  $K_j$  временных переходов. В начальный момент времени первая ячейка заполняется первым слоем материала и в течение первых  $K_1$  переходов возможен только выход влаги в окружающую среду. В момент времени  $K_1 + 1$  вторая ячейка заполняется следующим слоем, и начинается влагообмен между ячейками, подчиненный закономерностям конвективной диффузии, сопровождающийся выходом влаги из второй ячейки наружу. В момент времени  $K_2 + 1$  появляется третий слой и так далее.

Эволюция распределения содержания влаги по ячейкам описывается рекуррентным матричным равенством

$$\mathbf{M}^{k+1} = \mathbf{P}(k, \mathbf{S}^k) (\mathbf{S}^k + \mathbf{S}_{in}^k - \mathbf{S}_{out}^k), \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_{in}^k$  – вектор поступления влаги в цепь ячеек, вносимой с вновь появляющимися слоями,  $\mathbf{S}_{out}^k$  – вектор удаления влаги из периферийного слоя в окружающую среду,  $\mathbf{P}$  – матрица конвективной теплопроводности, зависящая как от номера временного перехода, так и от текущего распределения влаги по ячейкам (нелинейная модель).

Матрица  $\mathbf{P}$  является трехдиагональной матрицей размером  $m \times m$ , элементы которой определяются по формулам [1,3]

$$P_{j+1,j}^k = \left( D \frac{\Delta t}{\Delta r^2} + W_j^k \frac{\Delta t}{\Delta r} \left( 1 - \frac{C_{j+1}^k}{C_{max}} \right) \right) \left( 1 + \frac{\Delta r}{2r_j} \right) e_{jk} \quad (2)$$

$$P_{j,j+1} = D \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left( 1 - \frac{\Delta r}{2r_j} \right), \quad (3)$$

$$P_{j,j}^k = 1 - P_{j+1,j}^k - P_{j-1,j}, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент теплопроводности,  $W_j^k$  – скорость конвективного переноса влаги,  $e_{jk}$  – элементы матрицы  $\mathbf{e}$ , «включающей» новые ячейки слоев по мере их появления.

Будем считать, что скорость конвективного переноса влаги прямо пропорциональна ускорению центробежной силы инерции на данном радиусе, поскольку именно она вызывает перепад давления, обуславливающего этот перенос. Тогда

$$W_j^k = \beta (\omega^k)^2 r_j, \quad (5)$$

где  $\omega^k$  – угловая скорость вращения рулона,  $\beta$  – экспериментально определяемый коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств материала и жидкости.

Если в процессе намотки поддерживается постоянная угловая скорость вращения рулона ( $\omega^k = \omega = \text{const}$ ), то каждый слой пребывает на периферии рулона одинаковое время, а соответствующее ему число переходов равно

$$K = \text{int} \left( \frac{2\pi}{\omega \Delta t} \right), \quad (6)$$

где  $\text{int}$  – символ целой части дробного числа. При этом линейная скорость материала линейно возрастает с радиусом.

Если же, напротив, постоянной поддерживается линейная скорость поступающего материала, то угловая скорость должна убывать с течением времени, так как радиус рулона возрастает. Тогда

$$W_j^k = \beta \frac{U^2}{r_z(k)^2} r_j, j \leq z, \quad (7)$$

где  $r_z$  – зависящий от времени (номера временного перехода) текущий радиус намотки,  $U$  – постоянная скорость движения наматываемого материала. При этом число переходов, после которых появляется очередной слой, рассчитывается по формуле

$$K_j = \text{int} \left( \frac{2\pi r_j}{U \Delta t} \right) \quad (8)$$

и представляет собой линейно возрастающую последовательность.

Структура матрицы  $\mathbf{e}$ , входящей в равенство (2), может быть прокомментирована на примере следующей формулы, записанной для четырех слоев:

$$\mathbf{e} = \begin{array}{c} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline K_1 & K_2 & K_3 & \\ \hline \end{array} \\ \left[ \begin{array}{cccc|cccc|cccc|c} (0 & 0) & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & (0 & 0 & 0) & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (0 & 0 & 0 & 0) & 1 & 1 \\ \hline \end{array} \right] \end{array}$$

В течение  $K_1$  первых переходов нули записываются в формуле (2) переходу влаги из первой ячейки во вторую, поскольку второй еще нет. После этого появляется вторая ячейка (второй слой материала), и в нее единицами открывается переход из первой. После  $K_2$  вторых переходов открывается третья появившаяся ячейка и так далее.

Структура вектора источников влаги подробно описана в работе [1]. При появлении очередной ячейки с ней одновременно вносится масса влаги  $C_0 r_z \Delta r$ , которая затем эволюционирует внутри сектора. Выход влаги в окружающую среду происходит в течение всего пребывания крайней ячейки на периферии рулона. Для его количественного описания примем простейшую гипотезу

о том, что скорость выхода влаги через периферию крайней ячейки пропорциональна скорости конвективного влагопереноса в материале под действием локальной центробежной силы инерции. В этом случае в течение одного временного перехода из нее выйдет масса влаги, определяемая формулой

$$\Delta M_z^k = \alpha M_z^k \frac{\Delta t}{\Delta r} \left( 1 + \frac{\Delta r}{2r_z} \right) \Delta t, \quad (9)$$

где  $\alpha$  – упомянутый выше эмпирический коэффициент пропорциональности.

После завершения намотки ( $z=m$ ), если вращение рулона продолжается, в нем происходит дальнейшее перераспределение влаги и ее выход через уже постоянную наружную поверхность рулона, причем при принятой гипотезе (9) и достаточно большом времени вращения из рулона может быть удалена вся свободная влага.

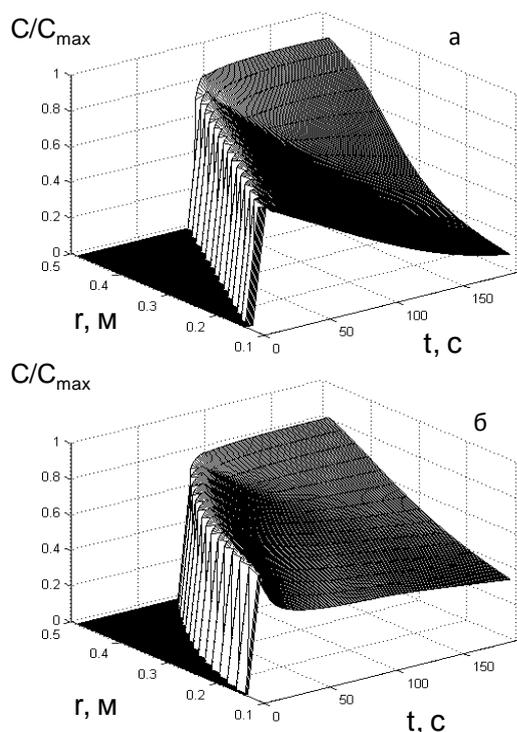


Рис. 2. Эволюция распределения содержания влаги при режиме намотки  $\omega=\text{const}$  (а) и  $U=\text{const}$  (б)  
Fig. 2. Evolution of moisture content distribution at spooling regime  $\omega=\text{const}$  (a) and  $U=\text{const}$  (б)

На рис. 2 показан пример эволюции распределения содержания влаги в материале, состоящем из 15 слоев при  $R_1=0,5\text{ м}$  и  $R_2=0,1\text{ м}$ . Относительное содержание влаги в исходном материале (по отношению к максимально возможному) принято равным 0,7. Приведены результаты расчетов для двух вариантов намотки: с постоянной угловой скоростью  $1\text{ с}^{-1}$  (а) и с постоянной

скоростью движения материала  $0,3\text{ м/с}$  (б). Эти параметры подобраны таким образом, чтобы полное время намотки рулона было одинаковым (94 с). Считается, что после окончания намотки рулон продолжает вращаться с такой же угловой скоростью, как при ее завершении. Кинетика процесса при  $\omega=\text{const}$  отличается от таковой при  $U=\text{const}$ . В первом случае центробежная сила инерции линейно возрастает с радиусом, влага быстрее движется к периферии, освобождая место для влаги, поступающей из более близких к оси вращения ячеек. Во втором случае угловая скорость должна уменьшаться по мере намотки материала (в рассматриваемом примере от  $2,65\text{ с}^{-1}$  в начале намотки до  $0,67\text{ с}^{-1}$  в ее конце), что приводит к более медленному конвективному переносу влаги при больших радиусах, то есть более равномерному распределению влаги по радиусу рулона.

На рис. 3 показана кинетика накопления влаги в рулоне (текущая масса влаги, отнесенная к массе влаги в полностью заполненном ей целом рулоне). Несмотря на то, что при режиме  $\omega=\text{const}$  влага накапливается медленнее, ее полное количество после завершения намотки практически одинаково по сравнению с режимом  $U=\text{const}$ , при котором после окончания намотки влага удаляется медленнее. Здесь, однако, необходимо отметить, что при режиме  $\omega=\text{const}$  линейная скорость наматываемого материала от начала до конца процесса возрастает в 4,3 раза, что вряд ли может быть согласовано с предыдущими технологическими операциями.

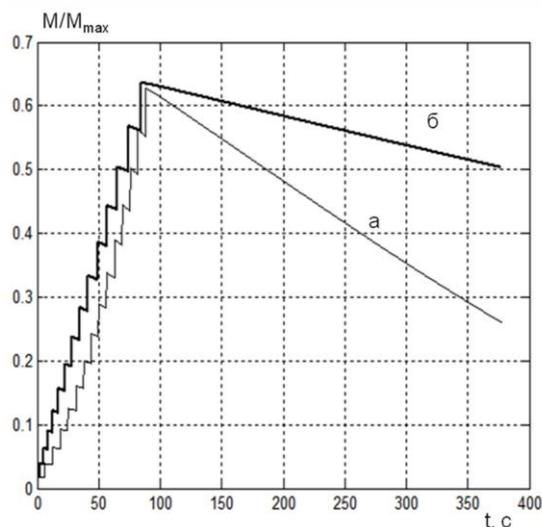


Рис. 3. Кинетика полного набора влаги при различных режимах намотки  $\omega=\text{const}$  (а) и  $U=\text{const}$  (б)  
Fig. 3. Kinetics of geotextile roll filling with moisture at different spooling regime  $\omega=\text{const}$  (a) and  $U=\text{const}$  (б)

Таким образом, предложенная модель позволяет оценивать влажностное состояние рулона,

как в процессе его намотки, так и после ее завершения и выбирать режимы намотки, благоприятные для предыдущих и последующих технологических операций.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-97528 p\_центр\_a.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мизонов В.Е., Костарев В.В., Зайцев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 120-122; Mizonov V.E., Kostarev V.V., Zaistev V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 120-122 (in Russian).
2. Бобков С.П., Войтко Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 126-128; Bobkov S.P., Vojtko Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 126-128 (in Russian).
3. Болотов И.А., Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Жуков П.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 97-99; Bolotov I.A., Mizonov V.E., Zaitsev V.A., Zhukov P.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 97-99 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

УДК 004.896

**В.Ю. Волынский, Я.С. Стороженко**

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ ПОЛОТЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СУШИЛЬНО-ШИРИЛЬНОЙ МАШИНЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: vvolyn@mail.ru, Yakov.Storozhenko@gea.com

*В статье предложен новый подход, основанный на теории нечетких нейронных сетей для моделирования процесса сушки полотенных материалов, на примере хлопчатобумажных тканей. Разработана гибридная сеть, позволяющая определять конечную влажность материала на выходе из сушильно-ширильной машины.*

**Ключевые слова:** сушка, моделирование, хлопчатобумажная ткань, нейронная сеть

### ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование процесса сушки полотенных материалов в промышленных аппаратах связано со значительными трудностями. Это обусловлено наличием большого числа параметров (более 30-ти), которые оказывают влияние на кинетику процесса сушки и конечные параметры готового продукта. К таким параметрам чаще всего относят начальную влажность, температуру и теплофизические свойства обрабатываемых материалов; температуру и влажность теплоносителя, а также скорость и направление его движения по отношению к материалу; параметры окружающей среды и др. Несмотря на накопленный опыт по исследованию тепло- и массопередачи для большого числа хлопчатобумажных материалов, в настоящее время построение точных математических моделей процесса термо-

обработки в сушильных машинах без дополнительных, иногда значительных, упрощений затруднено. Это приводит к выхолащиванию физического смысла решаемой задачи и, в конечном итоге, к недостаточной точности разрабатываемых моделей.

### ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА

В настоящее время для решения задач прогнозирования конечных теплофизических параметров материалов, подвергающихся тепловой обработке в сушильных машинах различного типа, хорошо зарекомендовал себя математический аппарат [1-4], основанный на теории нейронных сетей, который не требует практически никаких ограничений на схематизацию процесса. Данный подход эффективно используется для управления сложными нелинейными объектами, аппроксима-

ции функций при решении многочисленных инженерных и научных задач моделирования, при решении оптимизационных задач и др. В тоже время важным недостатком нейронных сетей является представление знаний о проблемной области в специальном виде, которое может существенно отличаться от возможной содержательной интерпретации существующих взаимосвязей и отношений.

Наряду с теорией нейронных сетей в настоящее время достаточно эффективно применяется и теория нечетких множеств для построения нечетких моделей, особенно, когда в исследуемом процессе присутствует неопределенность [5-7]. В области управления технологическими процессами в некоторых случаях нечеткое моделирование позволяет получать более адекватные результаты по сравнению с результатами, которые основываются на использовании традиционных аналитических моделей и алгоритмов управления. Основа любой нечеткой модели – это база правил нечетких продукций, которая занимает центральное место в процедурах нечеткого вывода. В то же время существуют целые классы прикладных задач, в которых выявление и построение правил нечетких продукций невозможно или связано с серьезными трудозатратами и трудностями концептуального характера. Особенно это проявляется в тех задачах, тепломассообменные задачи не составляют исключения, где значение конечного параметра материала зависит от десятков других параметров процесса.

В связи с этим, предлагается использовать нечеткие нейронные сети или еще их называют гибридные сети [5]. Гибридные сети призваны объединить в себе достоинства нейронных сетей и систем нечеткого вывода, т.е. они позволяют разрабатывать и представлять модели систем в форме правил нечетких продукций, которые обладают наглядностью и простотой содержательной интерпретации. С другой стороны, для построения правил нечетких продукций используются методы нейронных сетей, что является более удобным и менее трудоемким процессом.

#### СБОР И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

В работе в качестве объекта исследования был выбран процесс сушки хлопчатобумажных тканей в сушильно-ширильной машине «Текстима». Термообработка полотенных материалов в промышленных сушильно-ширильных машинах отличается достаточно высокой интенсивностью удаления влаги. В то же время значительное изменение теплофизических свойств обрабатываемых материалов (удельный вес, влаго- и теплопроводность, теплоемкость, влажность и т.п.),

сложность механизма взаимосвязанного внутреннего и внешнего тепло- и массообмена, особенность подвода теплоносителя в конечном итоге затрудняет настройку рациональных режимов эксплуатации под каждый вид обрабатываемой ткани. Ситуацию усугубляет еще и тот факт, что рассматриваемый процесс осуществляется в две стадии. На первой стадии осуществляется контактная сушка ткани при проходе по двум стойкам барабанов, расположенных в начале сушилки, в результате чего удаляется, в основном, механически связанная влага. На второй стадии процесса осуществляется конвективная сушка (5 секций) путем подвода горячего воздуха через сопловые короба к обрабатываемому материалу. В условиях реального производства выявлено, что для настройки рациональных параметров (скорость движения ткани, температура теплоносителя по секциям аппарата и т.п.) ведения процесса в сушильно-ширильной машине «Текстима», при смене типа ткани, аппарату требуется значительное время и ресурсы, что в итоге негативно отражается на качестве и конечной стоимости готовой продукции [2].

Основная идея, положенная в основу модели гибридных сетей, заключается в том, чтобы использовать существующую выборку данных для определения параметров функций принадлежности, которые лучше всего соответствуют некоторой системе нечеткого вывода. При этом для нахождения параметров функций принадлежности используются известные процедуры обучения нейронных сетей.

Для получения значительной выборки данных об изменении конечной влажности хлопчатобумажных тканей при различных режимах их обработки были проведены многочисленные экспериментальные исследования по работе сушильно-ширильной машины «Текстима» на одном из ведущих отделочных предприятий г.Иванова. Это позволило собрать достаточно большой массив экспериментальных данных по 5 наиболее востребованным артикулам хлопчатобумажной ткани за несколько недель работы предприятия, при различных режимах работы аппарата. По результатам статистической обработки полученных данных были выделены 8 наиболее значимых параметров, которые и определили 14 входных переменных: давление пара в барабане и сушилке, скорость движения материала, температура подаваемого горячего воздуха (отдельно для каждой из 4-х секций), температура и влажность исходного сырья, температура материала на входе в сушильную машину и на выходе из каждой секции сушильной машины.

Сбор данных по температуре осуществ-

лялся с помощью тепловизора. В результате был получен ряд тепловых поверхностей, которые были обработаны с помощью пакета программного обеспечения «Testo IIRSoft».

В качестве выходных переменных (прогнозируемые параметры) гибридной сети определены – влажность материала на выходе из сушильной машины (3 точки замера: один посередине и по краям полотна ткани). Выбор трех контрольных точек не случаен, т.к. в условиях реального производства было выявлено, что полотно ткани по ширине высушивается неравномерно. По краям ткань имеет влажность в два раза выше, чем в середине.

Ввиду того, что полученные экспериментальные данные имеют разную размерность, была проведена их нормировка. С учетом отклонения значений измеренных параметров от их средней величины, запас по максимальной величине составил 20%.

#### РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ СЕТИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СУШКИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

В качестве среды разработки был выбран пакет ANFIS editor системы MATLAB.

Как наиболее точный был выбран алгоритм субтрактивной кластеризации (горной кластеризации). Особенностью метода является отсутствие необходимости задания количества кластеров до начала работы алгоритма. Согласно метода, объекты рассматриваются как потенциальные центры кластеров. Для каждого объекта рассчитывается значение так называемого потенциала, характеризующего плотность расположения других объектов в его окрестности. В случае, когда объект задан двумя признаками, графическое изображение распределения потенциала будет представлять собой поверхность, напоминающую горный рельеф. Отсюда и название - горный метод.

Общая архитектура нечеткой нейронной сети, полученной методом субтрактивной кластеризации, для расчета влажности ткани на выходе из сушильно-ширильной машины представлена на рис. 1, где input – 14 входных переменных; inputmf – функции принадлежности для входных переменных; rule – нечеткие правила для модели (использовался оператор «and»); outputmf – функции принадлежности для выходной переменной; output – выходная переменная.

Так как горный алгоритм синтезирует базу правил, то в итоге получилось только 15 нечетких правил (rule), связывающие входные и выходные функции принадлежности модели. В результате применения алгоритма субтрактивной кластеризации были получены гауссовы функции принад-

лежности для входных и выходной переменных.

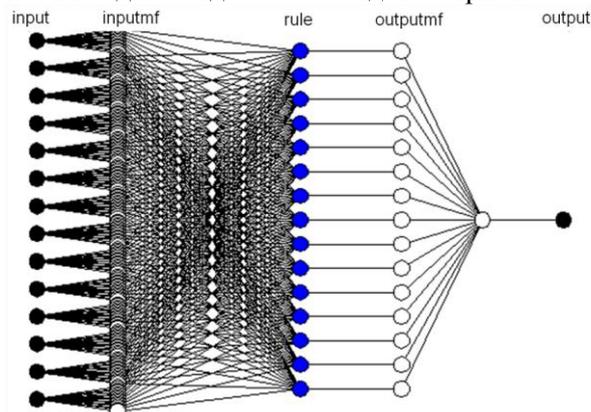


Рис. 1. Архитектура нечеткой нейронной сети  
Fig. 1. Fuzzy neural network architecture

Качество процесса обучения гибридной сети иллюстрируется графиками изменения значения ошибки обучения (Error) от пройденных эпох (Epochs) обучения (рис. 2а) и сравнения рассчитанных по модели (обозначение «звездочка») и экспериментальных (обозначение «точка») значений конечной влажности материала в безразмерной форме после 100 эпох обучения модели (рис. 2б).

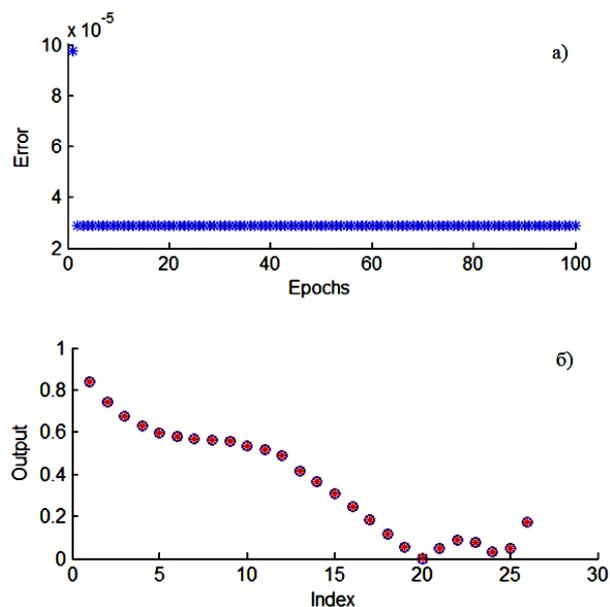


Рис. 2. Оценка адекватности модели  
Fig. 2. Assessment of model adequacy

По данным рис. 2 можно говорить о достаточно высокой точности прогнозирования разработанной гибридной сети на обучающей выборке данных, т.к. рассчитанные и экспериментальные точки практически совпали, а ошибка обучения составила менее 1%.

Для оценки адекватности модели были проведены три численных эксперимента (Index), где в качестве входных данных были использова-

ны данные, не вошедшие в обучающую выборку (рис. 3). «Точками» показаны значения конечной влажности в безразмерной форме (Output), определенной в ходе эксперимента, и «звездочками» – значения, спрогнозированные гибридной сетью. Максимальная ошибка составила 1,96%, что говорит о высокой точности прогноза. Данное значение погрешности соответствует регламенту технологического процесса ( $0 \div 2\%$ ).

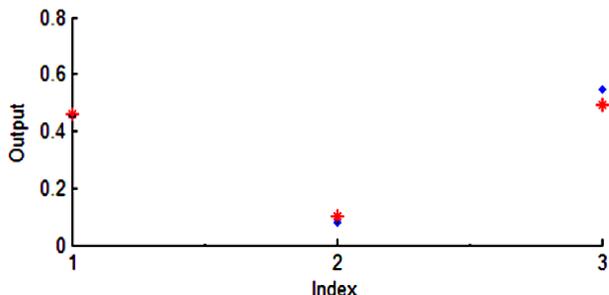


Рис. 3. Проверка адекватности нечеткой нейронной сети («\*» - расчетные и «.» - экспериментальные значения)  
Fig. 3 Evaluation of adequacy of fuzzy neural network («\*» - calculated and «.» experimental values)

Для общего анализа разработанной модели на рис. 4 представлена визуализация поверхности нейро-нечеткого вывода. Данная поверхность позволяет установить зависимость значений конечной влажности ткани (Output) от значений двух основных параметров (начальной влажности ткани (W) и скорости ее движения (V)) нейро-нечеткой модели системы управления сушильной машиной в безразмерной форме. Модельные расчеты выполнялись при условии переменности параметров сушильного агента по секциям машины.

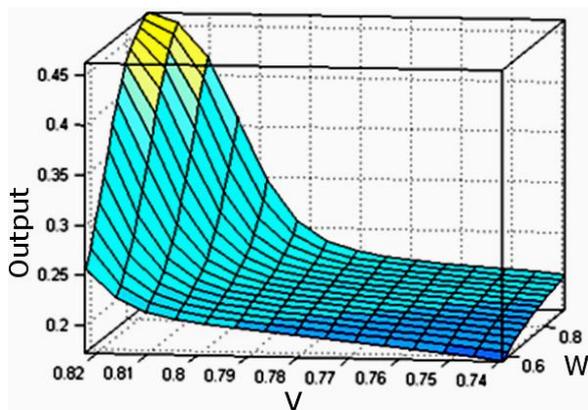


Рис. 4. Вид поверхности нейро-нечеткого вывода в трехмерном пространстве  
Fig. 4. The surface view of the neuro-fuzzy inference in three-dimensional space

Из рис. 4 видно, что увеличение относительной скорости движения ткани приводит к росту ее конечной влажности, т.к. материал меньшее

время подвергается тепловой обработке в сушилке. Увеличение начальной влажности ткани также негативно сказывается на качестве процесса сушки. Выявлено, что значительная чувствительность конечной влажности материала проявляется при относительных скоростях ее движения свыше 0,8 и относительной начальной влажности свыше 0,65. Полученная зависимость послужит основой для программирования контроллера и станет частью аппаратной реализации алгоритма поддержания заданной конечной влажности материала с высокой точностью ( $\pm 2\%$ ).

Применение разработанной нейро-нечеткой модели в производственных условиях позволит специалистам предприятия исключить ручной подбор рациональных параметров процесса для обеспечения заданной конечной влажности материала, что, в свою очередь, приведет к снижению материальных и энергоресурсов и повышению качества ткани.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Круглов В., Борисов В.** Искусственные нейронные сети. Теория и практика. 2001. 382 с.;  
**Kruglov V., Borisov V.** Artificial neural networks. Theory and practice. 2001. 382 p. (in Russian).
2. **Стороженко Я.С., Волынский В.Ю., Зайцев В.А.** // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение к журналу. 2013. № 1 (32). С. 86-91;  
**Storozhenko Ya.S., Volynsky V.Yu., Zaitsev V.A.** // *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Regional'noe prilozhenie k zhurnalu.* 2013. N 1 (32). P. 86-91 (in Russian).
3. **Волынский В.Ю., Хохлев Р.А.** // Фундаментальные исследования. 2008. Вып. 9. С. 58-59;  
**Volynskiy V.Yu., Khokhlev R.A.** // *Fundamental'nye issledovaniya.* 2008. № 9. P. 58-59 (in Russian).
4. **Волынский В.Ю., Стороженко Я.С.** // Сб. науч. трудов вузов России «Проблемы экономики, финансов и управления производством». 2009. Вып. 27. С. 252-256;  
**Volynskiy V.Yu., Storozhenko Ya.S.** // *Collection of scientific papers of higher schools of Russia «Problems of economy, finance and production management».* 2009. V. 27. P. 252-256 (in Russian).
5. **Леоненков А.** Нечеткое моделирование в системе MathLab и FuzzyTECH. Санкт-Петербург: Издательство «БХВ-Петербург». 2005. 736 с.;  
**Leonenkov A.** Fuzzy modeling in a system MathLab and FuzzyTECH. St. Petersburg: Publishing house «BHV-Petersburg». 2005. 736 p. (in Russian).
6. **Пегат А.** Нечеткое моделирование и управление. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 798 с.;  
**Pegat A.** Fuzzy modeling and control. M: BINOM. Laboratory of knowledge. 2009. 798 p. (in Russian).
7. **Волынский В.Ю., Стороженко Я.С., Зайцев В.А.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2012. № 1 (11). С. 123-130;  
**Volynskiy V.Yu., Storozhenko Ya.S., Zaitsev V.A.** // *Izv. vuzov. Ekonomika, Finansy i upravlenie proizvodstvom.* 2012. N 1 (11). P. 123-130 (in Russian).

УДК 547.37:632.954

З.Б. Алламбергенова, Н.У. Алиев, М.Е. Ермаганбетов

**СИНТЕЗ И РОСТРЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-ФЕНИЛТИОКАРБАМАТА 3-(3'-ЭТИЛПИПЕРИДИЛ)-ПРОПИНИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО СПИРТА**

(Казахский национальный педагогический университет им. Абая)  
e-mail: aliev\_n\_50@mail.ru

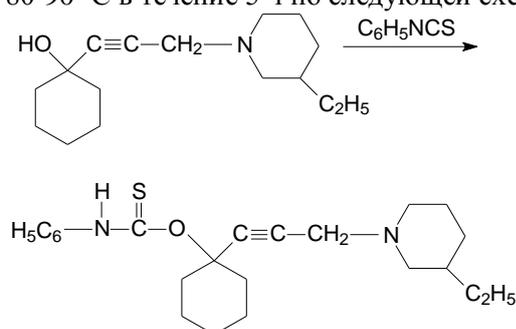
*Взаимодействием фенилизотиоцианата с 3-(3'-этилпиперидил)-пропинил-1-циклогексильным спиртом в обезвоженном бензоле нагреванием синтезирован соответствующий N-фенилтиокарбамат и установлено, что данное соединение обладает хорошей рострегулирующей активностью по отношению бахчевых культур.*

**Ключевые слова:** ацетиленовый аминоспирт, фенилтиокарбамат, стимулятор роста растений

В настоящее время в практике сельского хозяйства в качестве стимуляторов роста растений широко используются синтетические органические вещества, в основном полифункциональные соединения с «собственной» физиологической или биологической активностью. Например, известно применение алифатических кислот и их производных, полифункциональных соединений с циклическими фрагментами [1-3] в качестве регуляторов роста.

В аспекте изложенного было интересно исследовать биологическую активность синтезированного нами нового соединения – N-фенилтиокарбамата 3-(3'-этилпиперидил)-пропинил-1-циклогексильного спирта (условно названного как препарат АА-2007), содержащего несколько функциональных групп, которые в сочетании могут придать широкий спектр полезных свойств, в том числе ростстимулирующую активность.

Препарат АА-2007 получали взаимодействием эквимольных исходных соотношений аминацетиленового спирта с фенилизотиоцианатом в обезвоженном бензоле нагреванием при температуре 80-90 °С в течение 5 ч по следующей схеме:



После завершения реакции этерификации реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и переосаждали из абсолютизированного этилового спирта.

Фенилтиокарбамат представляет собой бесцветные кристаллы с еле заметным специфическим запахом, растворим во многих органических, водно-органических и водно-солевых средах,  $T_{пл.}=155-156$  °С. Индивидуальность, состав и строение полученного продукта устанавливали с помощью элементного анализа, ТСХ, снятием ИК и  $^1H$  ЯМР-спектров. В ИК спектре отсутствует полоса поглощения, характерная для гидроксильной группы (в области  $3300\text{ см}^{-1}$ ), а присутствуют полосы поглощения, соответствующие С=S группе сложноэфирного фрагмента в области  $\sim 1360\text{ см}^{-1}$ , эфирной связи (С-О-С) – в области  $\sim 1240\text{ см}^{-1}$ , а ацетиленовой связи – в области  $\sim 2230\text{ см}^{-1}$ . Фенильный радикал легко обнаруживается по частотам  $1590$  и  $1480\text{ см}^{-1}$ , а также по валентным колебаниям С-Н ароматического кольца вблизи  $3050\text{ см}^{-1}$ . В  $^1H$  ЯМР-спектрах продуктов можно выделить три группы сигналов химического сдвига в области – 1,5 м.д., 2,2 м.д. и 7,3 м.д. Они, по видимому, характерны протонам метиловых групп, протонам метиленовых групп эфирного фрагмента и протонам ароматического кольца соответственно.

Брутто-формула:  $C_{23}H_{32}N_2OS$ .

Рассчитано, %: С – 71,87; Н – 8,33; N – 7,28.

Найдено, %: С – 72,21; Н – 8,29; N – 7,17.

Ростстимулирующую активность предлагаемого препарата АА-2007 определяли в лабораторных условиях по известной методике [4].

Испытывались концентрации АА-2007 от 1 до 250 мкг/мл, которые получали методом серийных разведений 1% водно-спиртового раствора. В качестве тест-растений использовали проростки огурцов. Контроль – семена, замоченные в воде. Для замачивания семян в растворах препарата АА-2007 были взяты экспозиции: 2, 4 и 6 ч. Испытания на ростстимулирующую активность АА-2007 проводились с пятью партиями семян, результаты одной из которых представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, предлагаемый препарат АА-2007 проявляет высокий эффект регулирования при довольно малых дозировках. Установлено, что все испытанные концентрации препарата АА-2007 проявляют регулируемую активность в отношении проростков огурцов. Оп-

тимальной была концентрация 10 мкг/мл и экспозиция 2 ч.

Прирост корня и стебля, с учетом данных всех серий и опытов, составили в среднем ~60% и ~70%, достигая при максимальных значениях ~170% и ~250% соответственно.

Препарат АА-2007 не раздражает дыхательные органы, имеет весьма слабый специфический запах, не обжигает кожу, хорошо растворим во многих полярных органических растворителях и их смесях с водой, при относительно малой дозировке хорошо стимулирует рост растений. Экономический эффект может быть достигнут за счет повышения продуктивности сельскохозяйственных культур.

Таблица

Рострегулирующие свойства препарата АА-2007. Тест-культура – огурцы  
Table 1. Growth-regulating properties of the AA-270 preparation. Test-culture – cucumbers

С <sub>п</sub> локарб, кг/мл	Экспозиция, ч	Прирост корня и стебля, мм, %																	
		корень									стебель								
		Сутки																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	%	1	2	3	4	5	6	7	8	%
К*	2	4	20	30	34	40	41	42	43	100	-	-	2	4	8	11	14	15	100
	6	6	20	62	70	73	92	110	112	100	-	1	12	20	29	33	43	50	100
1	2	12	30	46	61	62	68	70	72	167,4	-	3	10	32	41	42	43	44	293
	6	4	18	46	60	90	99	110	138	123,2	-	2	10	24	33	38	40	42	84
10	2	20	38	75	88	105	110	116	117	272,0	1	5	20	31	46	50	55	56	373
	6	9	20	35	52	71	92	113	115	102,6	-	1	6	19	28	34	40	43	86
100	2	7	20	45	60	80	82	85	90	209,3	-	2	5	25	40	47	51	52	346
	6	13	22	35	50	64	79	95	96	85,7	-	2	3	4	7	12	20	25	50
250	2	4	15	32	53	75	82	105	107	248,8	-	2	7	12	20	25	33	37	246
	6	11	24	36	44	62	81	93	95	84,8	-	1	4	12	21	25	30	33	66

Примечание: \* - К - контроль – семена, замоченные в воде  
Note: \* - K - reference sample-seed steeped with water

#### ЛИТЕРАТУРА

- Захаров Б.А., Дубонос Т.С., Кульневич В.Г., Косулина Т.П. А.С. № 891046 СССР // Б.И. 1981. № 47. С. 12-15;  
Zakharov B.A., Dubonosov T.S., Kulnevich V.G., Kosulina T.P. USSR inventor's certificate № 891046. // B.I.1981. N 47. P. 12-15 (in Russian).
- Заутер Г., Цее Б., Бушманн Э., Юнг И. А.С. № 1009268 СССР // Б.И. 1983. № 12. С. 17-18;  
Zauter G., Tsee B., Bushmann E., Yung I. USSR inventor's certificate № 1009268 //B.I.1983. N 12. P. 17-18 (in Russian).
- Цее Б., Гец Н., Аммерманн Э., Поммер Э.-Г. А.С. № 1135423 СССР // 1985. № 2. С. 13-14;  
Tsee B., Goetz N., Ammermann E., Pommer E.G. USSR inventor's certificate № 1135423 USSR // B.I. 1985. N 2. P. 13-14 (in Russian).
- Харченко С.Н. Методы экспериментальной микологии. Киев: Наукова думка. 1982. С. 269-286;  
Kharchenko S.N. Methods of experimental mycology. Kiev: Naukova Dumka. 1982. P. 269-286 (in Russian).

Кафедра естественных специальностей

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Холодкова Н.В., Холодков И.В.**

Гетерогенная рекомбинация атомов на поверхностях твердых тел.....3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Конник О.В., Бекирова З.З., Шульгин В.Ф., Минин В.В., Александров Г.Г., Еременко И.Л.**

Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-она.....10

**Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.**

Исследование железооксидного катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . I. Высокотемпературные процессы в механоактивированной системе  $K_2O-Fe_2O_3$ .....15

**Кяров А.А., Хочуев И.И., Эльмесова Р.М., Мирзоев Р.С., Лигидов М.Х.**

Растворимость молибдата цезия и свойства насыщенных растворов в системе  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  при 25 °С.....20

**Лазов М.А., Алов Н.В., Ищенко А.А.**

Определение стехиометрии и толщины ионно-синтезированных оксидных наноструктур вольфрама методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....25

**Ворохобин И.С., Вязенова И.А., Таранушич В.А.**

Взаимодействие нитрата аммония с хлоридом калия в водно-этанольной среде .....30

**Мирасов В.Ш., Жеребцов Д.А., Клещев Д.Г., Михайлов Г.Г.**

Гидротермальный метод получения нанодисперсной «железной слюдки» .....33

**Хелевина О.Г., Малясова А.С., Ищуткина М.В.**

Структурирование жидких полидиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой и *орто*-кремниевой кислот.....38

**Кузнецов В.А., Кодесс М.И., Пестов А.В.**

Полимеризация лактида в присутствии комплексов хлорида олова (II).....44

**Ибраева С.С., Пралиев К.Д., Искакова Т.К., Сейлханов Т.М.**

Синтез 1-(3-этоксипропил)-4-гексил-4-гидроксипиперидина.....48

**Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В.**

Взаимодействие *транс*-тетрахлоро-ди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с 3-производными 1-адамантанкарбоновой кислоты.....51

**Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Латыпова А.Р., Лефедова О.В.**

Влияние количества скелетного никеля на скорости реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитробензола .....55

**Фёдорова А.А., Шаронов Н.Ю., Улитин М.В.**

Особенности формирования адсорбционных слоев на твердых и жидких поверхностях в растворах электролитов .....58

**Федотов В.Х., Кольцов Н.И.**

Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций .....63

**Махмудов Ф.Т.**

Динамика сорбции фенола и сульфенола на твердых сорбентах .....67

**Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Шишкина А.И., Краснов Д.С., Рыбкин В.В.**

Кинетика разложения фенола и образования продуктов его деструкции в растворе под действием разряда постоянного тока.....70

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Пантелеева В.В., Шейн А.Б.</b> Анодное поведение FeSi-электрода в щелочном электролите .....	75
<b>Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.</b> Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты .....	81
<b>Чуловская С.А., Вавилова С.Ю., Гарасько Е.В., Парфенюк В.И.</b> Полипропиленовое термоскрепленное полотно с фунгицидными свойствами .....	87
<b>Шурдумов Г.К.</b> Синтез молибдата и вольфрамата свинца в расплавах систем $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{эвт.}-Na_2Mo(W)O_4 [(K,Na,Pb/NO_3,Mo(W)O_4)]$ .....	91
<b>Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х.</b> Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2.18%Fe, легированного барием .....	97
<b>Колесников А.А., Месник М.О.</b> Расчет производительности технологического оборудования производства эластокож с использованием ускорителей электронов .....	99
<b>Натареев С.В., Дубкова Е.А., Никифорова Т.Е., Харченко И.С.</b> Ионообменное извлечение меди из растворов в аппарате с секционированным кипящим слоем ионита ...	101
<b>Костарев В.В., Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Лезнова Н.Р.</b> Математическая модель распределения влаги в рулоне при намотке ткани .....	105
<b>Волынский В.Ю., Стороженко Я.С.</b> Математическое моделирование процесса термообработки полотенных материалов в сушильно-ширительной машине .....	108

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

<b>Алламбергенова З.Б., Алиев Н.У., Ермаганбетов М.Е.</b> Синтез и рострегулирующие свойства N-фенилтиокарбамата 3-(3'-этил-пиперидил)-пропинил-1-циклогексилового спирта .....	112
--	-----

CONTENTS

REVIEWS

**Kholodkova N.V., Kholodkov I.V.**  
Heterogeneous recombination of atoms on solid surface.....3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

**Konnik O.V., Bekirova Z.Z., Shul'gin V.F., Minin V.V., Alexandrov G.G., Eremenko I.L.**  
Gadolinium complexes with bisacylbishydrozones of 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one .....10

**Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.**  
High temperature processes in mechano-activated system of  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  oxides .....15

**Kyarov A.A., Khochuev I.I., El'mesova R.M., Mirzoev R.S., Ligidov M.Kh.**  
Solubility and properties of saturated solutions in  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  system at 25°C.....20

**Lazov M.A., Alov N.V., Ischenko A.A.**  
Determination of stoichiometry and thickness of ion-synthesized tungsten oxide nanostructures with XPS.....25

**Vorokhobin I.S., Vyazanova I.A., Taranushich V.A.**  
Interaction of ammonium nitrate with potassium chloride in water-ethanol medium .....30

**Mirasov V.Sh., Zherebtsov D.A., Kleschyov D.G., Mikhaylov G.G.**  
Hydrothermal method of synthesis of nano disperse "iron mica" .....33

**Khelevina O.G., Malyasova A.S., Ishutkina M.V.**  
Structuring of liquid polymethylsiloxanediols with esters of *ortho*- titanium and *ortho*- silicic acids.....38

**Kuznetsov V.A., Kodess M.I., Pestov A.V.**  
Polymerization of lactide in presence of tin (II) chloride complexes .....44

**Ibrayeva S.S., Praliev K.D., Iskakova T.K., Seiykhanov T.M.**  
Synthesis of 1-(3-ethoxypropyl)-4-hexyl-4-hydroxypiperidine .....48

**Velichko E.V., Golishenko A.A., Shtemenko A.V.**  
Interaction of *trans*-tetrachloro-di-  $\mu$ -carboxylate of dirhenium (III) and 3-derivatives of 1-adamantane  
carboxylic acid .....51

**Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Latypova A.R., Lefedova O.V.**  
Influence of skeletal nickel catalyst amount on hydrogenation rates of intermediate products  
of nitrobenzene reduction.....55

**Fedorova A.A., Sharonov N.Yu., Ulitin M.V.**  
Peculiarities of adsorbed layers formation on solid and liquid surfaces in electrolyte solutions .....58

**Fedotov V.Kh., Koltsov N.I.**  
Evaluation of nonlinear times of relaxation of catalytic reactions .....63

**Makhmudov F.T.**  
Sorption dynamics of phenol and sulfonol on solid sorbents.....67

**Bobkova E.S., Sungurova A.V., Shishkina A.I., Rybkin V.V.**  
Degradation kinetics of phenol and formation of products of its destruction in solution under action  
of DC discharge.....70

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

**Panteleeva V.V., Shein A.B.**  
Anodic behaviour of FeSi -electrode in alkaline solution.....75

**Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.**  
Mechanochemical synthesis of silicon oxycarbon adsorbents for purification of extraction phosphoric acid ....81

<b>Chulovskaya S.A., Vavilova S.Yu., Garas'ko E.V., Parfenyuk V.I.</b> Polypropylene thermo- fasten linen with fungicidal properties .....	87
<b>Shurdumov G.K.</b> Synthesis of molybdates and tungstates of lead in melts of $[KNO_3-NaNO_3-Pb(NO_3)_2]_{\text{эвт.}}$ - $Na_2Mo(W)O_4$ (K,Na,Pb// $NO_3$ , $Mo(W)O_4$ ) systems .....	91
<b>Jailoev J.Kh., Ganiev I.N., Amonov I.T., Azimov Kh.Kh.</b> Potentiodynamic studies of Al +2.18% Fe alloy doped with barium .....	97
<b>Kolesnikov A.A., Mesnik M.O.</b> Calculation of performance of technological equipment for manufacturing elastic leathers using electron accelerators.....	99
<b>Natareev S.V., Dubkova E.A., Nikiforova T.E., Kharchenko I.S.</b> Ion-exchange extraction of copper from solutions in device with sectionalized fluid-bed.....	101
<b>Kostarev V.V., Mizonov V.E., Zaitsev V.A., Leznova N.R.</b> Mathematical model of moisture distribution in roll under fabric winding .....	105
<b>Volynsky V.Yu., Storozhenko Ya.S.</b> Mathematical modeling of process of thermal treatment sheet materials in tenter drier .....	108

#### SHORT COMMUNICATIONS

<b>Allambergenova Z.B., Aliev N.U., Ermaganbetov M.E.</b> Synthesis and post growth-regulating properties of N- phenylthiocarbamate of 3 - (3-ethyl piperidyl)- propynyl-1-cyclohexyl alcohol.....	112
--	-----

## A B S T R A C T S

***N.V. KHOLODKOVA, I.V. KHOLODKOV***  
**HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF ATOMS ON SOLID SURFACE**

The analysis of the literature data on the probability of a heterogeneous recombination of atoms of oxygen, nitrogen and hydrogen on the surfaces of various natures are given. It may be useful for numerical simulation of the processes at the conditions of non-equilibrium plasma of low pressure.

**Key words:** heterogeneous recombination, atom, oxygen, nitrogen, hydrogen

***O.V. KONNIK, Z.Z. BEKIROVA, V.F. SHUL'GIN, V.V. MININ, G.G. ALEXANDROV, I.L. EREMENKO***  
**GADOLINIUM COMPLEXES WITH BISACYLBISHYDROZONES OF 3-METHYL-1-PHENYL-4-FORMYLPYRAZOLE-5-ONE**

The gadolinium coordination compounds with saturated dicarboxylic acids and imino-, oxo- and thiodiacetic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one bisacylbishydrazones are described. On X-ray analysis data binuclear complexes have a binuclear structure and consist of the gadolinium cations that are connected with three bridging ligands. Magneto chemistry data show the presence of a weak antiferromagnetic interaction between paramagnetic centers. The ESR spectra show intense symmetrical singlet with  $g \approx 2.0$  and weak signal of forbidden transition with  $g \approx 4.0$ .

**Key words:** gadolinium, bisacylbishydrazone, 4-formylpyrazole-5-ones, crystal structure, ESR, magnetochemistry

***A.E. KISELEV, L.S. KUDIN, A.P. ILYIN***  
**HIGH TEMPERATURE PROCESSES IN MECHANO-ACTIVATED SYSTEM**  
**OF  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  OXIDES**

The processes proceeding at vacuum annealing of the mechano-activated mixture of  $K_2CO_3 - Fe_2O_3$  were characterized. The change in the vapor composition at the reduction process of  $K_2O - Fe_2O_3$  double oxide was revealed and the hypothesis on the structural rearrangement of the crystal lattice of catalyst controlled by the potassium oxide was formulated.

**Key words:** mechanical activation,  $K_2CO_3 - Fe_2O_3$  catalytic system, mass spectrum, vapor composition, high temperature mass spectrometry

***A.A. KYAROV, I.I. KHOCHUEV, R.M. EL'MESOVA, R.S. MIRZOEV, M.Kh. LIGIDOV***  
**SOLUBILITY AND PROPERTIES OF SATURATED SOLUTIONS IN  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$**   
**SYSTEM AT 25°C**

The solubility in  $Cs_2MoO_4 - C_2H_5OH - H_2O$  system was studied at 25°C. It was shown that in a given system new compounds are not formed but the appearance of ethyl alcohol leads to sharp decreasing in a solubility of cesium molybdate in a water and in a solution delaminating on two phases in a wide concentration range. There is the critic point (K) on bimodal curve where compositions of two conjugated liquid phases (L1 and L2) become the same on structure and physical – chemical properties. So at this point there is one liquid phase (weight %): 15.42 of  $Cs_2MoO_4$ ; 25.30 of  $C_2H_5OH$ ; 59.28 of  $H_2O$ . Conjugated saturated liquid phases which are in non-variant equilibrium with solid phase  $Cs_2MoO_4$  and vapor of composition (weight %) : – 79.72 of  $Cs_2MoO_4$ ; 1.61 of  $C_2H_5OH$ ; 19.21 of  $H_2O$ ; – 0.0215 of  $Cs_2MoO_4$ ; 96.43 of  $C_2H_5OH$ ; 3.56 of  $H_2O$ . Density, refractive index, dynamic viscosity was determined. Isotherms of mole volume, kinematic viscosity, and ionic force of solution and mole volume of total amount of non-water components were calculated.

**Key words:** solubility, cesium molybdate, ethanol, solubility diagram, physical-chemical properties of saturated solutions

**M.A. LAZOV, N.V. ALOV, A.A. ISCHENKO**  
**DETERMINATION OF STOICHIOMETRY AND THICKNESS OF ION-SYNTHESIZED  
TUNGSTEN OXIDE NANOSTRUCTURES WITH XPS**

At the oxidation of tungsten surface by  $O_2^+$  ions, X-ray photoelectron spectrum analysis showed the presence of the W(IV), W(V) and W(VI) oxide forms, which were given as homogeneous layers. To improve the approximation quality for complex W 4f line, deconvolution of series of tungsten oxidation spectra was carried out taking into account of W 5p<sub>3/2</sub> line of low intensity. Dependence of tungsten oxides concentrations on the ion implantation dose was determined. Thicknesses of oxide layers, the average degree of oxidation of tungsten and the stoichiometry of the oxidized layer and the entire thickness of the sample analyzed were calculated. Amount of oxides and the thickness of the respective layers were monotonically increased from zero with the increasing doses of irradiation by  $O_2^+$  with the energy of 3 keV.

**Key words:** X-ray photoelectron spectroscopy, tungsten oxide nanostructures, thin films, ion-beam surface treatment

**I.S. VOROKHOBIN, I.A. VYAZENOVA, V.A. TARANUSHICH**  
**INTERACTION OF AMMONIUM NITRATE WITH POTASSIUM CHLORIDE  
IN WATER-ETHANOL MEDIUM**

In the work the results of study of physical and chemical properties are presented for solid phases being forming of ammonium nitrate - potassium chloride - water at partial replacing solvent by ethanol. The introduction of an organic phase was shown to result in a change in a structure and regularities of formation of precipitate crystal structure.

**Key words:** gas-generating condense systems, oxidizer, ammonium nitrate, potassium chloride, potassium nitrate, co-crystallization, modifying agent, polymorphic transformation, organic solvent

**V.Sh. MIRASOV, D.A. ZHEREBTSOV, D.G. KLESCHYOV, G.G. MIKHAIYLOV**  
**HYDROTHERMAL METHOD OF SYNTHESIS OF NANO DISPERSE "IRON MICA"**

Phase transformations of iron oxyhydroxide (III) forming at interaction of hydrogen peroxide with  $FeSO_4$  solutions and (or) with  $Fe(OH)_2$  suspensions were studied at hydrothermal treatment in  $0 \leq C_{KOH} \leq 5$  mol/l KOH solutions at 150 - 220 °C. Dependences of phase composition forming products as well as the size and morphology of  $\alpha-Fe_2O_3$  crystals on hydrothermal treatment parameters were generalized. Conditions for obtaining synthetic "iron mica" were specified.

**Key words:** oxidation; iron oxyhydroxides; hydrothermal treatment, phase transformations, "iron mica"

**O.G. KHELEVINA, A.S. MALYASOVA, M.V. ISHUTKINA**  
**STRUCTURING OF LIQUID POLYMETHYLSILOXANEDIOLS WITH ESTERS  
OF ORTHO- TITANIUM AND ORTHO- SILICIC ACIDS**

Structuring liquid polymethylsiloxanediols with esters of ortho- titanium and ortho- silicic acids was studied. The reaction describes by kinetic equation of the first order for irreversible reactions. The effective rate constants of structuring were calculated at temperatures of 130, 140, 150 and 160<sup>0</sup> C as well as the values of activation energies. Catalyst introducing, tin phthalocyanine, results in the essential increase in structuring rate. Considerations were expressed on action mechanism of tin phthalocyanines. Materials with vulcanized covers on the basis of liquid polymethylsiloxanediols possess high physical-mechanical properties and fire resistance.

**Key words:** polymethylsiloxanediols, structuring, ortho- titanium and ortho- silicic acids esters, catalyst

**V.A. KUZNETSOV, M.I. KODESS, A.V. PESTOV**  
**POLYMERIZATION OF LACTIDE IN PRESENCE OF TIN (II) CHLORIDE COMPLEXES**

A comparison of tin (II) complexes, tin (IV) complexes and tin (II) 2-ethylhexanoate (octanoate) activity as initiators of lactide bulk polymerization was carried out. Among investigated compounds synthesized for the first time tin (II) chloride complexes with ethers showed the highest activity. The complex with 1,4-dioxane provides the highest monomer conversion and molecular mass of the polymer at temperature of 200°C, complex with 1,2-dimethoxyetane - at temperature of 155°C. Offered complexes can be used as cheap and efficient initiators for lactide polymerization.

**Key words:** lactide, ring opening polymerization, initiators

*S.S. IBRAYEVA, K.D. PRALIEV, T.K. ISKAKOVA, T.M. SEIYLKHANOV*  
**SYNTHESIS OF 1-(3-ETHOXYPROPYL)-4-HEXYL-4-HYDROXYPIPERIDINE**

Corresponding 4-hexynylpiperidol was obtained by the reaction of 1-(3-ethoxypropyl)piperidone with hexyne the catalytic hydrogenation of which on Raney nickel catalyst led to 1-(3-ethoxypropyl)-4-hexylpiperidol. To study the biological activity of tertiary alcohols their acylation was carried out.

**Key words:** piperidines, alkynylpiperidols, alkynylation, catalytic reduction, acylation

*E.V. VELICHKO, A.A. GOLISHENKO, A.V. SHTEMENKO*  
**INTERACTION OF TRANS-TETRACHLORO-DI-CARBOXYLATE OF DIRHENIUM (III)  
AND 3-DERIVATIVES OF 1-ADAMANTANE CARBOXYLIC ACID**

Methods of synthesis of mixed-ligands complex compounds of dirhenium (III) with 3-derivatives of 1-adamantane carboxylic acid. Composition and structure of obtained complexes were determined with the elemental analysis, electron absorption and IR spectroscopy.

**Key words:** rhenium, clusters, adamantane carboxylic acids, quadruple bond

*NGUYEN THI THU HA, A.A. MERKIN, A.R. LATYPOVA, O.V. LEFEDOVA*  
**INFLUENCE OF SKELETAL NICKEL CATALYST AMOUNT ON HYDROGENATION RATES  
OF INTERMEDIATE PRODUCTS OF NITROBENZENE REDUCTION**

The influence of skeletal nickel catalyst amount on the reaction rates of azoxybenzene and azobenzene hydrogenation in an aqueous 2-propanol with acetic acid and sodium hydroxide addition was studied. It was established that the specific reaction rate of azoxy- and azobenzene hydrogenation was not constant in case of small amounts of catalyst. The catalyst possible deactivation assessment was discussed.

**Key words:** azobenzene, azoxybenzene, hydrogenation, skeletal nickel, deactivation

*A.A. FEDOROVA, N.Yu. SHARONOV, M.V. ULITIN*  
**PECULIARITIES OF ADSORBED LAYERS FORMATION ON SOLID AND LIQUID SURFACES  
IN ELECTROLYTE SOLUTIONS**

The isotherms and heats of sodium maleate adsorption on skeletal nickel in reactions of liquid phase catalytic hydrogenation, isotherms and isosteric heats of adsorption of inorganic I, I-electrolytes and sodium maleate from water and aqueous sodium hydroxide solutions were experimentally measured. It was shown that the surface layers structure at the liquid/gas interface and adsorption solutions compositions in a pores of solid change is changed under the influence of solvent. The received data are discussed from the point of view of solvation influence on the adsorbate state in surface layers.

**Key words:** adsorption, isotherms, liquid and solid surfaces, thermodynamics, heats, entropy, solvation

*V.Kh. FEDOTOV, N.I. KOLTISOV*  
**EVALUATION OF NONLINEAR TIMES OF RELAXATION OF CATALYTIC REACTIONS**

Estimation of non-linear relaxation times and examples of their application to catalytic reactions proceeding on different stage schemes are presented.

**Key words:** non-linear relaxation times, catalytic reactions, stage schemes

*F.T. MAKHMUDOV*  
**SORPTION DYNAMICS OF PHENOL AND SULFONOL ON SOLID SORBENTS**

Calculated theoretical output curves of sorption of phenol and sulfonol from solutions on activated coal KAD-iodine and anionite AB-17-OH describe satisfactorily the experimental ones. It confirms the stationarity of process of dynamic sorption in given experiments.

**Key words:** dynamics, sorption, phenol, sulfonol, sorbent

*E.S. BOBKOVA, A.V. SUNGUROVA, A.I. SHISHKINA, V.V. RYBKIN*  
**DEGRADATION KINETICS OF PHENOL AND FORMATION OF PRODUCTS OF ITS DESTRUCTION  
IN SOLUTION UNDER ACTION OF DC DISCHARGE**

The process of phenol decomposition in an aqueous solution under the action of a DC discharge of atmospheric pressure in air was studied. The decomposition efficiency was found to be 0.017 molecules per 100 eV. The oxyphenols, carboxylic acids, aldehydes and nitro phenols were the main decomposition products. The

treatment process accompanies by the hydrogen peroxide formation, pH decrease and the nitric acid formation. Some other parameters of discharge were determined as well.

**Key words:** kinetics, phenol, decomposition, destruction products, direct current discharge

*V.V. PANTELEEVA, A.B. SHEIN*

#### **ANODIC BEHAVIOUR OF FeSi-ELECTRODE IN ALKALINE SOLUTION**

Anodic behaviour of FeSi-electrode in (0.5 – 5.0) M NaOH solution at anodic potentials from -0.95 up to 0.97 V was studied using potentiostatic and cyclic voltammetry method as well as impedance spectroscopy one. On basis of impedance data the conclusion was made on the formation of the two-layer passivating film of the insoluble products of the anodic oxidation of metal component of alloy oxide. Equivalent electrical circuit describing the passive state of FeSi was offered.

**Key words:** iron silicide, passivation, alkaline electrolyte, impedance

*D.N SMIRNOVA, A.P ILYIN, N.N SMIRNOV*

#### **MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF SILICON OXYCARBON ADSORBENTS FOR PURIFICATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID**

Extraction phosphoric acid is a multicomponent product. Nowadays it is actual the usage of adsorbents for acid cleaning. Mechanochemical method of preparation of carbon adsorbent with the usage of silica with different activity was considered. Under mechanochemical activation compounds of silicon carbide and oxycarbide are formed. At phosphoric acid cleaning on the obtained silicon-carbon adsorbents was shown to increase in a defluorination degree.

**Key words:** phosphoric acid, carbon adsorbent, silica, mechanical activation, carbide, silicon oxycarbide

*S.A. CHULOVSKAYA, S.Yu. VAVILOVA, E.V. GARAS'KO, V.I. PARFENYUK*

#### **POLYPROPYLENE THERMO-FASTEN LINEN WITH FUNGICIDAL PROPERTIES**

The method of obtaining polypropylene non-woven thermo-fasten linen filled with nano-size copper-containing powder and possessing fungicidal properties was developed. The surface properties of new material were studied by methods of IR-spectroscopy and AFM. The influence of nature and concentration of copper-containing filler on obtaining the non-woven material and its fungicidal properties was estimated.

**Key words:** non-woven linen, nano-size powders, fungicidal activity

*G.K. SHURDUMOV*

#### **SYNTHESIS OF MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF LEAD IN MELTS OF [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>EVТ</sub>-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (K, Na, Pb // NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>) SYSTEMS**

The rational method for molybdate and tungstate of lead in melts of systems [KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>levt.</sub>-Na<sub>2</sub>Mo(W)O<sub>4</sub> (K, Na, Pb // NO<sub>3</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>) was developed. This method is one of the possible versions of solution of the problem on the basis of melt technology. Synthesis and identification of compounds mentioned above was carried.

**Key words:** melt, synthesis, molybdate (tungstate) of lead, thermal analysis, identification

*J.Kh. JAILOEV, I.N. GANIEV, I.T. AMONOV, Kh.Kh. AZIMOV*

#### **POTENTIODYNAMIC STUDIES OF Al +2.18% Fe ALLOY DOPED WITH BARIUM**

The research results of the anodic behavior of the Al +2.18% Fe alloy doped with barium from 0.005 up to 0.5 wt.% were presented for NaCl electrolyte.

**Key words:** aluminum alloy with iron, barium, potentiostatic method, corrosion, anodic behavior, pitting, NaCl medium

*A.A. KOLESNIKOV, M.O. MESNIK*

#### **CALCULATION OF PERFORMANCE OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FOR MANUFACTURING ELASTIC LEATHERS USING ELECTRON ACCELERATORS**

The paper presents calculations of the technological equipment of elastic leathers production using electron accelerators. On the basis of calculations carried out the electron accelerators can be chosen with the necessary parameters of the electron energy and power.

**Key words:** electron accelerators, electron irradiation dose, equipment performance

*S.V. NATAREEV, E.A. DUBKOVA, T.E. NIKIFOROVA, I.S. KHARCHENKO*  
**ION-EXCHANGE EXTRACTION OF COPPER FROM SOLUTIONS IN DEVICE WITH SECTIONALIZED FLUID-BED**

The design of the device with segmented fluid-bed ionite layer was offered. On this device the studies of the ion-exchange sorption process of copper ions from water solutions were carried out. The influence of sections quantity of the device on the solution purification degree was established.

**Key words:** ion exchange, fluid-bed device

*V.V. KOSTAREV, V.E. MIZONOV, V.A. ZAITSEV, N.R. LEZNOVA*  
**MATHEMATICAL MODEL OF MOISTURE DISTRIBUTION IN ROLL UNDER FABRIC WINDING**

A cell mathematical model to describe evolution of moisture content distribution in a geotextile roll during spooling of fabric on it was proposed. The model takes into account variation of the roll during spooling and moisture evacuation from its periphery. Two variants of the process are examined: at constant angular speed of the roll, and at constant speed of fabric. Some examples of calculation of evolution of moisture content distribution are presented.

**Key words:** forced moisture conduction, rotating geotextile roll, cell model, state vector, transition matrix, moisture content distribution

*V.Yu. VOLYNSKY, Ya.S. STOROZHENKO*  
**MATHEMATICAL MODELING OF PROCESS OF THERMAL TREATMENT SHEET MATERIALS IN TENTER DRIER**

In the article the new approach based on the theory of fuzzy neural networks for modelling the drying process of sheet materials, for example cotton fabrics, was proposed. The hybrid network was developed which allows to determine of material output humidity at the withdrawal from tenter drier.

**Key words:** drying, modeling, cotton cloth, neural network

*Z.B. ALLAMBERGENOVA, N.U. ALIEV, M.E. ERMAGANBETOV*  
**SYNTHESIS AND POST GROWTH-REGULATING PROPERTIES OF N-PHENYLTHIOCARBAMATE OF 3 - (3-ETHYL PIPERIDYL)-PROPYNYL-1-CYCLOHEXYL ALCOHOL**

The corresponding n- phenylthiocarbamate was synthesized by interaction of phenyl isothiocyanate with 3 - (3-ethylpiperidil)-propynyl-1 cyclohexyl alcohol in dehydrated benzene and by heating. It is found that this compound regulates growth of watermelons well.

**Key words:** acetylene amino alcohol, phenylthiocarbamate, plant growth stimulator

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовке статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**  
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**