2013

УДК 544.3:544.41

С.В. Душина, В.А. Шарнин

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Представлено обобщение экспериментальных данных по термодинамике координационных равновесий ионов Ag^+ , Cu^{2+} , $Fe^{3+}c$ никотинат-ионом, никотиновой кислотой и ее амидом в водных и водно-органических растворителях. Применение сольватационно-термодинамического подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования показало определяющую роль сольватационного вклада лиганда и его донорного центра в изменение устойчивости комплексных соединений при замене одного растворителя на другой.



душина Светлана Владимировна –

к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ИГХТУ Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования, структура и сольватация реагентов

Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 3-28,

e-mail: dushina@isuct.ru



Шарнин Валентин Аркадьевич –

д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии ИГХТУ, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат Премии Правительства РФ в области образования, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик Академии инженерных наук РФ.

Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах.

Тел.: +7(4932) 32-95-02, e-mail: sharn@isuct.ru

Ключевые слова: термодинамика, комплексообразование, константа устойчивости, энергия Гиббса переноса, сольватация, никотинамид, никотиновая кислота

Образование координационной связи металл – лиганд может существенно изменять свойства исходных соединений, придавая им те или иные необходимые характеристики. Перспективным, например, является моделирование лекарственных средств, сконструированных на основе взаимодействий металл – лиганд (комплекстерапия) [1-3].

Биометаллы находятся в организме в виде катионов, связанных координационными связями

* Обзорная статья

с лигандами. Способность образовывать прочные комплексы с металлами запрограммирована в самой структуре гетероциклов. Жестко ориентированная в пространстве неподеленная электронная пара пиридинового атома азота идеально приспособлена для координации с любыми металлическими ионами [4].

Одним из представителей производных пиридина является никотинамид (NicNH $_2$), который наряду с никотиновой кислотой рассматривается как витамин PP (от итал. preventive pellagra – предотвращающий пеллагру) [5]. В тканях орга-

низма оба витаминоподобных вещества участвуют в синтезе коферментов никотинамидадениндинуклеатида (НАД) и никотинамидадениндинуклеатид-фосфата (НАДФ). В фармацевтической химии NicNH $_2$ широко известен как гидротропный агент.

Никотиновая кислота кроме противопеллагрической функции улучшает углеводный обмен, действует положительно при легких формах диабета, заболеваниях печени, сердца и т. д. [6]. Очень сильно выражено сосудорасширяющее действие никотиновой кислоты, особенно по отношению к мелким сосудам и капиллярам [6-8].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ(II)

Константы координационных равновесий с участием никотинамида рассчитаны из данных потенциометрического титрования и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы устойчивости ($\lg \beta \pm 0,05$) комплексов [CuNicNH $_2$] $^{2+}$ в водно-органических растворителях. I = 0,25 (NaClO $_4$), T = 298,2 K

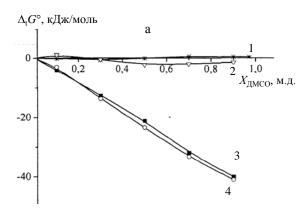
Table 1. The complexes $[CuNicNH_2]^{2+}$ stability constants ($lg\beta\pm0,05$) in water-organic solvents I=0.25 (NaClO₄); 298.15 K

| Растворитель | X_{S} , м. д. | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
| | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,85 | 0,9 | 0,97 | | |
| вода – EtOH | 1,55 | 1,49 | 1,42 | 1,30 | 1,61 | 1,82 | _ | _ | | |
| вода – ДМСО | 1,55 | 1,57 | 1,66 | 1,56 | 1,44 | - | 1,48 | 1,47 | | |

В водно-этанольных растворителях устойчивость комплексного соединения сначала уменьшается с ростом концентрации этанола, а при X(EtOH)>0,5 м.д. увеличивается. Воднодиметилсульфоксидные растворители, в пределах погрешности определения константы, практически не оказывают влияние на устойчивость монолигандных комплексов меди(II) с никотинамидом (табл. 1).

Имея данные по величинам изменения энергии Гиббса переноса иона меди (II) [9-10] и лиганда [11] для данной реакции проведем анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплекса меди(II) с никотинамидом.

Влияние диметилсульфоксида (рис. 1a) представляется типичным случаем действия координирующего растворителя: значительно и в равной степени сольватированы центральный ион и комплексная частица в широкой области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя. Изменение энергии Гиббса переноса лиганда невелико, формально оно определяет соответствующую термодинамическую характеристику переноса реакции.



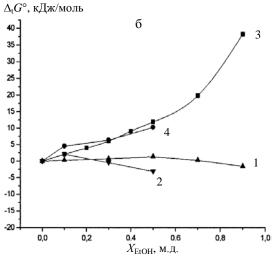


Рис. 1. Зависимости $\Delta_t G^\circ$ переноса реакции (1), никотинамида (2), Cu^{2+} [9-10] (3), комплексной частицы CuL^{2+} (4) от состава растворителей вода-диметилсульфоксид (а) и вода-этанол (б) Fig. 1. Transfer $\Delta_{\mathrm{tr}} G^\circ$ dependence of reaction (1), nicotinamide (2), Cu^{2+} [9-10] (3), the complex particle CuL^{2+} (4) on the composition of the dimethylsulfoxide-water (a) and water-ethanol (б) solvent

Таблица 2
Изменения энтальпийных характеристик переноса
меди (II) и никотинамидного комплекса меди (II)
Table 2. The transfer enthalpy change of copper (II)
and the nicotinamide - copper (II) complex

| *************************************** | | -c copi | | | |
|---|------|---------|--------|--------|--------|
| Х _{ДМСО} | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,9 |
| $\Delta_{ m tr} { m H}^{ m o}({ m Cu}^{2^+}),$ кДж/моль | 5,0 | -31,9 | -55,2 | -61,6 | -70,0 |
| $\Delta_{ m tr} { m H}^{ m o}({ m CuL}^{2+}),$ кДж/моль | 4,23 | -29,99 | -55,34 | -64,55 | -71,98 |

Для поиска причин компенсационного характера изменения энергии Гиббса переноса центрального иона и комплексной частицы, на примере реакции образования никотинамидного комплекса меди(II), представим данные калориметрических измерений [12]. Энтальпийные характеристики переноса меди(II) и никотинамидного комплекса приведены в табл. 2. Заметно, что изменения энтальпии для них практически одинаковы. Значит, в соответствии с уравнением Гиббса —

Гельмгольца энтропийные характеристики – тоже. Таким образом, при любом соотношении концентраций вода-диметилсульфоксид не происходит сколь-либо значимых ни структурных, ни энергетических изменений в процессах сольватации центрального иона и комплекса, это <u>идентичные</u> энтальпийные и идентичные энтропийные процессы.

Увеличение концентрации ДМСО в растворе оказывает одинаковое влияние на устойчивость комплексов меди(II) с никотинамидом, пиридином, этилендиамином: при первых добавках ДМСО к раствору устойчивость комплексов незначительно увеличивается; в концентрированных по ДМСО растворах происходит уменьшение устойчивости. Аналогичные результаты получены, например, для аммиачных и этилендиаминовых комплексов Ni²⁺ в водно-диметилсульфоксидных растворителях [13].

Проведем анализ сольватационных вкладов реагентов [14] для реакции образования никотинамидного комплекса меди *в водно-этанольном растворителе* (рис. 1б). Вклад ионной составляющей ($\Delta_t G^{\circ}(\text{CuL}^{2+})$ - $\Delta_t G^{\circ}(\text{Cu})$) практически равен вкладу лигада ($\Delta_t G^{\circ}(\text{L})$), причем с незначительным преобладанием сольватации сначала центрального иона, затем комплексной частицы. Но на фоне ослабления сольватации иона меди(II) в водно-спиртовых растворах по сравнению с водой, наблюдается стабилизация лиганда и дестабилизация комплексной частицы.

Надо отметить [15], что информативность такого подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования несколько ограничена, ввиду того, что:

- сольватационные вклады металла и лиганда в термодинамическую характеристику переноса реакции образования координационного соединения берутся в целом; не выделяются вклады от пересольватации донорного центра лиганда и координационного места иона металла;
- реакция комплексообразования рассматривается как реакция присоединения, а не обмен молекул растворителя во внутренней координационной сфере центрального иона на лиганд.

В работе [15] показаны способы решения этих проблем и установлено (рис. 2), что протеканию процесса образования никотинамидного комплекса меди(II) способствует десольватация гетероциклического азота в водно-этанольном растворителе. Некоторое увеличение $\Delta_{tr}G_r$ (X_{EtOH} =0,1–0,3 м.д.) связано с усилением сольватации координационного центра иона Cu^{2+} в растворителе вода – этанол.

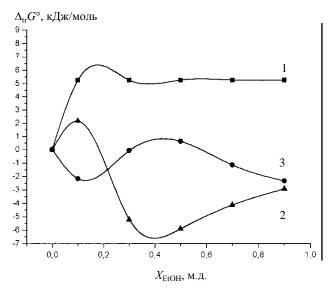


Рис. 2. Энергии Гиббса пересольватации донорного центра лиганда (I), координационного места иона $Cu^{2+}(2)$, и реакции образования никотинамидного комплекса меди (3) Fig. 2. Gibbs energies of resolvation of the ligand donor center (I), the ion Cu^{2+} coordination center (2) and the reaction (3)

Известно [16-22], что характерной особенностью никотиновой кислоты и ее структурных аналогов является тот факт, что в растворе она может существовать в двух формах: молекулярной (HA°) и цвиттер-ионной (HA^{\pm}) (рис. 3). Координационные равновесия меди (II) с никотинатионом протекают, преимущественно, с участием пиридинового атома азота.

$$\bigcap_{N \to a} \bigcap_{O \to N} \bigcap_{N \to b} \bigcap_{O \to a} \bigcap_{O \to b} \bigcap_{O$$

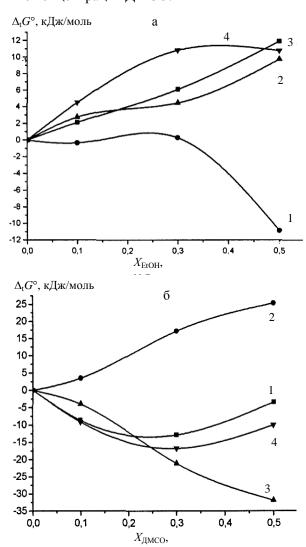
Рис. 3. Структурные формулы молекулярной (а) и цвиттерионной (б) формы никотиновой кислоты

Fig. 3.Structure formula of molecular (a) and Zwitter-ion (b) forms of nicotinic acid

Устойчивость никотинатного комплекса меди в водно-этанольном растворителе увеличивается (рис. 4а). Этому способствует эндогенный характер изменения сольватации и центрального иона, и лиганда. Сольватация аниона кислоты в смеси протонных растворителей с разными константами автопротолиза и разными тенденциями к образованию водородных связей ослабевает при добавлении этанола к воде. Зависимость $\Delta_{tr}G$ (LT) = $f(X_{EtOH})$ показывает дифференцирующее влияние воды и этилового спирта на анион слабой кислоты в процессе присоединения протона.

В водно-диметилсульфоксидном растворителе (рис. 4б) сольватация ионов Cu^{2+} усилива-

ется [10]. Н-комплексы никотинат-иона с водой намного стабильнее, чем сольватные образования с ДМСО. Общий ход зависимостей функций переноса реакции и реагентов (рис. 4б) показывает, что характеристики сольватации комплексного иона и иона металла различаются тем больше, чем выше концентрация ДМСО.



зования никотинатного комплекса меди (II), никотинат-иона (2), Cu^{2+} (3) и комплексной частицы (4) из воды в водно-этанольный (а) и водно-диметилсульфоксидный (б) растворитель Fig. 4. Changes in Gibbs energy of transfer of reaction (1), formation of nicotinate complex of Cu²⁺, nicotinate-ion (2), Cu²⁺ (3) and complex particle (4) from water into water-ethanol (a) and water-dimethylsulfoxide (δ) solvent

Рис. 4. Изменения энергии Гиббса переноса реакции (1) обра-

Экзогенность реакции образования никотинатного комплекса меди (II) в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителях обеспечена десольватацией лиганда при добавлении органического компонента растворителя. Ее оказывается достаточно даже в водном диметилсульфоксиде на фоне образования устойчивых сольватов меди(II) с ДМСО.

Координация никотиновой кислоты с ионами металлов может происходить как по пиридиновому азоту при участии молекулярной формы никотиновой кислоты, так и по атому кислорода карбоксилатной группы при взаимодействии с цвиттер-ионом. В растворе протекают два равновесия комплексообразования с ионом Cu²⁺:

$$Cu^{2+} + HL_{MOJ} = CuHL^{2+}_{MOJ}$$
 (1)
 $Cu^{2+} + HL_{IIB-HOH} = CuHL^{2+}_{IIB-HOH}$ (2)

$$Cu^{2+} + HL_{\text{IIB-ИОН}} = CuHL^{2+}_{\text{IIB-ИОН}}$$
 (2)

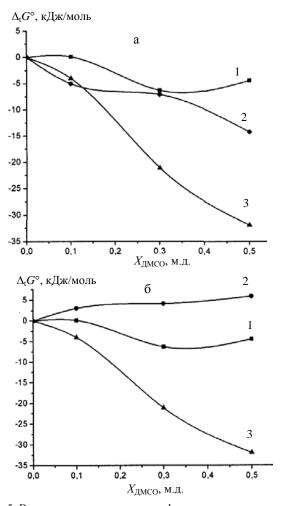


Рис. 5. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на комплексообразование меди (II) с молекулярной (a) и цвиттер-ионной (б) формами никотиновой кислоты; 1 – реакция, 2 - лиганд, 3 – центральный ион

Fig. 5. Effect of water-dimethylsulfoxide solvent on the complexation of copper (II) with molecular (a) and zwitter-ion (6) forms of nicotinic acid, 1 - reaction, 2 - ligand, 3 - central ion

Следует отметить факт разницы в сольватации ионной и нейтральной частиц никотиновой кислоты: частица HL° достаточно сильно сольватирована (рис. 5a), а $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$ – эндогенный процесс (рис. 5б). Сольватация нейтральной формы, вероятно, обеспечивается наличием протона карбоксильной группы, который делает из частицы никотиновой кислоты электрически нейтральную молекулу с несимметричным распределением за-

рядов, обладающей постоянным дипольным моментом. По сравнению с другими типами межмолекулярных взаимодействий именно дипольдипольные, в основном, обусловливают ассоциацию молекул биполярного растворителя - диметилсульфоксида. Но цвиттер-ионная частица обладает еще обльшим дипольным моментом, а $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})>0$. Протон карбоксильной группы частицы HL°, обеспечивающий образование межмолекулярной водородной связи с донорными центрами молекулы диметилсульфоксида (сера, кислород), играет здесь, вероятно, определяющую роль. Акцепторные свойства бетаинового протона цвиттер-иона, очевидно, слабее, поскольку электронная плотность на азоте выше, чем на кислороде карбоксилатной группы. Таким образом, различные вклады специфического взаимодействия могут обеспечивать разные сольватные состояния цвиттер-ионной и нейтральной форм никотиновой кислоты в водно-диметилсульфоксидном растворителе, соответствующим образом влияя на устойчивость координационных соединений. Зная о преимущественном содержании частицы HL^{\pm} , по сравнению с НА° в водно-диметилсульфоксидном растворителе [23], экспериментальный факт экзогенности реакции образования протонированного комплекса никотиновой кислоты с ионами Cu²⁺ объясняется десольватацией цвиттер-ионной формы. Тем более что, достаточно сильная сольватация диметилсульфоксидом нейтральной частицы не может способствовать увеличению устойчивости комплекса.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Ag⁺

Для процесса образования никотинамидного комплекса серебра в водно-диметилсульфоксидных растворителях имеется полная информация по сольватационным характеристикам реагентов [24]. Наблюдается компенсационный характер вкладов Ag^+ и $[AgNicNH_2]^+$ (рис. 6a). Изменение энергии Гиббса переноса реакции, с точки зрения сольватационного подхода, определяется термодинамической характеристикой переноса лиганда. Но стабилизация комплексной частицы происходит при увеличении сольватации никотинамида. В отличие от водно-этанольных смесей (рис. 6б), при увеличении концентрации ДМСО наблюдается значительное уменьшение величины $\Delta_t G^{\circ}(Ag^{+})$. Причину этого можно выяснить, рассматривая молекулы воды и ДМСО в качестве потенциальных лигандов, способных занимать координационные места в его сфере наряду с никотинамидом. Молекула ДМСО проявляет координационную способность благодаря наличию в своей структуре атома кислорода и серы. ДМСО - амбивалентный лиганд. Координационные центры молекулы ДМСО, обладающей пирамидальной структурой с атомом серы в вершине, связаны двойной связью: σ - и π -взаимодействия атомов кислорода и серы, обусловленные наличием неподеленной электронной пары на атоме серы и перекрыванием заполненных p_{π} -орбиталей атома кислорода и соответствующих пустых d_{π} -орбиталей серы соответственно.

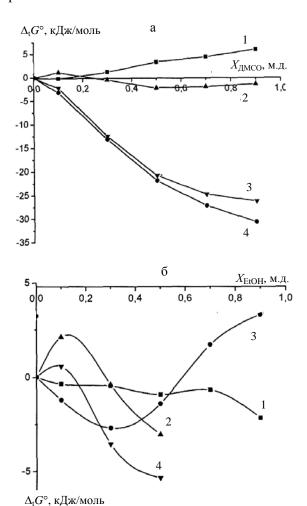


Рис. 6. Энергии Гиббса переноса реагентов и реакции комплексообразования ионов Ag^+ с NicNH2 в среде вода-этанол (а) и в среде вода-диметилсульфоксид (б); 1 – реакция, 2 - лиганд, 3 – центральный ион, 4 – комплексная частица Fig. 6. Gibbs energy of transfer of reagents and complexation reaction of Ag^+ with NicNH2 in water-ethanol (a) and water-dimethylsulfoxide (б) 1 - reaction, 2 - ligand, 3 - central ion, 4 - complex particle

Как правило, катионы металлов, являющиеся мягкими кислотами координируют с молекулами ДМСО через атом серы, в то время как катионы — жесткие кислоты предпочитают связываться с ДМСО через атом кислорода [25-26]. Ион Ag^+ , проявляя свойства мягкой кислоты, повидимому, координирует с атомом серы молекулы ДМСО. Таким образом, значительная стабилиза-

ция иона Ад в смесях Н2О-ДМСО при увеличении концентрации органического компонента (рис. 6а) может быть следствием образования устойчивых сольватов Ag⁺-ДМСО [27-28], что является следствием мягко-кислотной природы иона Ag⁺, предпочитающем координировать по атому серы ДМСО (мягкое основание) по сравнению с жестко-основными молекулами воды. Справедливость сделанного вывода подтверждается также и общим характером зависимостей энергий Гиббса переноса иона Ag⁺ из воды в смеси H₂O-EtOH и Н₂О-ДМСО. Абсолютное изменение величины $\Delta_t G^o(Ag^+)$ для системы вода-этанол имеет значение 4,5 кДж·моль⁻¹, а для системы вода-ДМСО -32 кДж·моль-1. Повышенная сольватирующая способность ДМСО по отношению к иону Ag⁺, видимо, является одной из основных причин монотонуменьшения устойчивости комплексов AgNicNH₂⁺ во всей области составов растворителя вода – ДМСО.

Рис. ба и бб демострируют различное влияние водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей на $_{tr}G_r^{\circ}$. При этом процесс переноса реакции комплексообразования из воды в ее смеси со спиртом носит экзогенный характер, а перенос реакции из воды в смеси вода – ДМСО – эндогенный. По данным литературных источников также отмечается уменьшение устойчивости дипиридиловых [29], пиридиновых [30] комплексов серебра(I) в растворителях $_{2}O_{-}$ ДМСО.

Увеличение устойчивости координационного соединения при переходе от воды к этанолу происходит на фоне усиления сольватации лиганда, а сольватационный эффект ионов ($_{tr}G_{\rm ML}$ - $\Delta_{tr}G_{\rm M}$) никак не коррелирует с изменением сольватационного эффекта лиганда [14]. Это не соответствует закономерностям изменения термодинамических характеристик переноса реакций и сольватации реагентов при координации ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях [14].

Учет изменения сольватации *донорного центра лиганда* и *координационного места* центрального иона позволяет провести более детальный анализ причин смещения координационного равновесия под влиянием водно-этанольного растворителя [15]. Эта информация показывает, что процессу образования никотинамидного комплекса серебра в водно-этанольном растворителе способствует десольватация гетероциклического азота (рис. 7), несмотря на общее усиление сольватации лиганда в целом.

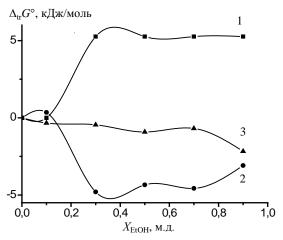


Рис. 7. Изменения энергии Гиббса переноса донорного центра лиганда (1), координационного места иона $Ag^+(2)$ и реакции комплексообразования ионов Ag^+ с NicNH $_2$ в среде вода-этанол (3)

Fig. 7. Gibbs energy transfer change of the ligand donor center (1), the coordination center of the ion Ag⁺(2) and the complexation reaction of Ag⁺ with NicNH₂ in a water-ethanol (3)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Fe³⁺

В водном диметилсульфоксиде (рис. 8) сольватационный вклад никотинамида в изменение устойчивости комплексов характеризуется невысокими значениями. Доминирующую роль в изменении энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования практически на всем интервале составов растворителя вода – диметилсульфоксид играет ионная составляющая. Различия в сольватации центрального и комплексного ионов значительно изменяются с ростом концентрации ДМСО. Зависимости ионных составляющих энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования для никотинамидных комплексов меди(II) и серебра(I) представлены на рис. 9. В растворителе вода-ДМСО наблюдается компенсация величин изменения энергий Гиббса переноса центрального иона и комплексной частицы для реакций образования комплексов меди(II) и серебра(I). Только при высокой концентрации ДМСО для серебра(I) и комплексной частицы одинаковый ход зависимостей несколько нарушается.

Разностная же составляющая Δ , $G^{\circ}(\text{FeL}^{3+})$ - Δ , $G^{\circ}(\text{Fe}^{3+})$ значительно больше нуля, причем в широком диапазоне концентраций водно-диметилсульфоксидного растворителя (рис. 8). Вероятно, ион железа (III) в большей степени сольватирован, чем комплексный ион. Объяснением этому может быть изменение самого механизма комплексообразования (например, -дативное взаимодействие, эффект большего экранирования полем никотинамида, изменение структуры комплекса и т.д.).

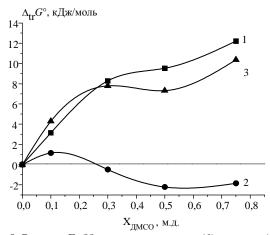


Рис. 8. Энергии Гиббса переноса реакции (1), лиганда (2) и ионной составляющей (3) из воды в ее смеси с ДМСО Fig. 8. Gibbs energy of transfer of the reaction (1), ligand (2), and the ion component (3) from the water into its mixture with DMSO

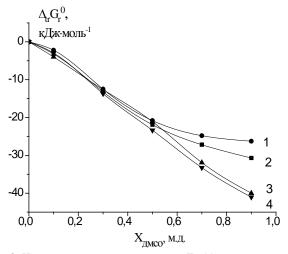


Рис. 9. Ионные составляющие энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования меди(II) и серебра(I) с никотинамидом из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель; 1 - Ag^+ , 2 - $AgNicNH_2^+$, 3 - Cu^{2+} , 4 - $CuNicNH_2^{2+}$ Fig. 9. Ion components of Gibbs energy of transfer in complexation reaction of copper (II) and silver (I) with nicotinamide from water into water-dimethylsulfoxide solvent. 1 - Ag^+ , 2 - $AgNicNH_2^+$, 3 - Cu^{2+} , 4 - $CuNicNH_2^{2+}$

В водных растворах этанола изменение сольватного состояния лиганда также не коррелирует с изменением устойчивости комплекса (рис. 10). Роль ионной составляющей в исследуемой области концентраций водно-этанольного растворителя, значительнее.

Изменения энергии Гиббса переноса Fe³⁺ из воды в водно-этанольный растворитель рассчитаны методом линейной зависимости энергии сольватации от параметров растворителя и иона [23]. Можно провести анализ вкладов всех реагентов в энергию Гиббса переноса реакции образования никотинамидного комплекса железа(III) из воды в водно-этанольный растворитель (рис. 11). Зависимости на рис. 11 говорят о симбатности сольватационных вкладов ионов и в водно-

этанольном растворителе. Сольватное состояние комплекса практически полностью определяется сольватацией центрального иона.

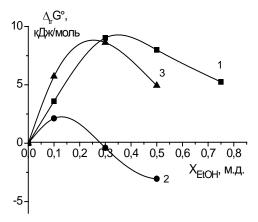


Рис. 10. Влияние состава водно-этанольного растворителя на энергии Гиббса переноса реакции образования никотинамидного комплекса железа (III) (I), лиганда (2) и ионной составляющей (3) из воды в смешанный растворитель

Fig. 10. The influence of composition of water-ethanol solvent on Gibbs energy of transfer of the iron (III) - nicotinamide reaction (1), ligand (2), and the ion component (3)

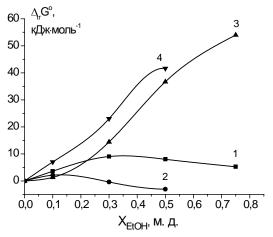


Рис. 11. Энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования (1), никотинамида (2), иона железа (III) [23] (3) и комплексного иона (4) из воды в водно-этанольный растворитель Fig. 11. Gibbs energy of transfer of complexation reaction (1), of nicotinamide (2), iron ion (III) [23] (3) and the complex ion (4) from water into water-ethanol solvent

Для более детального анализа данной системы [15], в связи с отсутствием достаточного количества экспериментального материала, можно использовать лишь изменение характеристик сольватации донорного центра лиганда. Показано (рис. 12), что только уменьшения сольватации гетероциклического азота в водно-спиртовом растворителе недостаточно для увеличения устойчивости комплексного иона FeNicNH₂³⁺ в водно-этанольном растворителе.

Воздействие водно-этанольного и воднодиметилсульфоксидного растворителей на координационные равновесия Fe^{3+} – никотиновая кислота различно (рис. 13, 15). По наличию экспериментальных данных есть возможность рассмотреть суммарный вклад ионной и лигандной составляющих в реакцию:

$$\Delta_{tr}G_r^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{FeHL}^{3+}) - \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Fe}^{3+}) - \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{HL}); (3)$$

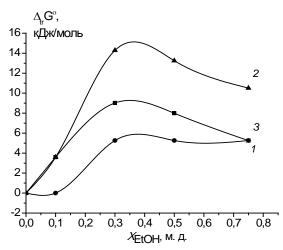


Рис. 12. Изменения энергии Гиббса переноса донорного центра лиганда (I), ионной составляющей $\Delta_{\rm tr} G^{\circ}({\rm FeNicNH_2}^{3+})$ - $\Delta_{\rm tr} G^{\circ}({\rm Fe}^{3+})$ (2) и реакции комплексообразования (3) из воды в водно-этанольный растворитель

Fig. 12. Gibbs energy changes of transfer of ligand donor center (1), ion component $\Delta_{tr}G^{\circ}$ (FeNicNH₂³⁺) - ΔtrG° (Fe³⁺) (2) and complexation reaction (3) from water into water-ethanol solvent

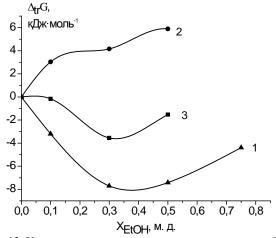


Рис. 13. Характеристики переноса процесса комплексообразования железа(III) с никотиновой кислотой (1), цвиттерионной формы лиганда (2), ионной составляющей (3) из воды в водно-этанольный растворитель

Fig. 13. Parameters of transfer process of iron (III) complexation with nicotinic acid (1), the zwitter-ion form of ligand (2), ion component (3) from water into water-ethanol solvent

По той причине, что цвиттер-ионная форма никотиновой кислоты в значительной степени преобладает над ее нейтральной формой при любом составе водно-органического растворителя [23], представим вклад изменения термодинамической характеристики переноса HL^{\pm} в $\Delta_{tr}G_{r}^{\ \circ}$. Полярный лиганд лучше гидратирован в водно-

спиртовом растворителе (рис. 13). Перенос ионной составляющей сохраняет отрицательные значения. Учет расчетной величины вклада термодинамической характеристики переноса центрального иона [23] представлен на рис. 14. Действительно, ион FeHL^{3+} немного менее дестабилизирован, чем ион Fe^{3+} . Но не настолько, чтобы препятствовать процессу образования протонированного комплекса.

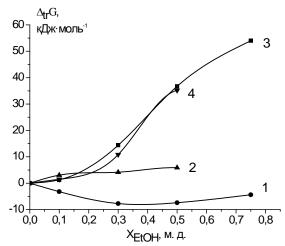


Рис.14. Изменение свободной энергии переноса реакции комплексообразования Fe(III) с никотиновой кислотой (I) и участников: $\mathrm{HL}^{\pm}(2)$, $\mathrm{Fe}^{3+}[23]$ (3), $\mathrm{FeHL}^{3+}(4)$

Fig. 14. Free energy transfer change of complexation reaction Fe (III) with nicotinic acid (I) and participants: $HL^{\pm}(2)$, $Fe^{3+}[31]$ (3), $FeHL^{3+}$ (4)

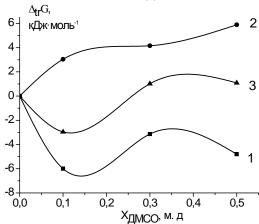


Рис.15. Зависимости $\Delta_{\rm t} G^{\circ}$ переноса реакции комплексообразования (1), лиганда ${\rm HL}^{\pm}$ (2) и ионной составляющей (3) от состава растворителей вода-диметилсульфоксид

Fig.15. $\Delta_{\rm tr} G^{\circ}$ dependence of transfer of complexation reaction (1), ligand ${\rm HL}^{\pm}$ (2) and the ion component (3) on the composition of the water- dimethylsulfoxide solvent

Для водно-диметилсульфоксидного растворителя также представляем информацию по вкладам энергии Гиббса переноса HL^{\pm} и $\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{FeHL}^{3+}) - \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Fe}^{3+})$ (рис. 15). Процесс взаимодействия иона железа(III) с цвиттер-ионной формой никотиновой кислоты в водно-диметилсульфоксидном растворителе характеризуется

преобладанием вклада лиганда над вкладом ионной составляющей. Это согласуется с:

- пониманием компенсационного характера зависимостей $\Delta_{tr}G^{\circ}$ центрального иона и комплексной частицы для координирующего растворителя;
- закономерностями для изменения термодинамических переноса, установленных для аминных и карбоксилатных комплексов в водноорганических растворителях [14].

По результатам исследований координационных равновесий никотинамида, никотинатиона и никотиновой кислоты с ионами Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} следует заключить, что усиление сольватации лиганда (никотинамида) в воднодиметилсульфоксидном растворителе снижает устойчивость его комплекса с Ag^+ , Cu^{2+} , но кардинальным образом не влияет на смещение равновесия Fe^{3+} — NicNH₂. Дестабилизация цвиттерионной формы никотиновой кислоты соответствует увеличению устойчивости ее комплекса с ионами меди(II) и является определяющим фактором в реакции взаимодействия с Fe^{3+} .

В водно-этанольном растворителе стабилизация никотинамида не коррелирует с увеличением устойчивости комплексных частиц Ag ${\rm NicNH_2}^+$, ${\rm CuNicNH_2}^{2+}$ и ${\rm FeNicNH_2}^{3+}$. Но дестабилизация никотинат-иона закономерным образом способствует увеличению устойчивости никотинатного комплекса меди(II).

Анализ влияния сольватационных характеристик витамина и провитамина РР на устойчивость его комплексов с ионами д-металлов показывает, что основные закономерности в изменении термодинамических характеристик для аминных и карбоксилатных комплексов [14] сохраняются, в основном, для растворителя вода – ДМСО, но «не работают» в водно-спиртовых системах. Однако применение новых возможностей сольватационно-термодинамического подхода [15] к рассмотрению координационных равновесий в водно-этанольных растворителях позволяет установить, что десольватация донорного центра никотинамида является определяющим фактором в повышении устойчивости комплексов с Ag^+ и Cu²⁺ и одной из причин (наряду с координационным центром иона металла) роста устойчивости никотинамидного комплекса железа(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хьюз М.** Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир. 1983. 416 с.;

Khyuz M. Inorganic chemistry of biological processes. M.: Mir. 1983. 416 p. (in Russian).

- 2. **Манорик П.А.** Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине. Киев: Наук. Думка. 1991. 272 с.;
 - **Manorik P.A.** Heteroligand biocoordination compounds of metals in chemistry, biology, medicine. Kiev: Nauk. Dumka. 1991. 272 p. (in Russian).
- Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. Киев: Наук. Думка. 1979. 268 с.;
 Yatsimirskiy K.B. Biological aspects of the coordination chemistry. Kiev: Nauk. Dumka. 1979. 268 p. (in Russian).
- Пожарский А.Ф. // СОЖ. 1996. № 6. С. 25-32;
 Pozharskiy A.F. // SOZh. 1996. № 6. Р. 25-32 (in Russian).
- Аткинс Р. Биодобавки доктора Аткинса. Природная альтернатива лекарствам при лечении и профилактике болезней. М.: Риполклассик. 2002. 480 с.;
 - **Atkins R.** Doctor Atkins Bioadditives. Natural alternative to drugs for the treatment and prevention of disease. M.: Ripol classik. 2002. 480 p. (in Russian).
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. 2010. 1216 с.;
 - **Mashkovskiy M.D.** Pharmaceuticals.M.: Novaya volna. 2010. 1216 p. (in Russian).
- Виноградов В.В. Некоферментные функции витамина РР. Минск: Наука и техника. 1987. 199 с.;
 Vinogradov V.V. Non-coenzyme functions of vitamin PP.
- Minsk: Nauka i tekhnika. 1987. 199 р. (in Russian).

 8. Биохимическая фармакология. / Под ред. Сергеева П.В. М.: Высш. школа. 1982. 343 с.;

 Biochemical pharmacology. Ed. by Sergeyev P.V. M.: Vissh.

Shkola. 1982. 343 p. (in Russian).

- Lewandowski A. // Electrocim. Acta. 1984. V. 29. N 4. P. 547-550.
- Lewandowski A. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. N 1. P. 59-61.
- 11. Зевакин М.А. Комплексообразование серебра (I) с никотинамидом в водно-органических растворителях. Термодинамика реакций и сольватация реагентов. Дисс. ... к.х.н. Иваново: ИГХТА. 2006. 160 с.;
 - **Zevakin M.A.** Complexation of silver (I) with nicotinamide in water-organic solvents. Thermodynamics of reactions and solvation of reagents. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISACT. 2006. 160 p. (in Russian).
- 12. **Курышева А.С**. Термодинамика комплексообразования меди (II) с никотинамидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно органических растворителях. Дисс. ... к.х.н. Иваново: ИГХТА. 2004. 126 с.;
 - **Kurysheva A.S.** Thermodynamics of complexation of copper (II) with nicotinamide and acid-base equilibria of the ligand in water organic solvents. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISACT. 2004. 126 p. (in Russian).
- 13. Комплексообразование в неводных растворах./ Под ред. Г.А. Крестова М.: Наука. 1989. 256 с.; Complexation in non-aqueous solutions. / Ed. by G.A. Krestov M.: Nauka. 1989. 256 р. (in Russian).
- 14. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты. / Под ред. А.М. Кутепова М.: Наука. 1988. Гл. 6. 172 с.; Achievements and problems of solvation theory. Structure thermodynamic aspects. / Ed. by A.M. Kutepov M.: Nauka. 1988. Ch. 6. 172 p. (in Russian).
- Душина С.В., Шарнин В.А., Александрийский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 3-12;

- **Dushina S.V., Sharnin V.A., Aleksandriyskiy V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 3-12(in Russian).
- Delorenzo R.A., Kowalak A.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 2329 - 2334.
- Niazi M.S.K., Mollin J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987.
 V. 60. N 3. P. 2605-2610.
- Jaffe H.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 17. P. 4445-4448.
- Evans R.F., Herington E.F.G., Kynastion W. // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 4. N 9. P. 1284-1289.
- Khan T., Halle J.C., Simonin M.P., Schaar R. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. N 6. P. 587-590.
- Halle J.C., Lelievre J., Terrier F. // Can. J. Chem. 1996.
 V. 74. N 4. P. 613-620.
- Куранова Н.Н., Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 30-32;
 - Kuranova N.N., Grazhdan K.V., Dushina S.V., Sharnin B.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 56. N 6. P. 30-32 (in Russian).
- Граждан К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида. Дисс. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2009. 120 с.;

- **Grazhdan K.V.** Complexation of iron (III) with nicotinamide in water solutions of ethanol and dimethylsulfoxide. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2009. 120 p. (in Russian).
- Sharnin V.A., Dushina S.V., Zevakin M.A., Gushchina A.S. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P.437-442.
- Tsutsui Y., Sugimoto K., Wasada H. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 2900–2905.
- 26. Ma N.L. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 297. P. 230–238.
- 27. Тудоряну К.И., Мигаль П.К., Конишеску Л.Ф. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 1. С. 129–132; Tudoryanu K.I., Migal P.K., Konishesku L.F. // Zhurn. Neorg. Khim. 1990. V. 35. N 1. P. 129–132 (in Russian).
- Bobicz D., Grzybkowski W. // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. N 3. P. 223–235.
- 29. **Шарнин В.А, Гжейдзяк А., Олейничак Б.** // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 10. С. 776–778; **Sharnin V.A., Grzejdziak A., Olejniczak B**. // Koord. Khimiya. 1998. V. 24. N 10. P. 776–778 (in Russian).
- Grzejdziak A., Olejniczak B., Seliger P. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 100. N 1. P. 81–90.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра общей химической технологии, кафедра аналитической химии

2013

УДК 547.341+547.725

О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ 1,6-ДИАЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОКСИ-2,4-ГЕКСАДИЕН-1,6-ДИОНОВ

(Пермский государственный педагогический университет) e-mail: o karmanova@mail.ru, kvonsctu@yahoo.com

Конденсацией алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия получены 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионы. С помощью спектральных методов выявлены семь таутомерных форм, обсуждаются кольчато-цепные и кольчато-кольчатые интерконверсии в растворах синтезированных соединений.

Ключевые слова: алкилметилкетоны, оксалильная конденсация, 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионы, таутомерные формы

Известно, что сложноэфирная конденсация Клайзена арилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии оснований приводит к образованию 1,6-диарилпроизводных 1,3,4,6-тетраоксогексанов [1-4]. Среди 1,3,4,6-тетракарбонильных систем (ТКС) до наших исследований наименее изученными оставались 1,6-диалкилпроизводные, особенности строения которых ранее не были известны. Литературные сведения о 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанах ограничиваются краткими данными по синтезу соединений, имеющих в своем составе одинаковые алкильные заместители [3].

С целью получения и исследования деталей строения алкилпроизводных ТКС нами проведена реакция алкилметилкетонов с диэтилоксалатом и метилатом натрия при соотношении реагентов 2:1:2 с последующим подкислением реакционной смеси, в результате чего с удовлетворительными выходами получены 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексаны 1a-d (схема, табл. 1). С помощью спектральных методов у соединений 1a-d обнаружено несколько таутомерных форм (A-F: (схема, табл. 2, 3).

$$R^{1} \longrightarrow Me \longrightarrow R^{2} \longrightarrow Me \longrightarrow R^{1} \longrightarrow ReONa \longrightarrow R^{1} \longrightarrow ReONa \longrightarrow Re$$

 R^1 = R^2 = CH_3 (**1a**); R^1 = R^2 = C_2H_5 (**1b**); R^1 = R^2 = C_3H_7 (**1c**); R^1 = C_2H_5 , R^2 = C_3H_7 (**1d**) Схема. Синтез и таутомерия 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов **1a-d** Scheme. Synthesis and tautomeric equilibria of 1,6-dialkyl-1,3,4,6-tetraoxohexanes **1a-d**

1,6-Диалкил-**1**,**3**,**4**,6-тетраоксогексаны **1**a-**d** в твердом состоянии и неполярных растворах (например, хлороформе) находятся полностью (твердая фаза) или преимущественно (раствор) в линейной диоксодиенольной форме В. Это хорошо согласуется с имеющимися литературными дан-1,6-диарилпроизводным тетракетонов [1, 2]. Так, в ИК спектрах кристаллов соединений 1 широкая полоса карбонильных групп, связанных в два сопряженных ОНхелатных кольца, наблюдается в низкочастотной области – не более 1600 см-1. Характеристическим маркерным сигналом в спектрах ЯМР ¹Н соединений 1а-d, снятых в дейтерохлороформе, является синглет метинового протона С(2,5)Н преобладающей формы В, находящийся в узком интервале значений химических сдвигов – 6,33-6,34 м.д. (табл. 3).

В полярных растворах (ацетоне, диметилсульфоксиде – ДМСО) у соединений **1a-d,** судя по данным спектроскопии ЯМР ¹Н, присутствует или количественно преобладает (ДМСО) кольчатая оксофурановая форма C, находящаяся в подвижном кольчато-цепном таутомерном равновесии с линейной формой B. В случае 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов с различающимися алкильными заместителями (соединение 1d) в растворе ДМСО- d_6 имеются обе возможные кольчатые формы C1 и C2 (схема, табл. 2).

Таблица 1

Характеристики 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4гексадиен-1,6-дионов 1a-d

Table 1. Characteristics of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxo-

2,4-hexadiene-1,6-diones 1a-d

| | Заме | естители | | | Брутто- |
|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|--------|---|
| Соеди- нение | R^1 | \mathbb{R}^2 | Т. пл., °С | Выход, | формула (мол. мас- ca) |
| 1a | CH ₃ | CH ₃ | 118-120 (лит.: 122-123 [3]) | 34 | C ₈ H ₁₀ O ₄ (170,16) |
| 1b | C_2H_5 | C_2H_5 | 76-78 (лит.: 75-76 [3]) | 33 | C ₁₀ H ₁₄ O ₄ (198,22) |
| 1c | C_3H_7 | C_3H_7 | 58-60 | 43 | $C_{12}H_{18}O_4$ (226,27) |
| 1d | C_2H_5 C_3H_7 | | 103-105 | 37 | $C_{11}H_{16}O_4$ (212,24) |

Таблица 2

Характеристики спектров ЯМР ¹H (δ, м.д., ТМС) соединений 1 a-d Table 2. Parameters of NMR ¹H spectra (δ, m.d., TMS) of compounds 1 a-d

| _ | | Отн. | | Al | k (В и С | | | I | | C | | |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|--|---|---|-----------------------------|---------------------------------------|----------|------------------------|---------------------------------------|--------|---------------|
| Соеди- нение/ форма | Раствори- тель | содер- жание форм, % | CH ₃ , | СН ₃ , т (J, Гц) | СН ₂ , кв (Ј, Гц) | CH | СН ₂ , м | C(2,5)H, | С(3,4) ОН, уш.с. | СН ₂ , два д (Ј, Гц) | C(4)H, | C(2) OH, c |
| 1a (B) | CDCl ₃ | 100 | 2,27 | - | - | - | - | 6,34 | - | - | - | - |
| 1a (B) | ДМСО- d_6 | 15 ¹ | 2,19 | - | - | - | - | 6,44 | 14,63 | - | - | - |
| 1a (C) | ДМСО- d_6 | 83 1 | 2,17 ² 2,21 ³ | - | - | - | - | - | - | 2,93 (15,9) | 5,52 | 7,84 |
| 1b (B) | CDCl ₃ | 98 ⁴ | - | 1,12 (7,8) | 2,52 (7,8) | - | - | 6,33 | - | - | - | - |
| 1b (B) | ДМСО- d_6 | 17 ⁵ | - | 1,10 (7,8) | 2,64 (7,8) | - | - | 6,43 | 14,58 | - | - | - |
| 1b (C) | ДМСО- d_6 | 80 5 | - | 0,91 ⁶ (7,8) 1,13 ⁷ (7,8) | 2,50 ⁸ (7,8) 2,51 ⁹ (7,8) | - | - | - | - | 2,93 (15,3) | 5,52 | 7,80 |
| 1c (B) | CDCl ₃ | 96 ¹⁰ | - | 0,96 (7,8) | - | 2,46 (7,8) | 1,68 | 6,33 | - | - | - | - |
| 1c (B) | (CD ₃) ₂ CO | 95 ¹¹ | - | 0,98 (7,5) | - | 2,59 (7,5) | 1,70 | 6,42 | - | - | - | - |
| 1c (B) | ДМСО- d_6 | 18 12 | - | 0,94 (7,8) | - | 2,43- 2,59 ¹³ | 1,65 | 6,43 | 14,70 | - | - | - |
| 1c (C) | (CD ₃) ₂ CO | 3,5 14 | - | 0,91 ¹⁵ (7,5) | - | 2,48 ¹⁵ (7,5) | 1,56 15 | - | - | 2,97 (15,9) | 5,41 | - |
| 1c (C) | ДМСО- d_6 | 80 12 | - | 0,85 ¹⁶ (7,8) 0,96 ¹⁷ (7,8) | - | 2,43- 2,59 ¹⁸ | 1,46 ¹⁹ 1,64 ²⁰ | - | - | 2,94 (15,6) | 5,53 | 7,79 |

| 1d (B) | CDCl ₃ | 96,5 ²¹ | - | 0,96 ²² (7,8) 1,16 ²³ (7,8) | 2,52 (7,8) | 2,46 (7,8) | 1,68 | 6,33 | - | - | - | - |
|---------------|-------------------|-------------------------------------|---|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------|-------|----------------|------|------|
| 1d (B) | ДМСО- d_6 | 14,5 24 | - | 1,10 (7,8) | - | - | 1,56 | 6,43 | 14,59 | - | - | - |
| 1d (C1+C2) | ДМСО- d_6 | 45(C1), 39 (C2) ²⁴ | - | 0,83- 0,99; 1,10; 1,16 ²⁵ | 2,43- 2,60 ²⁵ | 2,43- 2,60 ²⁵ | 1,46 ²⁶ 1,61 ²⁷ | - | - | 2,93 (15,0) | 5,52 | 7,79 |

Примечание: ¹Общее содержание форм **В** и **С** составляет 98%, 2% приходится на минорные таутомеры **A** (около 1%), **D** и **E** (по 0,5%); ²сигнал СН₃-С(5); ³сигнал СН₃-СО; ⁴содержание минорной формы **D** составляет 2%; ⁵общее содержание форм **B** и **C** составляет 97%, а 3% приходится на минорные таутомеры **A** и **E**; ⁶сигнал СН₃ в С₂Н₅-СО; ⁷сигнал СН₃ в СН₃СН₂-С(5); ¹⁰содержание формы **F** составляет 3%, минорной формы **A** – 1%; ¹¹общее содержание форм **B** и **C** составляет 98%, количество минорной формы **D** 2%; ¹³ неразрешенные сигналы группы СН₂; ¹⁴общее содержание форм **B** и **C** составляет 98,5%, 1,5% приходится на минорный таутомер **A**; ¹²суммарное содержание форм **B** и **C** составляет 98,5%, 1,5% приходится на минорный таутомер **D**; ¹⁵ возможное удвоение очень слабых сигналов магнитно неэквивалентных протонов двух пропильных групп не отмечено; ¹¹сигнал СН₃ в СН₃СН₂СН₂-С(5); ¹¹сигнал СН₃ в СН₃СН₂СН₂-СО; ¹³неразрешенные сигналы группы СН₂; ¹²сигнал СН₂ в СН₃СН₂СН₂-СО; ²²сигнал СН₂ в СН₃СН₂СН₂-СО; ²¹сигнал СН₃ в СН₃СН₂СН₂-СС; ²²сигнал СН₃ в СН₃СН₂СН₂-СО; ²²сигнал СН₂ в СН₃СН₂СН₂-СО; ²²сигнал СН₃ в СН₃СН₂-СО; ²²сигнал СН₃ в СН₃СН₂-СО; ²²сигнал СН₃ в СН₃-СО; ²²содержание формы **D** составляет 39%; ²²содержание формы **D** составляет 1,5%; ²³бырарешенные сигналы групп СН₃ и СН₂: ¹²содержание формы **D** составляет 39%; ²²содержание формы **D** составляет 1,5%; ²³бырание сигналы групп СН₃ и СН₃-СО; ²³со

Таблица 3 Сигналы маркерных протоносодержащих групп в спектрах ЯМР ¹H (б, м.д., ТМС) соединений 1a-d Table 3. The marker signals of proton containing groups in NMR ¹H (б, ppm, TMS) spectra of compounds 1a-d

| Tuble 3. 11 | ie marker sig | ilais oi | proton con | tanning g | groups m | 141411/ | ı (o, ppm, | 11015) 5 | pectra or c | ompoun | lus 1a-u |
|----------------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------------|---------------------|------------|--------------|
| Соеди- | Раст- | | | Хи | мический | і сдвиг, б | б, м.д. TM | ГС (форм | иы) | | |
| нения | воритель | CH ₂ , | C(2,5)H, | CH ₂ , | C(4)H, | CH ₂ , | C(2)H, | CH ₂ , | CH- | C(4)H, | CH- |
| (формы) | | c | c | два д | c | c | c | два д | COR ¹⁽²⁾ | c | $COR^{1(2)}$ |
| | | | | | | | | | c | | c |
| | | (A) | (B) | (C) | (C) | (D) | (D) | (E) | (E) | (F) | (F) |
| 1a-d | $CDCl_3$ | 3,90 | | | | | | | | | |
| (A) | ДМСО- d_6 | 4,02 | | | | | | | | | |
| 1a-d | $CDCl_3$ | | 6,33-6,34 | | | | | | | | |
| (\mathbf{B}, \mathbf{D}) | ДМСО- d_6 | | 6,43-6,44 | | | 4,02- | 6,28- | | | | |
| | | | | | | 4,07 | 6,30 | | | | |
| 1a-d | ДМСО- d_6 | | | 2,93- | 5,52- | | | | | | |
| (A , C) | | | | 2,94 | 5,53 | | | | | | |
| | $(CD_3)_2CO$ | 4,01 | | 2,97 | 5,41 | | | | | | |
| 1a, b, d (E) | CDCl ₃ | | | | | | | 3,74 | 5,38 | | |
| | ДМСО- d_6 | | | | | | | 3,94- | 5,21-5,22 | | |
| | | | | | | | | 4,05 | | | |
| 1c, d (F) | CDCl ₃ | | | | | | | | | 5,17- | 6,22- |
| | | | | | | | | | | 5,18 | 6,24 |

Кольчато-кольчатая интерконверсия между формами C1 и C2 осуществляется через линейную форму B ($C1 \leftrightarrow B \leftrightarrow C2$). Присутствие этой интерконверсии не противоречит известным литературным данным [5, 6]. Таким образом, соединения 1a-d представлены двумя резко отличающимися

друг от друга классами структур – линейной ${\bf B}$ и кольчатой ${\bf C}.$

Кроме преобладающих форм **B** и **C** в спектрах ЯМР 1 Н тетракетонов **1a-d** также обнаружены минорные таутомерные формы **A**, **D**, **E**, **F** в количестве не более 3% (форма **F** найдена только

в дейтерохлороформе). Из них оксофурановая форма Е обнаружена нами впервые (табл. 3).

Сигналы одноименных протоносодержащих групп (парных этильных, пропильных, метиновых, метиленовых) в спектре ЯМР 1 Н соединения **1d**, записанного в ДМСО- d_6 (два региоизомера **C1** и **C2**), являются магнитно эквивалентными и не отличаются по химическому сдвигу. Этот факт является неожиданным, но сравнительно незначительные отличия в значениях индуктивных эффектов этильной (+I, 6,30) и пропильной (+I, 6,68) групп позволяют судить об отсутствии существенного влияния на положение основных маркерных протонов в структурах **C1** и **C2** (табл. 2, 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры тетракетонов 1 записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР 1 Н соединений 1 получены на приборе "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в ДМСО- d_6 и СDС l_3 , внутренний стандарт — ТМС. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексанацетон, 3:1, хроматограммы проявляют парами иода. Константы и выходы соединений 1a-d приведены в таблица 1, а спектральные характеристики — в таблицах 2 и 3. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Синтез 1,6-дизамещенных 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов (1a-d). Общая методика. К 100 мл метанола, предварительно перегнанного над натрием, добавляют порциями 1,15 г (50 ммоль) натрия, метанол отгоняют, к сухому метилату натрия добавляют 150 мл абсолютного диэтилового эфира, при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям смесь 3.7 мл (50 ммоль) ацетона (для синтеза соединения 1а), 4,4 мл (50 ммоль) бутанона (для синтеза соединения **1b**), 5,3 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения 1с) или 2,2 мл (25 ммоль) бутанона и 2,7 мл (25 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **1d**), 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и нагревают 0,5-2 часа. Осадок отфильтровывают, добавляют при перешивании и охлаждении 15 мл 15% соляной кислоты, продукт кристаллизуют из этилацетата. Получают бесцветные кристаллы соединений 1а-d.

(3Z,5Z)-4,5-Дигидроксиокта-3,5-диен-2,7-дион (1а). Бесцветные кристаллы. Выход 2,35 г (34%), т. пл. 118-120°С (лит.: 122-123°С [3]). Найдено, %: С 56,72; Н 6,24. $C_8H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 56,47; Н 5,92.

Кафедра химии

(4Z,6Z)-5,6-Дигидроксидека-4,6-диен-3,8-дион (1b). Бесцветные кристаллы. Выход 1,90 г (33%), т. пл. 76-78°С (лит.: 75-76°С [3]). Найдено, %: С 60,87; Н 7,45. С₁₀Н₁₄О₄. Вычислено, %: С 60,59; Н 7,11.

(5Z,7Z)-6,7-Дигидроксидодека-5,7-диен-4,9-дион (1c). Бесцветные кристаллы. Выход 4,0 г (43%), т. пл. 58-60°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$ (форма **B**): 3253 (ОН _{хелат}), 3097 (СН), 2962 v_{as} (СН $_{3}$), 2932 v_{as} (СН $_{2}$), 2896 v_{s} (СН $_{3}$), 2872 v_{s} (СН $_{2}$), 1556 шир. (С(1,6)=О _{хелат}), 1460 δ_{as} (СН $_{3}$), 1397 $\delta_{крутильные}$ (СН $_{2}$), 1353 δ_{s} (СН $_{3}$), 1285 $\delta_{веерные}$ (СН $_{2}$), 1142, 1094, 1070, 1036, 942, 903, 873 $v_{скелетные}$ (С-С), 793 $\delta_{маятниковые}$ (СН $_{3}$), 579 $v_{скелетные}$ (С-С). Найдено, %: С 63,92; Н 8,33. С $_{12}$ Н $_{18}$ О₄. Вычислено, %: С 63,69; Н 8,02.

(4Z,6Z)-5,6-Дигидроксиундека-4,6-диен-3,8-дион (1d). Бесцветные кристаллы. Выход 1,70 г (37%), т. пл. 103-105°С. ИК спектр, v, см⁻¹ (форма B): 3250 (ОН _{келат}), 3098 (СН), 2963 ν_{as} (СН₃), 2924 ν_{as} (СН₂), 2873 ν_{s} (СН₃), 2853 ν_{s} (СН₂), 1556 шир. (С(1,6)=О_{хелат}), 1461 δ_{as} (СН₃), 1399 $\delta_{крутильные}$ (СН₂), 1375 δ_{s} (СН₃), 1288 $\delta_{веерные}$ (СН₂), 1137, 1092, 1047, 1000, 875, 801 $\nu_{скелетные}$ (С-С), 783 $\delta_{маятниковые}$ (СН₃), 573 $\nu_{скелетные}$ (С-С). Найдено, %: С 62,44; Н 7,71. С₁₁Н₁₆О₄. Вычислено, %: С 62,25; Н 7,59.

ЛИТЕРАТУРА

- Poje M.,Balenović K. // J. Heterocycl. Chem. 1979. V. 16. N 3. P. 417-420.
- 2. Игидов Н.М., Козьминых Е.Н., Софьина О.А., Широнина Т.М., Козьминых В.О. // Химия гетероциклических соединений. 1999. № 11.С. 1466-1475;

Igidov N.M., Kozminykh E.N., Sof'ina O.A., Shironina T.M., Kozminykh V.O. // Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1999. N 11. P. 1466-1475 (in Russian).

- Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2007. Вып. 5 (69). С. 138-148;
 - Kozminykh V.O., Goncharov V.I., Kozminykh E.N. // Vestnik Orenburgskogo Gos.Universiteta. 2007. V. 5 (69). P. 138-148 (in Russian).
- 4. **Кириллова Е.А., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Козьминых В.О., Дворская О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 18-22;
 - Kirillova E.A., Mukovoz P.P., Vinogradov A.N., Kozminykh V.O., Dvorskaya O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P.18-22 (in Russian).
- Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Пихлайя К., Овчаренко В.В. // Изв. Академии Наук. Серия хим. 2002. № 2. С. 197-212;
 - Zelenin K.N., Alekseev V.V., Pikhlaiya K., Ovcharenko V.V. // Izv. Akademii Nauk. Ser. Khim. 2002. N 2. P. 197-212 (in Russian).
- Zelenin K.N., Alekseyev V.V. // Targets in Heterocyclic Systems. 1997. V. 1. P. 83-116.

В.В. Коншин, А.А. Андреев, А.А. Турмасова, Дж.Н. Коншина

СИНТЕЗ ДИАЛКИНИЛСИЛАНОВ

(Кубанский государственный университет) e-mail: organotin@mail.ru

Силилированием 1-алкинов бис(амино) диорганосиланами и аминодиметил (фенилэтинил) силанами в присутствии хлорида цинка получены диалкинилсиланы с выходами 28 – 74 %.

Ключевые слова: аминосиланы, 1-алкины, алкинилсиланы, хлорид цинка, силилирование

Соединения, содержащие несколько ацетиленовых фрагментов при атоме кремния являются удобными исходными веществами для синтеза силолов [1,2], дендримеров, обладающих уникальными оптофизическими свойствами и являющимися потенциальными электролюминесцентными материалами [3], и различных гетероциклических соединений [4,5,6].

В качестве основных методов синтеза диалкинилсиланов используются реакции металлпроизводных ацетилена — алкинилидов лития [7], цинка [8,9] и меди [10] или реактивов Иоцича [11] с диорганодихлорсиланами.

Нами совместно с американскими коллегами [12] был разработан прямой способ силилирования 1-алкинов аминосиланами в присутствии галогенидов цинка, основанный на активации электрофильных свойств кремнийорганического субстрата, в противоположность обычно используемой активации нуклеофильных свойств 1-алкина, путем перевода его в анионное состояние. В настоящей работе показана возможность использования разработанного метода создания связи Si-C_{Sp} для синтеза диалкинилсиланов.

Взаимодействие бис(амино)диорганосиланов с 1-алкинами осуществляли в условиях, аналогичных используемым в реакции аминотриорганосиланов [12], однако применяли иное соотношение реагентов. Если при получении алкинил-

триорганосиланов использовался полуторократный избыток аминосилана, то в данном случае соотношение было эквимольным. Это обусловлено тем, что образующиеся после гидролиза избыточного количества аминосилана линейные и циклические силоксаны могут затруднить выделение целевого продукта. Наилучшие выходы целевых диалкинилсиланов получены при проведении реакции в среде 1,4-диоксана в течение 3 часов при температуре 100 °C в присутствии 20 % избытка хлорида цинка (схема 1).

Таблица 1
Взаимодействие диаминосиланов с 1-алкинами
Table 1. Interaction of diaminosilanes with 1-alkynes

| | oie 1. Interaction of | T COLUMN TO STATE OF THE STATE | • |
|----|-----------------------|---|----------------------------------|
| № | 1-Алкин | Аминосилан | Выход диал- кинилсилана, % |
| 1 | | Me ₂ Si(NEt ₂) ₂ | 62 |
| 2 | | Me ₂ Si(NBu ₂) ₂ | 50 |
| 3 | | Me_2Si-N | 72 |
| 4 | | | 52 |
| 5 | B | Me_2Si-N | 74 |
| 6 | O ₂ N | Me_2Si-N | 72 |
| 7 | n-Bu-== | Me_2Si-N | 68 |
| 8 | Me ₃ Si—== | $Me_2Si - N$ | 40 |
| 9 | OCI | Me_2Si-N | 35 |
| 10 | | MePhSi(NEt ₂) ₂ | 28 |

Вещества **3a**, **3d** выделены вакуумной перегонкой после обработки реакционной массы 2 М соляной кислотой, экстракции и удаления растворителя, вещества **3b**, **3c**, **3e-g** — колоночной хроматографией на силикагеле с использованием смеси гексан — этилацетат в качестве элюента или перекристаллизацией из гексана.

Силилирование 1-алкинов аминодиметил-(фенилэтинил)силанами в присутствии хлорида цинка также приводит к получению диалкинилсиланов, при этом возможно получение и несимметричных диалкинилсиланов:

R` = Et (**4a**), пиперидил (**4c**), морфолил (**4d**); R = n-Bu (**2d**), n-Hex (**2j**), CH₂OC(O)CH₂Cl (**2f**), CH₂OC(O)C₆H₃-3,5-NO₂ (**2i**) Схема 2 Scheme 2

Таблица 2

Использование аминодиметил(фенилэтинил)силанов для синтеза диалкинилсиланов Table 2. Using aminodimethyl(phenylethynyl)silanes for the synthesis of dialkynylsilanes

| № | 1-Алкин | Условия реакции | Выход ди- алкинил- силана, % |
|---|----------|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 | | $Me_2(PhC \equiv C)SiNEt_2$ | 56 |
| 2 | | Me Me-Si- | 57 |
| 3 | | Me -Si - N | 47 |
| 4 | n-Bu—== | Me Me-Si | 58 |
| 5 | n-Hex—== | Me Me-Si- | 44 |

| 6 | O CI | Me Ne-Si- | 35 |
|---|--|-----------|----|
| 7 | O ₂ N———————————————————————————————————— | Me Ne-Si- | 47 |

Таким образом, предложен препаративный способ получения диалкинилсиланов по реакции электрофильного силилирования 1-алкинов аминосиланами, являющийся удобной альтернативой традиционно применяемому методу силилирования с использованием металлоорганических реагентов, позволяющий синтезировать целевые соединения, содержащие в том числе реакционноспособные функциональные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C регистрировали на приборе JEOL ECA400 или Bruker WM-250 в растворе CDCl₃ (Fluka), в качестве стандарта использовали остаточные протоны растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige. Контроль за ходом реакций осуществляли тонкослойной хроматографией на пластинках Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ и хромато-масс-спектрометрически, с использованием прибора Shimadzu GC-2010 с МСД Shimadzu QP-2010 Plus: колонка Agilent HP-Ultra 2.50 m, программируемый нагрев от 50 до 280°C со скоростью 10°C/мин. Масс-спектры получены на приборе Kratos MS-30, ионизирующее напряжение 70 эВ, прямой ввод при температуре испарителя 200°C.

Фенилацетилен, 1-гексин, 1-октин (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Растворители подготавливали общепринятыми методами [13].

3-Нитрофенилацетилен получен по методике [14], 4-бромфенилацетилен – по методике [15].

Общая методика синтеза диалкинилсиланов. К суспензии 0.096 моль (13.05 г) ZnCl₂ в 70 мл 1,4-диоксана прибавляют 0.04 моль (9.04 г) диметилдипиперидиносилана (1c) и 0.08 моль (8.16 г) фенилацетилена. Реакционную массу перемешивают при температуре кипения растворителя в течение 3 ч. После обработки реакционной массы 2М HCl, экстракции и фракционирования в вакууме выделен диметилди(фенилэтинил)силан (3a) с выходом 72 %. Т. пл. 80°С (гексан). ИК спектр (v, см⁻¹, KBr): 3080 (Csp²-H), 2962 (Csp³-H),

2158 (\subseteq C), 1573, 1488 (Csp 2 -Csp 2), 1251 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (250 МГц, CDCl $_3$): 0.50 (c) 6H (Si-C $_{13}$), 7.29-7.37 (м) 6H, 7.50-7.54 (м), 4H (С $_{6}$ $_{14}$). Спектр ЯМР 13 С, δ , м.д. (75 МГц, CDCl $_3$): 0.59 (CH $_3$), 90.73 (Si- $_{12}$ C), 106.02 (С= $_{13}$ C-C), 122.80, 128.31, 128.95, 132.24. Масс-спектр (ЭУ, 70 eV), m/z (I): 260 (М $^+$, 27), 245 (М $^+$ -15, 100), 217 (10), 129 (31).

Лит. данные [16]: Т. пл. 80.5-81.5°С.

Ди(4-бромфенилэтинил)диметилсилан 3b: Выход 74 %. Т. пл. 180°С. ИК спектр $\sqrt{}$, см $^{-1}$, KBr): 3089, 3072 (Csp²-H), 2969 (Csp³-H), 2158 (С \equiv С), 1579, 1486 (Csp²-Csp²), 1249 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (250 МГц, CDCl $_3$): 0.48 (c) 6H (Si-С $\underline{\text{H}}_3$), 7.35 (д, 1.75 Гц) 4H, 7.44 (д, 1.75 Гц), 4H (С $_6\underline{\text{H}}_4$). Спектр ЯМР 13 С δ , м.д. (75 МГц, CDCl $_3$): 0.46 (CH $_3$), 91.88 (Si-С $_2$ C), 104.90 (С $_3$ C-C), 121.63, 123.42, 131.64, 133.63 (С $_6$ H $_4$). Масс-спектр (ЭУ, 70 eV), m/z (I): 418 (М $_3$, 8), 403 (М $_3$ -15, 100), 183 (10), 129 (10).

Диметил-бис(3-нитрофенилэтинил)силан 3c: Выход 72 %. Т. пл. 151°С. ИК спектр (ℓ , см $^{-1}$, KBr): 3109, 3089 (Csp²-H), 2953 (Csp³-H), 2166 (С≡С), 1573, 1462 (Csp²-Csp²), 1537, 1354 (NO₂), 1251 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (400 МГц, CDCl₃): 0.52 (c) 6H (Si-C<u>H</u>₃), 7.70 (м) 1H, 7.86 (т), 1H, 8.06 (м) 1H, 8.15 (м) 1 H (С₆<u>H</u>₄). Спектр ЯМР 13 С δ , м.д. (75 МГц, C DCl₃): 0.52 (CH₃), 92.72 (Si-C≡C), 101.12 (С≡С-С), 125.17, 125.65, 129.94, 130.08, 138.46, 146.01 (С₆H₄).

Ди(*н*-бутилэтинил)диметилсилан 3d: Выход 68 %. Бесцветное масло. Т. кип. 103-104°С / 1 мм.рт.ст. ИК спектр (v, см⁻¹, тонкая пленка): 2960, 2935, 2875 (Сsр³-H), 2177 €С), 1249 (Si -C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (250 МГц, CDCl₃): 0.32 (c) 6H (Si-CH₃), 0.93 (т) 6H (СH₃), 1.47 (м) 8H (СH₂CH₂), 2.25 (т) 4 H (Сsp-CH₂). Спектр ЯМР 13 C, δ ,м.д. (75 МГц, CDCl₃): 0.88 (Si-CH₃), 13.80 (CH₃), 19.72 (CH₂), 22.14 (CH₂), 30.56 (CH₂), 82.04 (Si-C≡C), 107.63 (С≡С-С).

Лит. данные [16]: Т. кип. 68° C/0.15 мм.рт.ст.

Диметил-бис(триметилсилилэтинил)си-лан Зе: Выход 40 %. Т. пл. 27°С. ИК спектр (v, см¹, КВг): 2960 (Сsp³-H), 2106 (€С), 1259 (Si -C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (250 МГц, CDCl₃): 0.24 (с) 18H (Si-СН₃), 0.38 (с) 6H (Si-СН₃). Спектр ЯМР ¹³С (75 МГц, CDCl₃): -0.14 (СН₃), 0.48 (СН₃), 109.78 (Ме₂Si-С≡С), 115.28 (С≡С-SiMe₃). Массспектр (ЭУ, 70 eV), m/z (I): 252 (М⁺, 33), 237 (М⁺-15, 100), 207 (9), 179 (9), 155 (17).

Диметил-*бис*(хлорацетоксипропинил)силан **3f:** Выход 35 %. Т. пл. 61-62°С. ИК спектр (v, см⁻¹, КВг): 2968 (Csp³-H), 2196 (С≡С), 1749 (С=О), 1259 (Si-C). Спектр ЯМР ¹Н δ, м.д. (250 МГц,

CDCl₃): 0.31 (c) 6H (Si-C<u>H</u>₃), 4.07 (c) 4H (O-C<u>H</u>₂), 4.76 (c) 4H (C<u>H</u>₂-Cl). Спектр ЯМР ¹³С δ , м.д. (75 МГц, CDCl₃): 0.19 (<u>C</u>H₃), 41.14 (<u>C</u>H₂-Cl), 53.92 (CH₂-O), 90.08 (Me₂Si-<u>C</u>=C), 102.28 (C=<u>C</u>-C), 163.71 (C=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 eV), m/z (I): 321 (М⁺, 0.7), 245 (5), 229 (5), 153 (89), 95 (85).

Метилфенил-бис(фенилэтинил)силан [17] **3g:** Выход 28 %. ИК спектру(см $^{-1}$, КВr): 3069, 3051, 3020 (Csp 2 -H), 2959, 2899 (Csp 3 -H), 2158 (С \equiv С), 1593, 1489 (Csp 2 -Csp 2), 1251 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H δ , м.д. (400 МГц, CDCl $_3$): 0.49 (c) 3H (Si-С $\underline{\rm H}_3$), 7.39 (м) 6H, 7.50 (м) 3H, 7.59 (м) 4H, 7.90 (м) 2H. Спектр ЯМР 13 С δ , м.д. (75 МГц, CDCl $_3$): 0.19 ($\underline{\rm CH}_3$), 89.10 (Me $_2$ Si- $\underline{\rm C}$ \equiv C), 107.68 (С \equiv C-C), 122.52, 128.10, 128.11, 128.34, 129.15, 130.12, 132.34, 134.22 (${\rm C}_6{\rm H}_5$).

Синтез несимметричных диалкинилсиланов. К суспензии 0.036 моль (4.9 г) ZnCl₂ в 70 мл 1,4-диоксана прибавляют 0.03 моль (7.3 г) диметил(фенилэтинил)пиперидиносилана (4c) и 0.03 моль (2.46 г) гексина-1. Реакционную массу перемешивают при температуре 70°C в течение 3 ч. После гидролиза реакционной массы, экстракции и фракционирования в вакууме выделен (и-бутилэтинил)диметил(фенилэтинил)силан 5а с выходом 58%. Т. кип. 116-117°С/1 мм.рт.ст., n_D^{20} 1.5300. ИК спектру,(см ⁻¹, тонкая пленка): 3081, 3017 (Csp²-H), 2960, 2873 (Csp³-H), 2177, 2161 (ŒC), 1594, 1487 (Csp ²-Csp²), 1249 (Si-C). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (400 МГц, CDCl₃): 0.37 (c) 6H (Si-CH₃), 0.92 (T) 3H (CH₃), 1.49 (M) 4H (CH_2CH_2) , 2.27 (T) $(Csp-CH_2)$, 7.25-7.33 (M) 3H, 7.47-7.51 (м) 2H (C_6H_5). Спектр ЯМР ¹³С, δ ,м.д. (75 МГц, CDCl₃): 0.78 (Si-CH₃), 13.68 (CH₃), 19.77 (CH_2) , 22.04 (CH_2) , 30.58 (CH_2) , 81.11 (Si-C=C), 91.35 (Si-C≡C), 105.43 (C≡C-C), 109.08 (€ C-C), 122.92, 128.20, 128.76, 132.12 (C₆H₅). Macc-спектр $(\Im Y, 70 \text{ eV}), \text{ m/z (I): } 240 \text{ (M}^+, 10), 225 \text{ (M}^+-15, 100),}$ 198 (13), 183 (24), 169 (31).

Аналогично получены соединения **5b-d**.

(*н*-Гексилэтинил)диметил(фенилэтинил)-силан 5b: выход 44 %. Бесцветное масло. ИК спектр (v, см $^{-1}$, тонкая пленка): 3088, 3010 (Csp 2 -H), 2958, 2853 (Csp 3 -H), 2177, 2162 ($\stackrel{\frown}{}$ CC), 1598, 1486 (Csp 2 -Csp 2), 1248 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (400 МГц, CDCl $_3$): 0.38 (c) 6H (Si-C $_3$), 0.88 (т) 3H (С $_3$), 1.26-1.57 (м) 8 H (С $_3$), 2.25 (т) (Сsp-С $_3$), 7.27-7.32 (м) 3H, 7.46-7.52 (м) 2H (С $_3$). Спектр ЯМР 13 С, δ , м.д. (75 МГц, CDCl $_3$): 0.76 (Si-CH $_3$), 14.13 (CH $_3$), 20.10 (CH $_2$), 22.61 (CH $_2$), 28.44 (CH $_2$), 28.60 (CH $_2$), 31.37 (CH $_2$), 81.10 (Si-С $_3$ CC), 91.33 (Si-С $_3$ CC), 105.45 (С $_3$ CCC), 109.25 ($_3$ CCC), 122.89, 128.25, 128.132.20 (С $_3$ H $_3$). Масс-спектр (ЭУ, 70 eV), m/z (I): 268 (M $_3$, 3), 253 (М $_3$ -15, 100), 209 (23), 159 (56), 145 (92).

Диметил(фенилэтинил)(3-хлорацетокси-пропин-1-ил)силан 5с: выход 35%. Вещество выделено в виде желтоватого масла колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – гексан – этилацетат (10 : 1). ИК спектрсм $^{-1}$, тонкая пленка): 3082, 3057 (Csp²-H), 2963, 2916 (Csp³-H), 2161, 2122 (\bigoplus C), 1752 (C=O), 1595, 1489 (Csp 2 -Csp²), 1257 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (80 МГц, CDCl₃): 0.35 (c) 6H (Si-CH₃), 3.30 (c) 3H (CH₃O), 4.01 (c) 2H (ClCH₂), 4.72 (c) 2H (С \boxplus CCH₂), 7.26 (м) 5H (C₆H₅).

3-(Диметил(фенилэтинил)силил)проп-2-ин-1-ил-3,5-динитробензоат 5d: выход 47 %. Вещество выделено колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CHCl₃. Т. пл. 79-80°С. ИК спектр (у, см $^{-1}$, KBr): 3107, 3097 (Csp²-H), 2962, 2923 (Csp³-H), 2185, 2161 $\not\equiv$ C), 1743 (C=O), 1550, 1346 (NO₂), 1598, 1548 (Csp²-Csp²), 1259 (Si-C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м.д. (400 МГц, CDCl₃): 0.40 (с) 6H (Si-C $_{13}$), 5.05 (с) 2H (C $_{12}$), 7.21-7.49 (м) 5H (C₆H₅), 9.11-9.23 (м) 3H (C₆H₃). Спектр ЯМР 13 C, δ , м.д. (50.32 МГц, CDCl₃): 0.18 (Si-CH₃), 54.86 (CH₂), 89.66 (Si-C $_{13}$ C), 90.80 (Si-C $_{13}$ C), 98.25 (C $_{13}$ C), 106.57 (C $_{13}$ C), 122.41, 122.79, 128.36, 129.18, 129.78, 132.21, 133.26, 148.80, 161.89 (C=O).

ЛИТЕРАТУРА

- Boydston A.J., Yin Y., Pagenkopf B.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10350-10354.
- Boydston A.J., Yin Y., Pagenkopf B.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3724-3725.
- 3. Son H-J., Han W.-S., Kim H., Kim C., Ko J, Lee C., Kang S.O. // Organometallics. 2006. V. 25. P. 766-774.

Кафедра аналитической химии

- Amosova S.V., Martynov A.V., Mahaeva N.A., Beloxerova O.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 946-952.
- Xi Z., Fischer R., Hara R., Sun W-H, Obora Y., Suzuki N., Nakajima K., Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1997.
 V. 119. P. 12842–12848.
- Zhang S., Zhao J., Zhang W.-X., Xi Z. // Org. Lett., 2011. 13 (7). P 1626–1629.
- Ackerhans C., Roesky H., Vidovic D., Magull J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 66-69.
- 8. **Sugita H., Hatanaka Y., Hiyama T.** // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. N 16. P. 2769-2772.
- Sugita H., Hatanaka Y., Hiyama T. // Synlett.1996. P. 637-639.
- Hikaru S., Yasuo H., Tamajiro H. // Chem. Lett. 1996.
 N 5. P. 379-380.
- 11. Новокшонов В.В., Медведева А.С., Демина М.М., Сафронова Л.П., Воронков М.Г. // Журн. орг. химии. 1998. Т. 34. Вып. 10. С. 1488-1494; Novokshonov V.V., Medvedeva A.S., Dyomina M.M., Safronova L.P., Voronkov M.G. // Zhurn. Org. Khimii.

1998. V. 34. N 10. P. 1488-1494 (in Russian).

- Andreev A.A., Konshin V.V., Komarov N.V., Rubin M., Brouwer C., Gevorgyan V. // Org. Lett. 2004. V. 6. N 3. P. 421-424.
- 13. **Armarego W., Chai C.** Purification of Laboratory Chemicals. Elsevier-Science. 2003. 608 p.
- 14. **Матвеева Е.Д., Ерин А.С., Курц А.Л.** // Журн. орг. химии. 1997. Т. 33. Вып. 8. С. 1141-1143; **Matveeva E.D., Erin A.S., Kurts A.L.** // Zhurn. Org. Khimii. 1997. V. 33. N 8. P. 1141-1143 (in Russian).
- Органические реакции. М.: Изд-во иностр. лит-ры 1951. Т. 5. С. 56-57;
 Organic reaction. M.: In. Lit. 1951. V. 5. P. 56-57 (in Russian).
- Ibekwe S.D., Newlands M.J. // J. Chem. Soc. 1965. V. 78. P. 4608–4610.
- Wang F., Wang L., Chen J., Cao Y. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. P. 2012-2018.

А.Ш. Рамазанов*, М.А. Каспарова*, И.В. Сараева*, Д.Р. Атаев**, М.Б. Атаев***

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТИЙАЛЮМИНИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ

(*Дагестанский государственный университет, **Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, ***Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН) e-mail: a_ramazanov_@mail.ru

Изучен химический и фазовый состав литийалюминиевого концентрата (ЛАК), выделенного из геотермальной минерализованной воды; определены удельная поверхность, пористость и распределение пор по размерам в концентрате. Установлено влияние условий термообработки на состав, структуру и свойства ЛАК. Предложена технологическая схема переработки ЛАК, предусматривающая получение карбоната лития и возврат соединения алюминия на стадию синтеза сорбента.

Ключевые слова: литий-алюминиевый концентрат, состав, свойства, геотермальная минерализованная вода

Известно [1-4], что из природных минерализованных вод хлоридного типа литий можно извлечь действием свежеосажденного гидроксида алюминия в виде литийалюминиевого концентрата (ЛАК), основной фазой которого является малорастворимый двойной гидроксид алюминия и в хлоридной форме (ДГАЛ-С1) LiCl·2Al(OH)3·nH2O. Следует отметить, что при формировании в многокомпонентной природной воде ЛАК, имеющий аморфную природу, захватывает значительное количество маточного раствора (влажность 60-80 %) и выделяется в виде осадка переменного состава. В этой связи исследование состава и свойств ЛАК с целью его переработки на товарные соли лития является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований являлся ЛАК, полученный по методике [2] из геотермальной высокоминерализованной литийсодержащей воды Берикейского месторождения Республики Дагестан. Предварительно ЛАК промывали дистиллированной водой при Ж:Т=5, фильтровали на нутчфильтре, сушили при 373±5 К до постоянной массы, затем истирали в агатовой ступке до зернистости порядка нескольких мкм.

Термогравиметрические исследования ЛАК проводили на приборе марки NETZSCH STA 409 PC/PG в токе гелия (навески образцов – 30 мг, скорость нагрева 10 град/мин).

Фазовый состав ЛАК определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu. Для поиска соответствующих фаз в образце использовалась программа Search match из комплекта программ Shimadzu, которая проводила поиск по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 280 000 статей [5].

Исследования микроструктуры и химического состава поверхности ЛАК проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводником Si – (Li) детектором EDX INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Данная система позволяет получать качественные и количественные данные о структуре образца и его элементном составе. Микрофотографии получали в режиме вторичной электронной эмиссии при ускоряющем напряжении до 20 кэВ.

Измерение удельной поверхности образцов ЛАК, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью (ГСО 7912-2001 с аттестованным значением удельной поверхности 76 $\text{м}^2/\Gamma$). В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99,999%). В качестве газа-носителя - газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 60, объемная доля не менее 99,9999%).

Инфракрасные спектры пропускания регистрировали на спектрометре Vertex 70 в области

4000-400 см⁻¹. Точность калибровки позволяла оценивать положение максимумов ИК полос поглощения с ошибкой, не превышающей 0,5 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре. Из предварительно высушенных при 105 °C, мелко растертых образцов готовили таблетки с КВг в соотношении 1:300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты термического анализа ЛАК. На кривой ДСК наблюдаются три эндотермических эффекта: пик при 134,2°С относится к удалению адсорбированной воды, пики при 296,1 и 366,3°С связаны с потерей конституционной воды в ходе дегидратации различных фаз гидроксида алюминия по схеме:

 $Al(OH)_{3 (байрит, дойлент)} \rightarrow AlOOH_{(бемит)} \rightarrow \gamma - Al_2O_3$

Потеря массы ЛАК за счет удаления адсорбированной воды составляет 6,84 % (рис. 1, кр. ТГ), суммарная потеря массы за счет удаления конституционной воды составляет 19,59 %. Всего потеря в массе ЛАК при нагревании до 1000°C составляет 30,4 %.

На основании результатов термического анализа рентгенофазовому анализу подвергнуты три образца: образец № 1 – ЛАК, высушенный при 373±5 К; образец № 2 – ЛАК, прокаленный при 623±10 К и образец № 3 – ЛАК, прокаленный при 823±25 К.

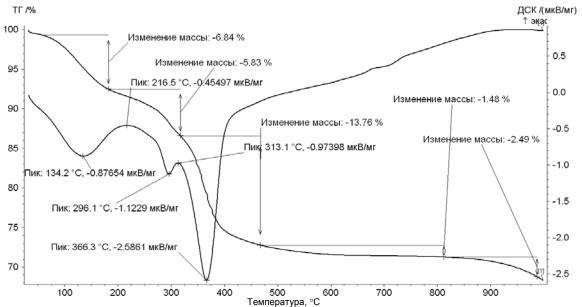
На дифрактограммах всех образцов обнаружены схожие наборы линий, принадлежащие нескольким фазам (рис. 2). Судя по форме некоторых пиков и уровню фона, все образцы имеют определенную долю аморфности, при этом сте-

пень «кристалличности-аморфности» у обнаруженных фаз в образцах разная.

Поиск соответствия по базе данных ICDD PDF-4+ позволил идентифицировать в образце №1 следующие фазы: 1 NaCl (галит); 2 Al(OH)₃ (байерит); 3 Al(OH)₃ (дойлеит); 4 LiCl 2Al(OH)₃ 2H₂O; 5 KCl (сильвинит), на дифрактограммах пики, соответствующие найденным фазам, отмечены номерами в квадратных скобках.

По дифрактограмме образца № 1 - ЛАК, высушенного при 373±5 К (рис.2, а) хорошо видно, что преобладающей фазой и при этом наиболее кристаллической является NaCl, далее идет КСl, тоже с высокой степенью кристалличности, затем идут оба политипа Al(OH)₃, пики более размытые и степень кристалличности меньше. Наиболее размытые пики и наибольшая степень аморфности наблюдается у фазы LiCl 2Al(OH)₃·2H₂O. Тем не менее, на дифрактограмме исходного образца эта фаза заметна и определяема с достаточной степенью точности.

Дифрактограммы прокаленных образцов ЛАК № 2 (623±10 K) и № 3 (823±25 K) очень похожи между собой и отличаются от исходного образца тем, что кроме пиков NaCl, пики всех остальных фаз становятся слабыми и едва различимыми на фоне сильных пиков NaCl (рис.2, b и с). Это, повидимому, говорит о том, что в результате прокаливания увеличивается степень аморфности почти всех фаз, в особенности LiCl2Al(OH) $_3$ nH $_2$ O, которая является наименее заметной и различимой в данных образцах. При этом фаза байерита после прокаливания уже не определяется.



Puc. 1. Термогравитограмма литийалюминиевого концентрата, выделенного из природной воды Fig. 1. Thermogravitogram of litium-aluminum concentrate extracted from natural water

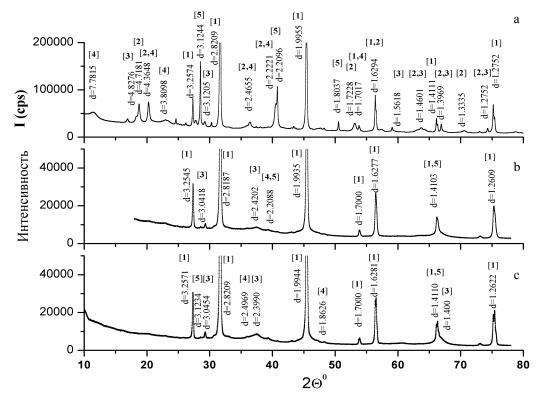


Рис. 2. Дифрактограммы трех образцов ЛАК: a -№ 1; b - № 2; c - № 3 Fig. 2. Diffraction patterns of three samples of LAC: a - N 1; b - N 2; c - N 3

Помимо автоматического поиска фаз программой Search match, в образцах после прокаливания проведен дополнительно ручной поиск, который показал возможность присутствия фазы Al_2O_3 , одной или нескольких модификаций. Однако точность определения данных фаз невысокая и сделать однозначный вывод о присутствии какойлибо определенной модификации невозможно вследствие того, что пики слабые, размытые и их количество небольшое.

Результаты анализа элементного состава поверхностей ЛАК, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что содержание кислорода в поверхностном слое ЛАК, прокаленного при 623±10 К, примерно на 9 % меньше за счет потери воды, чем в ЛАК высушенном при 373±5 К, при этом содержание остальных элементов увеличивается. В связи тем, что рентгеновским микроанализатором невозможно определить содержание Li⁺, химический состав ЛАК изучен также применением физико-химических и химических методов анализа. На основании комплекса проведенных исследований определен качественный и количественный состав ЛАК, высушенного при 373±5 К (табл. 2).

Высокое содержание NaCl и других хлоридов в концентрате предопределяет необходимость его переработки на соль лития с возвратом соединения алюминия на стадию синтеза сорбен-

та. Для этого порции ЛАК, предварительно подвергнутые температурной обработке в интервале температур $373-623~\rm K$ для экстракции $\rm Li^+$, обработаны дистиллированной водой (соотношение Ж:T=20) при 293 K в течение 120 минут, при постоянном перемешивании.

Таблица 1
Элементный состав (масс.%) поверхностей ЛАК
Table 1. Elemental composition (wt.%) of LAC surfaces

| <i>T</i> , K | О | Na | Al | Cl | K | Ca |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 373±5 | 43,79 | 15,15 | 12,51 | 28,23 | 0,22 | 0,10 |
| 623±10 | 34,80 | 18,32 | 14,35 | 32,12 | 0,27 | 0,14 |

Таблица 2 Химический состав ЛАК Table 2. Chemical composition of LAC

| Компоненты | Содержание, % |
|---|---------------|
| LiCl 2Al(OH) ₃ 2H ₂ O | 35,49 |
| Al(OH) ₃ | 18,44 |
| NaCl | 38,53 |
| KCl | 0,42 |
| CaCl ₂ | 0,28 |
| H_2O | 6,84 |

Установлено, что максимум степени извлечения Li⁺ наблюдается из ЛАК, прокаленного при 623±10 К (рис. 3), в котором разрушена фаза LiCl·2Al(OH)₃·nH2O с образованием плохокристаллизованного LiCl, распределенного в матрице

оксида алюминия (рис. 2). Снижение степени извлечения Li⁺ из концентрата прокаленного при 450°C и выше, по-видимому, связано со спеканием LiCl с оксидом алюминия с образованием трудновыщелачеваемых алюминатов лития.

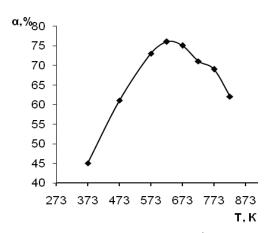


Рис. 3. Зависимость степени экстракции Li⁺из ЛАК дистиллированной водой от температуры обработки концентрата Fig. 3. The degree of extraction degree of the Li from LAC with a distilled water vs the temperature of concentrate processing

Данное утверждение подтверждают также и результаты определения удельной поверхности и пористости ЛАК, обработанных при разных температурах (табл. 3).

Таблица 3
Удельная поверхность и пористость ЛАК, обработанного при разных температурах
Тable 3. Specific surface and porosity of the LAC
treated at different temperatures

| | treated at different temperatures | | | | | | | | | | |
|----------|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|---------------|--|--|--|--|--|--|
| Т обра- | $S, M^2/\Gamma$ | $V_{\rm mu}$,см $^3/_{\Gamma}$ | $V_{\rm me}$, cm ³ / Γ | $V_{\rm ma}$, cm ³ / Γ | ΣV , | | | | | | |
| ботки, К | 3, M /1 | <i>R</i> ≤1,5 нм | <i>R</i> 1,5-50 нм | <i>R</i> >50 нм | cm^3/Γ | | | | | | |
| 373±5 | 24,3 | - | 0,032 | 1 | 0,032 | | | | | | |
| 623±10 | 58,5 | 0,001 | 0,056 | 0,005 | 0,062 | | | | | | |
| 773±25 | 48,0 | 0,005 | 0,035 | 0,010 | 0,050 | | | | | | |

Установлено, что повышение температуры обработки ЛАК с 373±5 до 623±10 К приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор концентрата в 2,4 и 1,9 раза соответственно. При этом наблюдается увеличение объема мезопор с 0,032 до 0,056 см³/г и образование микрои макропор, которые отсутствовали в образце ЛАК, высушенном при 373±5 К. Увеличение температуры прокаливания концентрата с 623±10 до 773±25 К приводит к иной картине. Удельная поверхность, общий объем и объем мезапор уменьшаются на 18, 19 и 38 %, соответственно, что свидетельствует о протекании процесса спекания концентрата при 773±25 К и выше.

 $\hat{\text{И}}$ зучена также зависимость степени перехода Li^+ в водную фазу из концентрата, прокален-

ного при 623±10 К от температуры экстракции при соотношении Ж:Т=20 в течение 120 минут в режиме термостатирования (рис. 4).

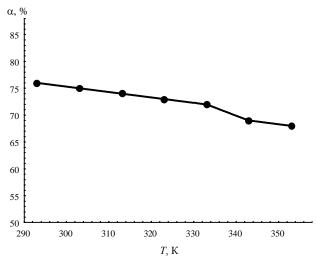


Рис. 4. Зависимость степени перехода ионов ${\rm Li}^+$ в водную фазу из концентрата, прокаленного при 623 \pm 10 K, от температуры экстракции

Fig. 4. The degree of transfer of Li^+ ions to the aqueous phase from concentrate calcined at $623 \pm 10 \text{ K}$ vs the temperature of extraction

Некоторое снижение степени десорбции ${\rm Li}^+$ (рис. 4) при температурах экстракции >323 К можно объяснить интенсификацией обратного процесса хемосорбции ${\rm Li}^+$ гидроксидом алюминия по схеме: ${\rm LiCl} + 2{\rm Al}({\rm OH})_3 + {\rm nH}_2{\rm O} \leftrightarrow {\rm LiCl} \ 2{\rm Al}({\rm OH})_3 \, {\rm nH}_2{\rm O} \ {\rm c}$ повышением температуры и увеличением концентрации ${\rm LiCl}$ в растворе.

В связи с тем, что с ростом концентрации LiCl в растворе степень перехода Li⁺ из твердой фазы в жидкую уменьшается, необходимо создать условия, способствующие смещению равновесия, которое устанавливается между LiCl в растворе и остаточным содержанием его в твердой фазе. Для реализации данной рекомендации гидротермальной обработке в экстракторе Сокслета подвергали в течение 2 часов примерно одинаковые по объему (100 см³), но разные по массе образцы ЛАК: № 1 — свежеосажденный с влажностью примерно 60 %, № 2 - высушенный при 373 \pm 5 К и № 3 - прокаленный при 623 \pm 10 К.

Таблица 4
Зависимость степени извлечения ионов лития из
ЛАК в аппарате Сокслета

Table 4. The degree of extraction of lithium ions from the LAC in a Soxhlet apparatus

| the Erie in a sommet apparatus | | | | | | |
|--------------------------------|------------|-----|-----|--|--|--|
| ЛАК | № 1 | № 2 | № 3 | | | |
| α, % | 69 | 36 | 61 | | | |

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что гидротермальная обработка влажного

ЛАК протекает несколько интенсивнее, чем прокаленного при 623±10 К. В пользу обработки влажного осадка можно отметить также отсутствие энергетических затрат на прокаливание ЛАК.

Однако при этом надо учесть следующие обстоятельства в пользу обработки прокаленного ЛАК. Во-первых, загружать в экстрактор прокаленный, сыпучий материал гораздо проще и удобней. Во-вторых, содержание лития в единице объема (массы) в прокаленном концентрате примерно в 3 раза больше, чем во влажном. Поэтому при обработке прокаленного ЛАК количество извлеченного Li⁺ в раствор в 2,5-3 раза больше, чем из влажного концентрата. Обработкой одним и тем же объемом воды 4-5 порций концентрата можно достичь концентраци LiCl в растворе без упаривания 130-150 г/дм³, из которого действием карбоната натрия можно осадить карбонат лития:

 $2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + 2 \text{ NaCl}$

С целью возврата адсорбента на стадию извлечения Li⁺ из исходной воды определены условия растворения алюминийсодержащей твердой фазы в 6 М растворе HCl при мольном отношении Al:HCl, равном 1:3. Установлено, что твердая фаза после гидротермальной обработки ЛАК высушенного при 373±5 К растворяется в соляной кислоте в течение 15 минут без кипячения, а остаток от ЛАК, прокаленного при 623±10 К – за 7 минут кипячения.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно предложить схему переработки ЛАК, включающую следующие основные стадии: 1) прокаливание концентрата при 623±10 К; 2) гидротермальная обработка концентрата в аппарате Сокслета; 3) осаждение Li₂CO₃ из полученного экстракта действием раствора Na₂CO₃; 4) растворение алюминийсодержащего остатка в со-

Кафедра аналитической и фармацевтической химии

ляной кислоте для возврата хлорида алюминия на стадию синтеза сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракты № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.** Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2008. 291 с.;
 - **Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D.** Chemistry and technology of lithium compounds from lithium-containing raw materials. Novosibirsk: Academ. publ. Geo, 2008. 291 p. (in Russian).
- Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 6-8;
 - Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A., Saraeva I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 6-8 (in Russian).
- 3. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А, Сараева И.В., Атаев Д.Р., Ахмедов М.И., Камалутдинова И.А. // Вестник Дагестанского научного центра. 2010. № 37. С. 23-28; Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Ataev D.R., Akhmedov M.I., Kamalutdinova I.A. // Vestnik Dagestanskogo Nauchnogo Tsentra. 2010. N 37. P. 23-28(in
- Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В. // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. Волгоград: ВГТУ. 2011. Т. 2. С. 531.

Russian).

- Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A., Saraeva I.V. // Abstracts of the XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Volgograd: VGTU. 2011. V. 2. P. 531 (in Russian).
- Программа Search match по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File);
 - The program of the Search match on the database of the ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File).

М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Меркин*, О.В. Захаров, Н.Ю. Шаронов

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССА ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет, *ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова") e-mail: physchem@isuct.ru

Показана возможность математического описания реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации в закрытой системе с параллельным протеканием процесса дегидрирования растворителя. Установлено, что предложенная кинетическая модель описывает все основные закономерности параллельного дегидрирования 2-пропанола в условиях жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 4-нитроанилина, диэтилового эфира малеиновой кислоты и ацетоуксусного эфира на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол – вода.

Ключевые слова: жидкофазная каталитическая гидрогенизация, дегидрирование, растворитель

Авторами [1,2] термодинамически и экспериментально обосновано установление адсорбционно-химических равновесий на поверхности переходных металлов и катализаторов жидкофазной гидрогенизации. Адсорбционно-химические равновесия обусловлены дегидрированием органических компонентов растворителей при изменении поверхностной концентрации адсорбированного водорода. В условиях равновесия концентрации продуктов дегидрирования растворителя определяются парциальным давлением водорода [1].

Очевидно, что адсорбционно-химические равновесия будут оказывать влияние на кинетику реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений. Ранее в работах [3-5] факт протекания параллельного дегидрирования 2-пропанола в ходе реакций гидрогенизации нитробензола, 4-нитроанилина, 2-нитроанизола, диэтилового эфира малеиновой кислоты и ацетоуксусного эфира, проведенных на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол - вода, был установлен экспериментально. Из полученных данных следует, что при гидрогенизации ацетоуксусного эфира концентрация ацетона в растворе резко возрастала уже в начале реакции и далее в широком интервале концентраций гидрируемого соединения оставалась постоянной. Напротив, в реакциях гидрогенизации 4-нитроанилина, 2-нитроанизола и диэтилового эфира малеиновой кислоты кинетические кривые процесса дегидрирования 2-пропанола имели четкий максимум в области средних концентраций гидрируемых соединений, причем максимальные концентрации ацетона зависели от природы гидрируемого соединения. В реакции гидрогенизации нитробензола в зависимости от начальной концентрации гидрируемого соединения кинетические кривые параллельного дегидрирования растворителя могут изменять свою форму. Несомненно, такие изменения вида кинетических кривых параллельного дегидрирования 2-пропанола в условиях жидкофазной гидрогенизации связаны с особенностями конкурентных адсорбционных взаимодействий ацетона и гидрируемых соединений с активными центрами поверхности катализатора и могут обсуждаться только в рамках обобщающей кинетической модели реакции.

Цель настоящей работы – разработка кинетической модели реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации с учетом процессов параллельного дегидрирования растворителя и интерпретация изменения вида кинетических кривых для органических соединений различной природы.

Основные допущения, принятые при построении кинетической модели процесса параллельного дегидрирования активных компонентов растворителей в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Реакция жидкофазной гидрогенизации органического соединения R с газообразным водородом H_2 с образованием продукта RH_2 протекает в адсорбционном слое поверхности катализатора. Водород и гидрируемое соединение адсорбируются на различных типах активных центров поверхности [4-6]. Если обозначить через Z_1 и Z_2 центры, доступные для адсорбции водорода и гидрируемого соединения, то реакцию жидкофазной гидрогенизации органического соединения R в поверхностном слое можно представить в виде стехиометрического уравнения (I):

$$R_{ads}(Z_2) + H_{2_{ads}}(Z_1) \xrightarrow{k_{xa}} RH_{2_{ads}}(Z_2), \qquad (I)$$

где k_{xa} – константа скорости элементарного химического акта на поверхности.

Кинетические закономерности протекания реакции (I) отвечают модели Ленгмюра — Хиншельвуда, возможность применения которой для описания кинетики гидрогенизационных процессов обоснована в работах [7-9].

2. Дегидрирование активного компонента растворителя SH_2 с образованием продукта дегидрирования S протекает параллельно с реакцией в адсорбционном слое поверхности катализатора. Стехиометрическое уравнение реакции параллельного дегидрирования растворителя можно записать в виде (II):

$$Z_1 + SH_{2_{ads}}(Z_2) \underset{k_{gs}}{\overset{k_{ds}}{\Longleftrightarrow}} H_{2_{ads}}(Z_1) + S_{ads}(Z_2), \quad (II)$$

 k_{ds} и k_{gs} – константы скорости прямой и обратной реакции.

Реакция протекает только в присутствии гидрируемого соединения. В отсутствие последнего в каталитической системе устанавливается адсорбционно-химическое равновесие [1].

3. Адсорбция водорода на активных центрах поверхности катализатора протекает обратимо по стехиометрическому уравнению:

$$Z_1 + H_{2_g}(Z_2) \underset{k_\perp}{\overset{k_1}{\Longleftrightarrow}} H_{2_{ads}}(Z_1), \qquad (III)$$

где $\mathbf{k_1}$ и $\mathbf{k_{\cdot 1}}$ - константы скоростей стадий адсорбции и десорбции.

Отношение констант скоростей прямой и обратной стадий реакции (III) равно адсорбционному коэффициенту водорода $b_{\rm H_2}$. Скорость адсорбции определяется степенью заполнения поверхности $\theta_{\rm H_2}$, а также численными значениями адсорбционного коэффициента.

4. Все органические компоненты каталитической системы в ходе реакции гидрогенизации адсорбируются на активных центрах поверхности катализатора \mathbb{Z}_2 по конкурентному механизму. Стехиометрические уравнения стадий адсорбции могут быть записаны в виде:

$$S_{ads}(Z_2) + SH_{2_s} \stackrel{k_2}{\Leftrightarrow} SH_{2_{ads}}(Z_2) + S_S,$$
 (IV)

$$R_{S} + SH_{2_{ads}}(Z_{2}) \stackrel{k_{3}}{\underset{k_{-3}}{\Longleftrightarrow}} R_{ads}(Z_{2}) + SH_{2_{S}},$$
 (V)

$$R_S + R_{ads}(Z_2) \underset{k_{-4}}{\Longleftrightarrow} R_{ads}(Z_2) + S_S,$$
 (VI)

$$R_{\scriptscriptstyle S} + RH_{\scriptscriptstyle 2_{ads}}(Z_{\scriptscriptstyle 2}) \Leftrightarrow R_{\scriptscriptstyle ads}(Z_{\scriptscriptstyle 2}) + RH_{\scriptscriptstyle 2_{\scriptscriptstyle S}} \,, \ \ (VII)$$

$$RH_{2_{ads}}(Z_2) + SH_{2_s} \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\Leftrightarrow}} SH_{2_{ads}}(Z_2) + RH_{2_s}, \text{ (VIII)}$$

где k_i и k_{-i} — константы скоростей стадий конкурентной адсорбции и десорбции органических компонентов. Индексы «s» и «ads» соответствуют растворенному и адсорбированному состоянию вешеств.

Адсорбция органических компонентов системы в ходе реакции гидрогенизации определяется их сравнительной адсорбционной способностью [7], которая характеризуется соответствующими константами обмена $K_{SH,-S}$, $K_{R-SH,-S}$,

 K_{R-S} , K_{R-RH_2} , K_{SH_2-R} , равными отношениям адсорбционных коэффициентов индивидуальных веществ. Свободные центры поверхности катализатора типа \mathbb{Z}_2 в ходе реакции отсутствуют.

5. Реакция параллельного дегидрирования протекает на равнодоступной поверхности катализатора. Влияние стадий аэрации водорода, испарения активных компонентов растворителя и продукта его дегидрирования, а также процессов внешнего массопереноса на скорости стадий дегидрирования и адсорбции органических компонентов каталитической системы устранены методикой проведения кинетического эксперимента [10].

Если реакция жидкофазной гидрогенизации протекает в закрытой системе на равнодоступной поверхности катализатора, то по закону действующих масс скорости отдельных стадий процесса, а также балансовые соотношения между степенями заполнения центров Z_2 органическими компонентами θ_R , θ_{RH_2} , θ_S , θ_{SH_2} могут быть записаны в виде (1)–(9):

$$r_1 = k_{xa} \theta_R \theta_{H_2} \tag{1}$$

$$r_2 = k_{ds}\theta_{SH_2}(1 - \theta_{H_2}) - k_{gs}\theta_S\theta_{H_2} \tag{2}$$

$$r_3 = k_1 P_{H_2} (1 - \theta_{H_2}) - k_{-1} \theta_{H_2} = k_{-1} (b_{H_2} P_{H_2} (1 - \theta_{H_2}) - \theta_{H_2})$$
(3)

$$r_4 = k_2 \theta_S \theta_{SH_2} - k_{-2} \theta_{SH_2} C_S \tag{4}$$

$$r_5 = k_3 \theta_{SH_2} C_R - k_{-3} \theta_R C_{SH_2}$$
 (5)

$$r_6 = k_4 \theta_S C_R - k_{-4} \theta_R C_S \tag{6}$$

$$r_7 = k_5 \theta_{RH_2} C_R - k_{-5} \theta_R C_{RH_2} \tag{7}$$

$$r_8 = k_6 \theta_{RH_2} C_{SH_2} - k_{-6} \theta_{SH_2} C_{RH_2}$$
 (8)

$$\theta_R + \theta_{RH_2} + \theta_S + \theta_{SH_2} = 1 \tag{9}$$

В уравнениях (1)–(9): P_{H_2} – давление водорода; C_R , C_{RH_2} , C_S , C_{SH_2} – концентрации гидрируемого соединения, продукта реакции, продукта дегидрирования и активного компонента растворителя в растворе.

Неоднородность поверхности катализатора по отношению к компонентам каталитической системы может быть учтена зависимостью констант скоростей отдельных стадий (IV)–(VIII) от степени заполнения поверхности катализатора θ_{H_2} , θ_S , θ_{SH_2} , θ_R , θ_{RH_2} .

Если реакция гидрогенизации проводится статическим методом в закрытой системе, то преобразование уравнений (1)–(9) позволяет получить выражения для расчета скоростей изменения концентраций всех реагирующих веществ в растворе и на поверхности катализатора в ходе реакции:

$$\frac{d\theta_{H_2}}{d\tau} = (k_1 P_{H_2} + k_{ds} \theta_{SH_2})(1 - \theta_{H_2}) - \theta_{H_2} (k_{-1} + k_{xa} \theta_R + k_{gs} \theta_S) (10)$$

$$\frac{V}{m_k} \frac{dC_R}{d\tau} = \theta_R (k_{-4} C_S + k_{-3} C_{SH_2} + k_{-5} C_{RH_2}) - C_R (k_3 \theta_{SH_2} + k_5 \theta_{RH_2} + k_4 \theta_S) \tag{11}$$

$$\frac{d\theta_{R}}{d\tau} = C_{R}(k_{3}\theta_{SH_{2}} + k_{4}\theta_{S} + k_{5}\theta_{RH_{2}}) - k_{xa}\theta_{R}k_{3}\theta_{H_{2}} - \theta_{R}(k_{-4}C_{S} + k_{-3}C_{SH_{2}} + k_{-5}C_{RH_{2}})$$
(12)

$$\frac{V}{m_k} \frac{dC_{RH_2}}{d\tau} = \theta_{RH_2} (k_5 C_R + k_6 C_{SH_2}) - C_{RH_2} (k_{-5} \theta_R + k_{-6} \theta_{SH_2}) (13)$$

$$\frac{d\theta_{RH_2}}{d\tau} = k_{xa} \theta_R \theta_{H_2} - \theta_{RH_2} (k_5 C_R + k_6 C_{SH_2}) + 6 \theta_{SH_2} (k_5 C_R + k_6 C_{$$

$$+C_{RH_{2}}(k_{-5}\theta_{R}+k_{-6}\theta_{SH_{2}})$$
 (14)

$$\frac{V}{m_k} \frac{dC_S}{d\tau} = \theta_S (k_2 C_{SH_2} + k_4 C_R) - C_S (k_{-4} \theta_R + k_{-2} \theta_{SH_2})$$

$$\frac{d\theta_{s}}{d\tau} = C_{s}(k_{-2}\theta_{SH_{2}} + k_{-4}\theta_{R}) - k_{gs}\theta_{s}\theta_{H_{2}} + \theta_{s}(k_{4}C_{R} + k_{2}C_{SH_{2}}) + k_{s}\theta_{SH_{2}} + k_{s}\theta_{SH_{2}} + \theta_{S}(k_{4}C_{R} + k_{2}C_{SH_{2}}) + (16)$$

$$\frac{V}{m_k} \frac{dC_{SH_2}}{d\tau} = \theta_{SH_2} (k_{-6}C_{RH_2} + k_3C_R + k_{-2}C_S) -$$

$$-C_{SH_{2}}(k_{-3}\theta_{R}+k_{2}\theta_{S}+k_{6}\theta_{RH_{2}}) \hspace{1cm} (17)$$

$$\frac{d\theta_{SH_2}}{d\tau} = C_{SH_2}(k_2\theta_S + k_{-3}\theta_R + k_6\theta_{RH_2}) + k_{gs}\theta_S\theta_{H_2} - (18)$$
$$-\theta_{SH_2}(k_3C_R + k_{-2}C_S + k_{-6}C_{RH_2}) - k_{ds}\theta_{SH_2}(1 - \theta_{H_2})$$

Рассмотрим возможность использования системы уравнений (10)—(18) для интерпретации вида кинетических кривых процесса параллельного гидрирования ацетона в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации.

В отсутствие гидрируемого соединения в растворе в закрытой системе устанавливается ад-

сорбционно-химическое равновесие, и концентрационные соотношения парциального давления водорода и продукта дегидрирования растворителя описываются соотношениями (19), (20):

$$\frac{\theta_{H_2}}{1 - \overline{\theta}_{H_2}} = b_{H_2} \overline{P}_{H_2} \tag{19}$$

$$K_{ads} = \frac{K_{SH_2-S}}{b_{H_2}} \frac{k_{ds}}{k_{gs}} = \frac{\overline{C}_S \overline{P}_{H_2}}{\overline{C}_{SH_2}}$$
 (20)

Уравнение (20) тождественно уравнению для расчета константы равновесия реакции дегидрирования. Величина K_{SH_2-S} представляет собой константу обмена стадии конкурентной адсорбции продукта дегидрирования и активного компонента растворителя и равна отношению соответствующих адсорбционных коэффициентов b_S и b_{SH_2} .

Уравнения изотерм конкурентной адсорбции продукта дегидрирования и активного компонента растворителя могут быть записаны в виде (21), (22):

$$\theta_{S} = \frac{K_{SH_{2}-S}C_{S}}{C_{SH_{3}} + C_{S}K_{SH_{3}-S}} = \frac{b_{S}C_{S}}{b_{SH_{3}}C_{SH_{3}} + b_{S}C_{S}}$$
(21)

$$\theta_{SH_2} = \frac{C_{SH_2}}{C_{SH_2} + C_S K_{SH_2 - S}} = \frac{b_{SH_2} C_{SH_2}}{b_{SH_2} C_{SH_2} + b_S C_S}$$
(22)

Из уравнений (19)–(22) следует, что в отсутствие гидрируемого соединения в растворе адсорбционное равновесие активного компонента растворителя и продукта его дегидрирования описывают уравнения, аналогичные уравнениям изотермы молекулярной адсорбции из растворов. Стадию адсорбции водорода описывает равновесная изотерма, соответствующая кинетической схеме Лэнгмюра – Хиншельвуда.

В области нестационарности, которая реализуется в первые 5-15 секунд с начала реакции гидрогенизации и характеризуется максимальной концентрацией гидрируемого соединения, высокой скоростью его адсорбции, началом поглощения водорода из газовой фазы и низкой концентрацией продукта реакции, равновесие на стадии дегидрирования активного компонента растворителя нарушается. Анализ уравнений (10)–(18) показал, что в данной области происходит снижение поверхностной концентрации адсорбированного водорода и протекает адсорбция гидрируемого соединения на активных центрах поверхности катализатора. В результате конкурентной адсорбции органического соединения падает поверхностная концентрация активного компонента растворителя и продукта его дегидрирования. Естественно, уменьшение поверхностной концентрации водорода вызывает нарушение адсорбционно-химических равновесий, что инициирует самопроизвольное образование продукта дегидрирования растворителя в ходе реакции гидрогенизации.

После завершения области нестационарности на кинетических кривых параллельного дегидрирования растворителя реализуется область высоких концентраций гидрируемого соединения. С повышением поверхностной концентрации гидрируемого соединения и продукта реакции в конце области нестационарности в системе возможно установление равновесия на стадиях конкурентной адсорбции (V)-(VII) и квазистационарного режима протекания реакции гидрогенизации. В этом случае скорости в кинетических уравнениях, описывающие зависимость концентраций гидрируемого соединения, продукта дегидрирования активного компонента растворителя от времени, а также скорость поглощения водорода $r_{\rm H_2}$ – из уравнений (23)-(25):

$$r_{H_{2}} = \frac{k_{-1} \left(b_{H_{2}} P_{H_{2}} \left(\frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_{S}}{C_{R}} + k_{xa}\right) - \frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}}\right)}{\frac{k_{-1} (1 + b_{H_{2}} P_{H_{2}})}{\theta_{R}^{K6}} + \frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}} + \frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_{S}}{C_{R}} + k_{xa}}$$

$$(23)$$

$$\frac{V}{m_{k}} \frac{dC_{R}}{d\tau} = -k_{xa} \theta_{R}^{K6} \theta_{H_{2}}^{K6}}$$

$$\frac{V}{m_{k}} \frac{dC_{R}}{d\tau} = \frac{k_{-1} \left(\frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}} - b_{H_{2}} P_{H_{2}} \frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_{S}}{C_{R}}\right) + \frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}} k_{xa} \theta_{R}^{K6}}}{\frac{k_{-1} (1 + b_{H_{2}} P_{H_{2}})}{\theta_{R}^{K6}} + \frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}} + \frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_{S}}{C_{R}} + k_{xa}}}$$

Изменение поверхностной концентрации водорода в ходе реакции гидрогенизации $\Delta \theta_{H_2}$, которое равно разности квазистационарной $\overline{\theta_{H_2}}$ и равновесной $\overline{\theta_{H_2}}$ степеней заполнения поверхности, можно найти из выражения:

$$\Delta\theta_{H_2} = \frac{\frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_2}}{y} - \left(\frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_S}{C_R} + k_{xa}\right) b_{H_2} P_{H_2}}{\left(1 + b_{H_2} P_{H_2}\right) \left(\frac{k_{-1}(1 + b_{H_2} P_{H_2})}{\theta_{gg}^{eg}} + \frac{k_{ds}}{K_{R-S}} \frac{C_{SH_2}}{C_R} + \frac{k_{gs}}{K_{R-S}} \frac{C_S}{C_R} + k_{xa}\right)}$$
(26)

Согласно (26), протекание реакции гидрогенизации всегда сопровождается снижением поверхностной концентрации адсорбированного водорода, которое зависит от реакционной способности гидрируемого соединения, определяющейся значением констант химического акта и дегидрирования растворителя k_{xa} , k_{ds} и k_{gs} , адсорбционных коэффициентов реагирующих веществ, концентраций гидрируемого соединения, растворителя и продукта дегидрирования, а также констант обмена, характеризующих адсорбционную способность органических компонентов системы.

Если гидрируемое соединение обладает высокой реакционной способностью, то гидрогенизация протекает при минимальных степенях заполнения поверхности водородом, а кинетическое уравнение отвечает уравнению нулевого порядка по гидрируемому соединению и первому — по водороду. В этом случае лимитирующей стадией реакции на равнодоступной поверхности будет стадия адсорбции водорода на активных центрах поверхности.

Если гидрируемое соединение имеет высокую адсорбционную способность и вытесняет другие органические компоненты реакционной системы с поверхности, то квазистационарные степени заполнения поверхности катализатора органическими компонентами стремятся к единице. Выражения преобразуются к виду:

$$\Delta \theta_{H_2} = -\frac{k_{xa} \overline{\theta_{H_2}}}{k_{-1} \left(1 + b_{H_2} \overline{P}_{H_2} \right) + k_{xa}}$$
 (27)

$$r = k_{xa} \frac{b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{H_2} P_{H_2} + \frac{k_{xa}}{k}}$$
 (28)

$$r_{S} = \frac{V}{m_{k}} \frac{dC_{S}}{d\tau} = \frac{\frac{k_{ds}}{K_{R-SH_{2}}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{R}} k_{xa}}{k_{-1}(1 + b_{H_{2}} P_{H_{2}}) + k_{xa}}$$
(29)

Очевидно, что уравнение (29) при условии $k_{_{Xa}}>>k_{_{-1}}(1+b_{_{H_{2}}}P_{_{H_{2}}})$ и $K_{_{R-SH_{2}}}>>0$

переходит в (30):

$$r_s \rightarrow 0$$
 (30)

Из уравнений (27):(30) следует, что в случае высокой адсорбционной способности гидрируемого соединения гидрогенизация протекает через образование квазистационарного состояния. которое характеризуется некоторой стационарной степенью заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом. Стационарные заполнения поверхности водородом формируются в конце области нестационарности, зависят от величины адсорбционного коэффициента $b_{\rm H_2}$ и снижаются с ростом реакционной способности гидрируемого соединения. В области высоких концентраций кинетика гидрогенизации описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по гидрируемому соединению, а концентрация продукта дегидрирования либо слабо возрастает, либо не изменяется по сравнению с соответствующим значением в конце области нестационарности.

Сопоставление данных [1-5] и результатов моделирования позволяет утверждать, что рассматриваемый случай отвечает кинетическим закономерностям процесса параллельного дегидри-

рования 2-пропанола в ходе гидрогенизации нитробензола, 4-нитроанилина и диэтилового эфира малеиновой кислоты. Для данных соединений при достижении определенных текущих значений C_R в ходе реакции концентрация продукта дегидрирования растворителя может повышаться до значений, соответствующих $\theta_{H_2}^{\kappa e}$, причем максимальное значение концентрации продукта дегидрирования C_s^{max} определяется уравнением (31):

$$C_S^{\text{max}} = \frac{k_{ds}}{k_{gs}} \frac{K_{R-S}}{K_{R-SH_2}} C_{SH_2} \left(1 + \theta_R \frac{k_{xa}}{k_{-1}} \right)$$
 (31)

Согласно (31), зависимости концентрации продукта дегидрирования в области высоких концентраций гидрируемого соединения должны иметь экстремальный характер, что также качественно согласуется с видом кинетических кривых процессов жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 4-нитроанилина и диэтилового эфира малеиновой кислоты.

Если органические компоненты реакции обладают близкой адсорбционной способностью, то в каталитической системе устанавливается квазистационарное состояние, в котором поверхностные концентрации реагирующих веществ могут оставаться примерно постоянными. В этом случае в области высоких концентраций гидрируемого соединения концентрация продукта дегидрирования растворителя при достижении предельных заполнений поверхности реагирующими веществами может оставаться примерно постоянной. Максимальные значения концентраций продукта дегидрирования зависят от начальной концентрации гидрируемого соединения в растворе. Зависимость скорости поглощения водорода от времени и концентрации описывается кинетическим уравнением дробного порядка по гидрируемому соединению. Такие закономерности полностью соответствуют кинетическим кривым процесса гидрогенизации ацетоуксусного эфира.

В конце области высоких концентраций гидрируемого соединения состояние реакционной системы отвечает низкой квазистационарной степени заполнения поверхности катализатора водородом $\theta_{H_2}^{\kappa g}$, повышенной концентрацией продукта дегидрирования C_s^{max} , которые существенно отличаются от состояния равновесия на стадии (II). В результате протекания реакции концентрации гидрируемого соединения могут достигнуть значений, при которых другие компоненты каталитической системы будут вытеснять гидрируемое соединение с поверхности в объем раствора. Изотерма адсорбции гидрируемого соединения в данном случае отвечает изотерме Генри.

Снижение концентрации гидрируемого соединения в растворе вызывает нарушение квазистационарного режима, и на стадиях адсорбции водорода, конкурентной адсорбции растворителя и продукта реакции гидрогенизации возможно установление адсорбционно-химического равновесия. В результате в системе начинают самопроизвольно протекать процессы гидрирования продукта дегидрирования активного компонента растворителя S и адсорбции водорода на активных центрах поверхности катализатора, что вызывает образование области низких концентраций гидрируемого соединения. Скорость реакции г и скорость изменения концентрации продукта дегидрирования растворителя $r_{\rm S}$ в данной области можно найти из выражений:

$$r = k_{xa}K_{c}C_{R} \frac{k_{-1}b_{H_{2}}P_{H_{2}} + k_{ds} \frac{1}{K_{SH_{2}-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{S}} \theta_{S}}{k_{-1}(1 + b_{H_{2}}P_{H_{2}}) + k_{xa}K_{c}C_{R} + \theta_{S} \left(k_{ds} \frac{1}{K_{SH_{2}-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{S}} + k_{gs}\right)}$$

$$r_{S} = \frac{V}{m_{k}} \frac{dC_{S}}{d\tau} = \frac{k_{-1}k_{gs}b_{H_{2}}P_{H_{2}} - \frac{1}{K_{SH_{2}-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{S}} \left(k_{gs}k_{-1} + k_{xa}K_{c}C_{R}\right)}{\frac{k_{-1}(1 + b_{H_{2}}P_{H_{2}}) + k_{xa}K_{c}C_{R}}{\theta_{S}} + k_{ds} \frac{1}{K_{SH_{2}-S}} \frac{C_{SH_{2}}}{C_{S}} + k_{gs}}$$

$$(33)$$

$$Harron volume (32) (33) \text{ altertural with a Parameter of the properties of the prope$$

Из уравнений (32), (33) следует, что в данной области концентраций гидрируемого соединения возрастает степень заполнения поверхности катализатора водородом вследствие его адсорбции, а скорость реакции описывается кинетическим уравнением дробного порядка по гидрируемому соединению и водороду. Порядок реакции по гидрируемому соединению становится первым. Кроме того, концентрация продукта дегидрирования активного компонента растворителя в растворе в ходе гидрогенизации постоянно понижается.

В конце реакции при $\tau \rightarrow \infty$ гидрируемое соединение исчезает из реакционной системы, а на стадии дегидрирования растворителя устанавливается равновесие. Если адсорбционная способность продукта реакции невелика, то становится справедливым соотношение, идентичное уравнению (20) для концентрационной константы равновесия реакции дегидрирования растворителя. Следовательно, по окончании реакции жидкофазной гидрогенизации органического реагента R система переходит в состояние, близкое к исходному, а концентрации компонентов системы отвечают равновесным.

Таким образом, проведенный анализ показал, что предложенная кинетическая модель описывает все особенности процессов параллельного дегидрирования активных компонентов растворителей в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации различных классов органических соединений. Согласно модельным представлениям, вид

кинетических кривых параллельного дегидрирования растворителя будет определяться, главным образом, реакционной способностью гидрируемого соединения, а также адсорбционными свойствами водорода и органических компонентов каталитической системы.

ЛИТЕРАТУРА

Голодец Г.И. Сб.: Механизм катализа. Ч. 1. Новосибирск: Наука. 1984. С. 42-159;
 Golodets G.I. Collection: Catalysis mechanism. Part. 1.

Novosibirsk: Nauka. 1984. P. 42-159 (in Russian).

- Либер Е., Мориц Ф. Сб.: Катализ. Катализаторы органических реакций. М. 1955. 108 с.;
 Liber E., Morits F. Collection: Catalysis. Organic reactions catalysts. M. 1955. 108 p. (inRussian).
- 3. **Розанов В.В., Яринсон В.И.** Сб.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука. 1977. Т. 17. С. 128-149; **Rozanov V.V., Yarinson V.I.** Collection: Problems of kinetics and catalysis. M.: Nauka. 1977. V. 17. P. 128-149 (in Russian).

- Kut O.M., Yucelen F., Gut G. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1987. V. 39. N 2. P. 107-114.
- 5. **Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Анкудинова Т.В.** // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 385-388; **Sul'man E.M., Matveeva V.G., Ankudinova T.V.** // Kinetika i kataliz. 1994. Т. 35. N 3. P. 385-388 (in Russian).
- Zwicky J.J., Gut G. // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. N 10. P. 1363-1369.
- Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.;
 Sokol'skiy D.V. Hydrogenetaion in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 p. (in Russian).
- 3. **Lemcoff N.O.** // J. Catal. 1977. V. 46. N 3. P. 356-364.
- 9. **Кольцов Н.И., Киперман С.Л.** // Теоретическая и экспериментальная химия. 1976. Т. 12. № 6. С. 789-795; **Kol'tsov N.I., Kiperman S.L.** // Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya. 1976. Т. 12. N 6. P. 789-795 (in Russian).
- Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Филатов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 19. Вып. 3. С. 767-772;

Gostikin V.P., Belonogov K.N., Filatov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 19. N 3. P. 767-772 (in Russian).

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

УДК 546.722/723-44

Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий

УСТОЙЧИВОСТЬ КАЛИЙ-ЦЕЗИЕВЫХ ФЕРРИТНЫХ СИСТЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: anikanoval@mail.ru, dvoretskiin@mail.ru

Предложен способ повышения устойчивости полиферритов к действию каталитических ядов, основанный на легировании калий-цезиевых полиферритов оксидами редкоземельных металлов. Легирование смешанных калий-цезиевых полиферритов оксидами скандия, иттрия, церия и самария приводит к уменьшению подвижности ионов шелочных металлов в межблочном пространстве элементарной ячейки в"-фазы.

Ключевые слова: полиферрит калия-цезия, легирование, катионная проводимость, катализатор, устойчивость, каталитический яд

Цезийсодержащие катализаторы, приготовленные по традиционной технологии, быстро теряют щелочной металл, что ведет к снижению срока службы таких контактов.

Повышение устойчивости полиферритов к действию каталитических ядов достигается за счет уменьшения подвижности катионов щелочных металлов в пределах проводящего слоя. Для этого необходимо не только обеспечить максимально

полное связывание всего исходно введенного в катализатор цезия полиферрита, но и сжать межблочное пространство в элементарной ячейк в фазы. Уменьшение ширины катионпроводящего слоя можно реализовать изоморфным замещением катиона железа на ион большего размера. Радиус легирующего иона должен быть заметно больше радиуса Fe^{2+} . Однако вводимый ион имеет ограничения по верхней границе размера: он должен

входить в структуру шпинелеподобного блока, не дестабилизируя его. По нашим данным, верхний предел радиуса легирующего иона равен 0,100 нм. Это следует из кристаллографического расчета верхнего размерного предела изоморфной заместимости в октаэдрической пустоте плотнейшей шаровой упаковки кислородных ионов: $0,136\cdot0,73=0,09928$, где 0,136 нм - радиус иона 0^2 , 0,73 – верхний предел заместимости для октаэдрической пустоты.

Больший размер замещающего иона скорее всего приведет к понижению устойчивости и разрушению полиферритной структуры или, как это наблюдалось при использовании добавок кальция (r = 0,104 нм) [1], ион просто не войдет в шпинелеподобный блок, и поставленная цель легирования не будет достигнута. Мольная доля добавки должна выбираться таким образом, чтобы при легировании не происходило заметного увеличения параметра c_0 элементарной ячейки полиферрита, а увеличивался только размер шпинелеподобного блока.

Одним из способов повышения устойчивости подобных соединений является легирование, целенаправленное введение иона в заданную позицию. Для полиферритов повышение устойчивости непосредственно связано со снижением подвижности щелочного металла в пределах катионпроводящего слоя [2]. Нами предлагается решение этой задачи путем сужения межблочного пространства в структуре полиферрита за счет увеличения размера шпинелеподобного блока при изоморфном замещении иона железа на катион большего размера.

Цель работы — научно-обоснованный выбор легирующего иона, повышающего устойчивость полиферритов со структурой β плинозема к действию каталитических ядов, при сохранении высокой активности и селективности действия контакта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Моноферриты щелочных металлов готовили прокаливанием порошкообразных смесей $M_2CO_3 + \alpha$ -Fe $_2O_3$ в муфельной печи при температуре 970 К в течение 5 часов. Полученные моноферриты в расчетном соотношении смешивали с металлическим железом и оксидом железа.

Расчет проводили по следующей методике: Для $K-\beta"Fe_2O_3 \rightarrow K_2FeFe_{10}O_{17} \rightarrow 2KFeO_2\cdot Fe_3O_4\cdot 3Fe_2O_3$ $Fe+4Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe_3O_4$

Для цезиевого полиферрита расчет проводили аналогично.

Для смешанного калий-цезиевого полиферрита типа в "-глинозема исходные компоненты

брали в соотношении:

$$3KCsFeFe_{10}O_{17} \rightarrow 3KFeO_2 + 3CsFeO_2 + Fe + 13Fe_2O_3$$
.

РЗЭ вводили в состав исходных смесей в виде оксидов Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2 в соответствии с эмпирической формулой $M_2FeFe_{11-q}Ln_qO_{17}$, где q=0,1...1,0; M – K, Cs. Символ Ln обозначает элементы побочной подгруппы III группы периодической системы, лантаноиды, к которым присоединяют скандий и иттрий [3].

Смеси перетирали в агатовой ступке под слоем абсолютного диэтилового эфира с целью предотвращения контакта образцов с влагой воздуха. Смешение проводили в лабораторном боксе, заполненном осушенным азотом. Не вынося из бокса, полученные смеси формовали в таблетки диаметром 10 мм. Таблетки помещали в тигель в засыпку того же состава, что и таблетки, и прокаливали при температуре 970 К в муфельной печи в атмосфере азота в течение 6 часов.

После прокалки образцы резко охлаждали. Фазовый состав контролировали методом РФА, химический состав – методом атомно-абсорбционной спектроскопии и селективным химическим анализом.

Катионную проводимость полиферритов определяли по методике Кеннеди [4].

Для оценки динамики потери щелочного металла фракцию полиферритов размером 1мм помещали в проточный реактор из кварцевого стекла. При температуре 850 К проводилась термообработка в газообразной смеси этилбензол + водяной пар. В эту реакционную смесь вводили соляную кислоту. Через заданные промежутки времени отбирали образцы полиферритов и методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли содержание щелочного металла.

Рентгенографический анализ образцов проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение $Co_{K\alpha}$ (λ =0,17902 нм). Запись дифрактограмм проводили при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследования был смешанный цезий-калиевый полиферрит со структурой типа β "-глинозема, а в качестве добавок — оксиды церия, скандия, иттрия и самария. Легировать чистые полиферриты калия дорогостоящими РЗЭ экономически и технологически нецелесообразно, а полностью цезийсодержащие β "-фазы в качестве катализаторов не используются. Выбор в качестве легирующих агентов указанных редкоземельных элементов не случаен (таблица).

Таблица Радиусы ионов в легированных полиферритных системах [3]

Table. Radii of ions in doped (poly) ferrite systems [3]

| Ион | Заряд | Радиус, нм | | | |
|-----|-------|------------|--|--|--|
| Fe | 3+ | 0,067 | | | |
| | 2+ | 0,080 | | | |
| Sc | 3+ | 0,083 | | | |
| Y | 3+ | 0,093 | | | |
| Sm | 3+ | 0,096 | | | |
| | 2+ | 0,102 | | | |
| Ce | 4+ | 0,089 | | | |
| | 3+ | 0,104 | | | |

Все трехзарядные ионы имеют радиусы, близкие к интервалу размеров, рассчитанных по данным кристаллографии (0,088-0,098 нм). Для пары скандий – иттрий выясняли влияние размерного фактора. Скандий имеет радиус, выходящий за пределы нижней границы рассчитанного интервала (таблица), а иттрий попадает в заданные границы. Таким образом, предполагается проверить на практике адекватность исходных теоретических представлений. Церий в настоящее время широко используется в технологии приготовления катализаторов и, в связи с этим, представляет значительный интерес с точки зрения выяснения природы его промотирующего действия. Кроме того, церий склонен к преимущественному проявлению степени окисления +4 наряду с +3. В противовес ему самарий может понижать зарядность ио на с 3 + до 2 +. Таким образом, для пары Се и Sm выясняется влияние зарядного фактора.

Устойчивость полиферритов непосредственно связана с легкостью миграции катионов щелочных металлов по так называемым «щелочным слоям» [2].

Параметр элементарной ячейки c_0 практически не меняется в зависимости от радиуса щелочного металла. Таким образом, ширина межблочного пространства не зависит от вида щелочного металла в составе полиферрита, а определяется лишь размером катиона металла, входящего в состав шпинелеподобного блока.

Введение в состав полиферрита редкоземельного элемента (Ln) сопровождается ростом поперечного размера шпинелеподобного блока a_0 (рис. 1).

Для структуры гексагональной сингонии это должно сопровождаться пропорциональным увеличением продольного размера шпинелеподобного блока. Но рентгенографический анализ указывает (рис. 2), что при значительном возрастании параметра a_0 (максимально – более 0,8%), не происходит заметного увеличения c_0 (не более 0,2%). Следовательно, рост продольного размера

блока как бы поглощается внутренним объемом элементарной ячейки.

Такой эффект может иметь место только при условии сужения межблочного пространства.

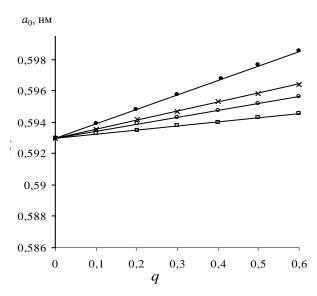


Рис. 1. Параметр a_0 кристаллической решетки легированных полиферритов KCsFeFe $_{10\text{-}q}$ Ln $_q$ O $_{17}$. Ln: \times – Sm, \bullet – Ce, \circ – Y, \square – Sc Fig. 1. Parameter a_0 of crystal lattice of doped (poly) ferrites KCsFeFe $_{10\text{-}q}$ Ln $_q$ O $_{17}$. Ln: \times – Sm, \bullet – Ce, \circ – Y, \square – Sc

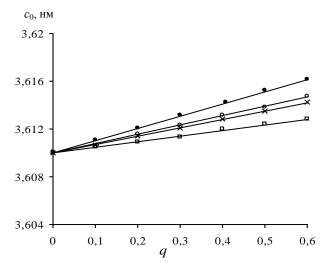


Рис. 2. Параметр c_0 кристаллической решетки легированных полиферритов KCsFeFe $_{10\text{-}q}$ Ln $_q$ O $_{17}$.Ln: × − Sm, • − Ce, \circ −Y, \square − Sc Fig. 2. Parameter c_0 of crystal lattice of doped (poly) ferrites KCsFeFe $_{10\text{-}q}$ Ln $_q$ O $_{17}$. Ln: × − Sm, • − Ce, \circ −Y, \square − Sc

Это означает, что внедрение РЗЭ в полиферритную структуру приводит к уменьшению расстояния между шпинелеподобными блоками внутри элементарной ячейки β " -фазы, что, в свою очередь, должно вызывать снижение подвижности ионов щелочных металлов в межблочном пространстве. Такая подвижность, по нашему мнению, непосредственно связана с устойчивостью β "-фазы к действию каталитических ядов и эмис-

сии щелочного металла из кристаллической решетки [2].

Выяснить склонность ионов щелочных металлов к миграции можно, измеряя катионную проводимость спеченных полиферритов. Как видно из рисунка 3, при введении легирующего агента резко падает катионная проводимость образцов, причем скорость снижения коррелирует с размером иона РЗЭ.

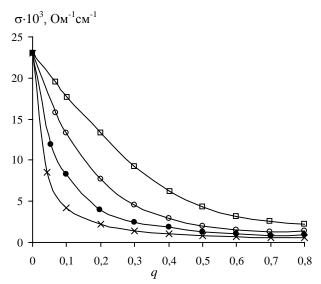


Рис. 3. Катионная проводимость легированных полиферритов KCsFeFe_{10-q}Ln_qO₁₇.Ln: × − Sm, • − Ce, \circ −Y, \Box − Sc. Fig. 3. Cation conductivity of doped (poly) ferrites KCsFeFe_{10-q}Ln_qO₁₇. Ln: × − Sm, • − Ce, \circ −Y, \Box − Sc

Единственным исключением из этой логики является характер изменения катионной проводимости полиферритов, легированных церием. Кривая находится выше, чем «самариевая». Возможным объяснением может служить эффект, описанный авторами [5], изучавшими ферритные системы с внедренным четырехзарядным титаном. Рядом с местом расположения Се⁴⁺ избыточный положительный заряд компенсируется за счет образования дополнительного количества катионов Fe²⁺, которые выходят в межблочное пространство и выполняют роль переносчика заряда. Однако такие доводы не кажутся до конца убедительными.

Следует отметить, что в ходе эксперимента был обнаружен интересный эффект: при введении даже незначительных дополнительных количеств восстановителя (металлического железа) в церийсодержащий полиферрит происходило нарушение однофазности системы при значениях q=0,6. По-видимому, это вызвано восстановление части Ce^{4+} до Ce^{3+} , увеличением радиуса иона и разрушением полиферритной структуры вследствие выхода размера иона РЗЭ за верхний предел изоморфной заместимости. Таким образом, ионы

церия в структуре β " -фазы ведут себя непредсказуемо, в связи с чем их использование в качестве легирующей добавки для стабилизации вряд ли целесообразно.

Решающим для легированных образцов полиферритов было испытание на устойчивость к действию каталитических ядов (рис.4.). Ордината графика представляет собой отношение степени потери щелочных металлов нелегированным ферритом к степени выщелачивания легированного феррита. Полиферрит, легированный самарием, продемонстрировал наибольшую устойчивость к действию каталитических ядов, многократно превышающую стабильность нелегированного образца. Следует отметить, что стабилизация достигается в широком диапазоне изменения мольной доли введенного самария.

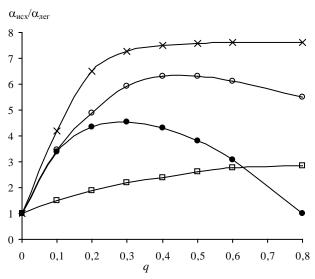


Рис. 4. Относительная устойчивость легированных полиферритов. KCsFeFe_{10-q}Ln_qO₁₇.Ln: \times – Sm, \bullet – Ce, \circ – Y, \square – Sc. Fig. 4. Relative stability of doped polyferrites KCsFeFe_{10-q}Ln_qO₁₇. Ln: \times – Sm, \bullet – Ce, \circ – Y, \square – Sc

Этот факт доказывает, что именно самарий, изоморфно замещая железо в шпинелеподобном блоке, не создает существенных искажений, отражающихся на стабильности элементарной кристаллической ячейки. Подобный легирующий агент позволяет достигать поставленной цели — стабилизации, не нарушая сложившейся системы взаимоотношений компонентов. Добавки скандия бесполезны для стабилизации, что связано с недостаточным для достижения поставленной цели радиусом.

Добавки иттрия повышают устойчивость, но могут негативно влиять на другие важные показатели контакта. Церий, особенно в больших количествах, скорее не стабилизирует, а разрушает полиферритную фазу. Таким образом, наиболее перспективным методом стабилизации смешанной калий-цезиевой полиферритной системы представляется введение добавок оксида самария.

ЛИТЕРАТУРА

 Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Кошель Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 3. С. 80-82.

Dvoretskiy N.V., Anikanova L.G., Koshel G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2000. V. 43. N 3. P. 80-82 (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

- Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 64-66;
 Dvoretskiy N.V., Anikanova L.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 64-66 (in Russian).
- Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. /Под ред. Большакова К.А. М.: Высшая школа. 1976. 360 с.; Chemistry and technology of rare and dissipated elements. / Ed. by Bolshakov K.A. M: Vysshaya Shkola. 1976. 360 р. (in Russian).
- Kennedy J.H., Kimura N., Stuber S.M. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 8. P. 1968-1973.
- 5. Li Kongzhai, Wang Hua, Wei Yonggang, Liu Mingchun // J. Rare Earths. 2008. V. 26. N 5. P. 705-710.

УДК 541.138

Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ТАЛЛИЯ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ Cu(II) ИЗ НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Тюменский государственный нефтегазовый университет) e-mail: lab413@tgngu.tyumen.ru

Установлено, что адатомы таллия оказывают катализирующее влияние на электровосстановление ионов меди из нитратных электролитов. Природа ускоряющего влияния таллия зависит от потенциала электрода и состава электролита. При потенциалах начала осаждения меди добавки таллия увеличивают константу скорости электровосстановления меди, а в области предельных токов ингибируют побочную реакцию восстановления нитрат-ионов

Ключевые слова: таллий, медь, катализ, электровосстановление

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных по влиянию адатомов металлов на процессы электроосаждения металлов и сплавов [1-15]. Сведения об ускоряющем влиянии адатомов металлов при электроосаждении меди носят единичный характер [1,7]. Практически нет работ по исследованию закономерностей влияния адатомов металлов на различные стадии процесса электроосаждения меди в зависимости от условий электролиза и состава электролита. Некоторые закономерности электрокатализа адатомами, успешно реализуемые в инверсионной вольтамперометрии твердых фаз, а также работы по электрокаталитическому осаждению металлов говорят о возможности более широкого использования данного направления для разработки новых методов катодного электроосаждения. Актуальность такого рода исследований вызвана необходимостью решения задач по совершенствованию и развитию методов получения гальванических осадков с заданными свойствами, а также необходимостью накопления сведений о закономерностях электрокаталитических процессов с целью их последующего теоретического обобщения.

Целью настоящей работы являлось изучить закономерности различных стадий процессов электроосаждения меди из нитратных электролитов в присутствии адатомов таллия.

Исследования вели с помощью полярографа ПУ-1, совмещенного с компьютером, методами прямой и инверсионной вольтамперометрии на стационарных и вращающихся

стеклоуглеродном (СУ-2000) и медном дисковых электродах. Использовалась трехэлектродная ячейка с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения, относительно которого приведены все значения потенциалов. Растворы готовили на бидистиллате из дважды перекристаллизованных солей марки «х.ч.». Рабочая поверхность стеклоуглеродных электродов представляла собой торец стержня диаметром 2 мм, впрессованного в тефлоновую оболочку с наружным диаметром 10 мм. Для получения свежеосажденного медного дискового электрода использовалась платиновая подложка в виде торца платиновой проволоки диаметром 1 мм, впрессованной в тефлоновую оболочку. Перед началом работы электроды механически полировали и электрохимически поляризовали до постоянства наклона фоновой линии по стандартной методике. Площадь электродов определяли по волне катодного тока восстановления ионов меди из нейтрального фонового электролита в условиях конвективной диффузии.

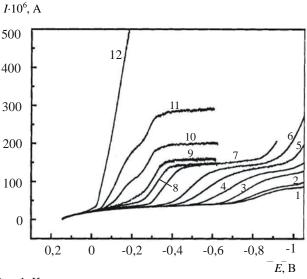


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде в растворе 0,1 М KNO₃, V=2 мВ/с; w=250 об/мин, pH 2,65. С_{си(NO₃)₂}, M: 1) 0; 2) 10⁻⁶; 3) 5·10⁻⁶; 4) 10⁻⁵; 5) 5·10⁻⁵; 6) 10⁻⁴; 7) 5·10⁻⁴; 8) 1·10⁻³; 9) 2·10⁻³; 10) 5·10⁻³; 11) 1·10⁻²; 12) 5·10⁻² Fig. 1. Cathodic polarization curves on rotation carbon disc electrode (r.d.e.) in 0.1 M KNO₃, V=2 mV/s; w=250 min⁻¹, pH 2,65. С_{си(NO₃)₂}, M: 1) 0; 2) 10⁻⁶; 3) 5·10⁻⁶; 4) 10⁻⁵; 5) 5·10⁻⁵; 6) 10⁻⁴; 7) 5·10⁻⁴; 8) 1·10⁻³; 9) 2·10⁻³; 10) 5·10⁻³; 11) 1·10⁻²; 12) 5·10⁻².

На катодных поляризационных кривых, снятых в квазистационарном режиме в подкисленных растворах нитрата калия с добавками $Cu(NO_3)_2$ на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде, регистрируются одна или две

волны предельного тока в зависимости от концентрации ионов меди в растворе (рис. 1). При малых концентрациях Cu^{2+} (10^{-6} M при pH 3,15 и $5\cdot 10^{-5}$ M при pH 2,65) регистрируется только волна восстановления нитрат-ионов, катализируемая адатомами меди [16]. Деполяризация катодной волны достигает 500 мВ при изменении концентрации ионов меди от 10^{-6} до 10^{-3} М. При концентрации ионов меди выше 10^{-3} М регистрируется предшествующая ей волна, отвечающая процессу восстановления ионов меди и растущая с увеличением $C_{Cu^{2+}}$ (кр. 9-11).

При добавлении ионов Tl+ к раствору наблюдается значительная деполяризация катодного процесса электроосаждения меди и спад тока в области потенциалов восстановления нитратионов (рис. 2, 3). Данное явление наблюдалось как в присутствии постороннего электролита (KCl), так и без него, на электродах из платины, стеклоуглерода и меди. Наибольшее деполяризующее влияние таллия проявляется на свежеосажденной медной поверхности и составляет около 150 мВ. Обнаруженный эффект приходится на область потенциалов, положительнее равновесного для Tl^+/Tl более чем на 500 мВ. В связи с этим, можно предположить, что влияние таллия на электровосстановление меди начинается с адсорбции ионов Tl⁺, возможной благодаря их большому диаметру (0,332 нм) и, поэтому, сравнительно малой плотности положительного заряда и малой энергией гидратации. Адсорбируясь, ионы таллия могут вытеснять ионы Н из двойного слоя. Снижение поверхностной концентрации катионов за счет замены H⁺ на Tl⁺ способствует вхождению катионов меди в двойной электрический слой с меньшими энергетическими затратами.

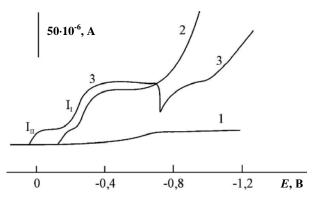


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые свежеосажденного медного ВДЭ на Pt подложке в 0,1 M KNO₃, pH 2,65; $C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ M: 1})0; 2,3)5\cdot10^{-3}; C_{\text{TI+}}, \text{ M: 1,2})0; 3)10^{-3}; \varnothing 1 \text{ мм}$ Fig. 2. Cathodic polarization curves for fresh-deposited copper RDE on Pt substrate in 0.1M KNO₃, pH 2,65; $C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ M: 1})0; 2,3)5\cdot10^{-3}; C_{\text{TI+}}, \text{ M: 1,2})0; 3)10^{-3}; \varnothing 1 \text{mm}$

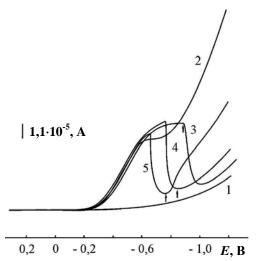


Рис. 3. Влияние Tl(I) на катодные вольтамперограммы вращающегося дискового СУ-электрода в 0,1 M KNO₃, v=2 мв/с; $\omega=180$ об/мин; pH 2,95; $C_{\text{Cu(NO_3)}_2}$, M: 1)0; 2-5)10⁻⁴;

 $\rm C_{TINO_3}$, M: 1,2) 0; 3)10⁻⁵; 4)10⁻⁴; 5)10⁻³. Стрелки у 3-5 соответствуют равновесным потенциалам Tl⁺/Tl Fig. 3. The influence of Tl(I) on cathode voltammetry curves for rotating disk VC-electrode in 0.1 M KNO₃, v = 2 mV/s; ω = 180 min⁻¹; pH 2.95; $\rm C_{Cu(NO_3)_2}$, M: 1) 0; 2-5) 10⁻⁴; $\rm C_{TINO_3}$, M: 1,2) 0; 3) 10⁻⁵; 4) 10⁻⁴; 5) 10⁻³. Arrows at curves 3-5 correspond to equilibrium potentials of Tl⁺/Tl

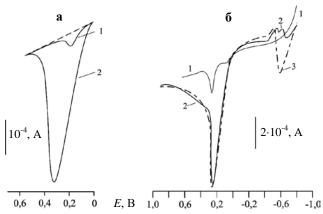


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы электрорастворения осадков меди с поверхности СУ-электрода в 0,1 М KNO₃, pH 3,15. $C_{Cu^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3}$ M; C_{TI^+} , M: 1) 0; 2) 10^{-3} ; 3) $5 \cdot 10^{-3}$; E_3 , B(нас.к.э.): а)-0,05; б)-0,8; τ_3 =1 мин

Fig. 4.The anodic voltammetry curves for electro dissolving the copper deposits from surface of VC-electrode in 0.1M KNO₃, pH 3.15. $C_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3} \, \text{M}; \ C_{\text{Tl}^+}, \ M: \ 1) \ 0; \ 2) \ 10^{-3}; \ 3) \ 5 \cdot 10^{-3}; \ E_e,$ $V(s.c.e.): \ a) - 0.05; \ \delta) - 0.8; \ \tau_e = 1 \ \text{min}$

Исследованиями в режиме инверсионной вольтамперометрии с накоплением установлено, что при добавлении ионов таллия к нитратному электролиту электроосаждение меди значительно ускоряется, чему соответствует рост пика тока анодного электрорастворения осадка меди (рис. 4). При катодных потенциалах начала электроосаждения меди восстановления NO_3 -ионов не происходит, поэтому рост анодного пика не связан с влия-

нием побочной реакции. Таллий в данной области потенциалов не соосаждается, что подтверждают данные химического анализа осадков.

Наблюдается равенство количества электричества, пропущенного в катодном процессе, и количества электричества, эквивалентного площади под пиком тока анодного электрорастворения осадка меди, что свидетельствует о 100%-ном выходе по току меди в данном диапазоне потенциалов. Зависимости предельного тока восстановления Cu^{2+} от скорости вращения электрода (a) в осях координат $I_{\mathrm{пр.}} - \omega^{1/2}$ линейны и экстраполируются в начало координат, что является признаком их диффузионной природы.

Рассчитаны кинетические параметры восстановления ионов меди в присутствии таллия. При нескольких потенциалах восстановления ионов меди в области проявления деполяризующего влияния ионов таллия построены зависимости в осях координат $1/I - 1/\omega^{1/2}$. Линейный характер зависимостей и параллельность прямых свидетельствует о первом порядке реакции по Cu^{2+} - ионам. Кинетические токи, вычисленные при экстраполяции прямых к $\omega \rightarrow \infty$, дают значения констант скорости электродной реакции, значительно возрастающие в присутствии ионов таллия (таблица).

Tаблица Константы скорости электрохимического восстановления Cu^{2+} из нитратных электролитов на CУ-электроде

Table. The rate constants of Cu²⁺ electro chemical deposition from nitrate electrolytes on VC-electrode

| № кр. | Е, В (нас.к.э.) | C _{Cu} ²⁺ , M | C_{Tl^+} , M | <i>k</i> , м/с |
|-------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | -0,15 | 5·10 ⁻³ | 0 | $4,6\cdot10^{-6}$ |
| 2 | -0,15 | 5·10 ⁻³ | 10 ⁻³ | $1,4\cdot10^{-5}$ |
| 3 | -0,27 | 5·10 ⁻³ | 0 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 | -0,27 | 5·10 ⁻³ | 10 ⁻³ | $1,06\cdot10^{-4}$ |

На свежеосажденном медном вращающемся электроде в присутствии ионов таллия медь восстанавливается с диффузионным контролем, тогда как в отсутствие Tl⁺ - квазиобратимо. В средней области потенциалов, при достижении предельных токов основной и побочной реакций, ускоряющее влияние ионов таллия на восстановление меди не проявляется. Скорость процесса лимитируется диффузией. При потенциалах спада тока на катодных поляризационных кривых снова проявляется ускорение электроосаждения меди в присутствии ионов таллия. Очевидно, что в данной области потенциалов ускорение основной реакции связано с ингибированием восстановления нитрат-ионов при добавлении таллия, что подтверждается значительным ростом выхода по току

меди. Глубина спада тока при малых концентрациях ионов меди максимальна, а потенциал начала спада растет с ростом концентрации ионов таллия в растворе (рис. 3).

Для установления природы данного влияния исследованы закономерности начальных стадий электроосаждения таллия из нитратных электролитов на медном и стеклоуглеродном электродах. Известно, что формирование адатомов таллия на медном электроде из сульфатных и хлоридных растворов начинается при потенциалах, на 200 мВ положительнее равновесного потенциала системы Tl⁺/Tl [1, 17]. Нами исследовано методом инверсионной вольтамперометрии влияние условий предварительного электролиза: потенциала, времени накопления, а также концентрации ионов таллия в растворе и природы электродной поверхности на начальные стадии электроосаждения таллия из нитратных электролитов [18]. На анодных вольтамперограммах регистрируются пики тока электрорастворения адатомов таллия в диапазоне потенциалов выше равновесных: -0,5÷ -0,2 В. При потенциалах ниже -0,65 В (для $C_{\text{TI}} = 5.10^4 \text{ M}$) наблюдается начало зародышеобразования, чему соответствует появление второго анодного пика тока, регистрируемого при более отрицательных потенциалах. Первый пик анодного тока достигает одной и той же предельной величины на ряде зависимостей (от потенциала и времени накопления, от концентрации ионов таллия в растворе), что соответствует максимально возможному расчетному количеству таллия в монослое. Разность потенциалов первого и второго пиков составляет 200-220 мВ, что совпадает с данными работ [17,19]. Дальнейшее смещение катодного потенциала в область более отрицательных значений и увеличение концентрации ионов таллия приводит к неограниченному в условиях эксперимента росту второго пика, при этом область его регистрации перекрывает потенциалы электроположительного пика.

Установлено, что состояние адсорбционного слоя таллия на медном электроде характеризуется значительным влиянием энергетической неоднородности поверхности. При малых степенях заполнения поверхности (0,3) происходит необратимая адсорбция таллия на наиболее активных участках поверхности электрода. При (0,3) до (0,

Сопоставление результатов показало, что ингибирование реакции восстановления нитратионов начинается в области потенциалов, при которых на поверхности электрода сформирован завершенный слой адатомов таллия, при этом

равновесный потенциал таллия (стрелки у кр.3-5 на рис. 3) еще не достигнут.

Таким образом установлено, что природа ускоряющего влияния таллия на электроосаждение меди из нитратных электролитов зависит от потенциала электрода. При потенциалах начала осаждения меди добавки таллия увеличивают константу скорости электровосстановления меди. В области потенциалов восстановления нитратионов адатомы таллия ингибируют побочную реакцию, что приводит к значительному росту выхода по току меди, при этом соосаждения таллия в сплав не происходит.

Исследования выполнены при финансовой поддержке департамента образования и науки Тюменской области (Приказ №1251/ОД от 09.12.2011).

ЛИТЕРАТУРА

- Петрий О.А., Цирлина А.Н. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНИТИ. 1988. Т. 27. С. 3-61; Petriy O.A., Tsirlina A.N. // Itogi nauki i tekhniki. Electrokhimiya. M.: VINITI. 1988. V. 27. P. 3-61 (in Russian).
- Брайнина Х.З., Кальнишевская Л.Н. // Электрохимия. 1987. Т. XXIII. № 2. С. 222-226;
 Braiynina Kh.Z., Kalnishevskaya L.N. // Elektrokhimiya. 1987. V. XXIII. № 2. P. 222-226 (in Russian).
- 3. **Adzic R.R.** // Bulletin de la societe chimique Beograd. 1983. V. 48. N 3. P. 1-35.
- 4. **Petrii Oleg A.** // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. 609.
- 5. **Despic A.** Symp. Electrocryst. 1980. N-Y. P. 101-110.
- McIntyre J., Peck W. J. // Elektrochem. Soc. 1976. V. 123. N 12. P. 1800-1813.
- Davidovič D., Adžić R.R. // J. Serb. Chem. Soc. 1988.
 V. 53. N 9. P. 499-509.
- McIntyre J., Peck W. // Proc. Elektrochem. Soc. 1980.
 V. 80. N 3. P. 322-346.
- Spichiger-Ulmann M., Augustynski J. // Helv. Chim. Acta. 1986. V. 69. N 3. P. 632-634.
- 10. **Брайнина Х.З., Нейман Е.Я.** Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. 1982. 264 с.; **Braiynina Kh.Z., Neiman E.Ya.** Solid-Phase Reactions in Electroanalytical Chemistry. M.: Khimiya. 1982. 264 p. (in Russian).
- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.;
 Braiynina Kh.Z., Neiman E.Ya., Slepushkin V.V. Inverse
 - **Braiynina Kh.Z., Neiman E.Ya., Slepushkin V.V.** Inverse Electroanalytical Methods. M.: Khimiya. 1988. 240 p. (in Russian).
- 12. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус–К. 1997. 384 с.; Gamburg Yu.D. Electrochemical Crystallization of Metals and Alloys. M.: Yanus-K. 1997. 384 p. (in Russian).
- 13. **Немова В.В., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г.** // В кн.: Новые исследования в полярографии. Кишинев: Штиинца. 1972. 181 с.;
 - Nemova V.V., Kolpakova N.A., Stromberg A.G. // In: New Researches in Polarography. Kishinev: Shtiintsa. 1972. 181 p. (in Russian).
- Ройзенблат Е.М., Крапивкина Т.А., Веретина Г.Н. // Заводская лаборатория. 1974. Т. 40. С. 370;

- Roiyzenblat E.M., Krapivkina T.A., Veretina G.N. // Zavodskaya Laboratoriya. 1974. T. 40. P. 370 (in Russian).
- 15. Козлов В.М. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 853-856; Kozlov V.M. // Elektrokhimiya. 1987. T. 23. P. 853-856 (in
- хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 54-58; Ivanova T.E., Muslimova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 54-58 (in Russian).
- 17. Schmidt E., Gygax H.R. J. // Electroanalytical Chemistry.

16. Иванова Т.Е., Муслимова А.В. // Изв. вузов. Химия и

1966. V. 12. P. 300-319.

Кафедра общей и физической химии

- 18. Иванова Т.Е., Муслимова А.В., Черепянский В.В., Захаров М.С. В сб. трудов Казанского ун-та «Электрохимические и кинетические методы в химии». Казань. 2000. C. 178-180;
 - Ivanova T.E., Muslimova A.V., Cherepyanskiy V.V., Zakharov M.S. In Kazan University coll. «Electrokhimicheskie I kineticheskie metody v khimii». Kazan. 2000. P. 178-180 (in Russian).
- 19. Kolb D.M., Przasnycki M., Gerischer H. // J. Electroanalytical Chemistry. 1974. V. 54. P. 25-38.

УДК 677.499

Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова, Е.А. Тупицына

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИМЕТАНСУЛЬФИНАТА НАТРИЯ

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

Исследована возможность использования гидроксиметансульфината натрия в химическом способе получения никелевого покрытия на углеродном волокне на основе вискозы. Проведен выбор условий металлизации, позволивших получить никелевое покрытие, не содержащее серы. Установлено наличие рентгеноаморфного, неравномерного по толщине покрытия и его островковый характер.

Ключевые слова: углеродное волокно, металлизация, гидроксиметансульфинат натрия, дифрактограммы, атомно-силовая микроскопия

Развитие современных отраслей техники требует создания новых материалов со специальными свойствами. К их числу можно отнести композиционные материалы на основе углеродных волокон. Их широкое применение обусловлено рядом свойств, таких как электропроводность, характерная для металла, пластичность, свойственная волокнистым материалам, химическая стойкость к агрессивным воздействиям. При использовании углеродных волокон для получения композитов с металлической матрицей необходимо, чтобы волокна имели хорошую смачиваемость расплавом металла, что достигается путем нанесения на углеродное волокно металлического покрытия [1].

Необходимо отметить, что способы получения металлических покрытий на синтетических волокнах с целью создания различных композиционных материалов начали разрабатываться с 60-х годов прошлого века. Однако до сих пор проводятся интенсивные исследования [2-4], которые направлены как на совершенствование существующих технологий, так и на поиск новых, позволяющих получать композиты с заданными свойствами.

Одним из распространенных способов металлизации волокнистых материалов является химическое восстановление из растворов с использованием таких восстановителей, как боргидрид и гипофосфит натрия [5]. К недостаткам способа следует отнести то, что в состав металлического покрытия входят, соответственно, бор и фосфор. В работе [6] показано, что в качестве восстановителя при получении никелевого покрытия на ПАН-волокие можно применять гидроксиметансульфинат натрия (ГМС).

Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности получения никелевого покрытия на углеродном волокне на основе вискозы методом химического восстановления в растворе с использованием гидроксиметансульфината натрия. В задачи работы входили выбор условий проведения реакции, а также исследование ряда физико-химических свойств получаемого покрытия и металлизированного волокна.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении исследований использовали $NiCl_2\cdot 6H_2O$ квалификации «ч.». Гидроксиметансульфинат натрия (ронгалит C) — $HOCH_2SO_2Na\cdot 2H_2O$ получали путем перекристаллизации технического продукта из водного раствора; содержание основного вещества, определенное методом иодометрического титрования [7] составляло 99,4%. Все остальные используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.». Растворы готовились на дистиллированной воде.

Для кинетических опытов навески хлорида никеля, гидроксиметансульфината натрия, комплексона III (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) растворяли в колбе объемом 50 мл в воде или в смешанном растворителе ацетон-вода.

Приготовленный раствор наливали в пробирки объемом 10 мл и помещали в термостат UT-2/77, нагретый до необходимой температуры. Через определенные промежутки времени пробирки последовательно извлекали из термостата, охлаждали до температуры 10°С и помещали в центрифугу на 3 минуты при скорости вращения ротора 12000 об/мин.

Раствор из пробирок анализировали на содержание ионов спектрофотометрическим методом, а полученный после центрифугирования осадок трехкратно промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы, которую определяли на аналитических весах. В состав осадка входили металлический никель и сульфид никеля.

Для определения сульфида никеля в осадке его растворяли в 2 мл соляной кислоты, концентрацией 2 моль экв/л. Затем 1 мл полученного раствора отбирали в коническую колбу объемом 250 мл и определяли содержание ионов никеля методом комплексонометрического титрования [8]. По объему комплексона III, пошедшего на титрование, вычисляли количество NiS.

Количество образовавшегося металлического никеля находили по разности масс осадка и сульфида никеля.

Определение концентрации ионов никеля спектрофотометрическим методом проводили на основе спектров поглощения растворов. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре Hitachi Model U-2010 Spectrophotometer. Спектр имел два максимума поглощения: при $\lambda = 383$ нм и $\lambda = 599$ нм. Так как интенси в-

ность поглощения была выше для первого из указанных максимумов, то для определения концентраций ионов Ni^{2+} при данной длине волны предварительно была получена зависимость оптической плотности от концентрации ионов никеля.

Химическое осаждение никеля проводили на частично карбонизированное низкомодульное волокно производства Светлогорского ПО Химволокно, полученное на основе гидратцеллюлозного волокна.

Для исследования рельефа поверхности углеродного волокна использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп Solver P47-PRO.

Анализ элементов N, C, H, S, O выполнен с помощью прибора CHNS-O Analyser FlashEA 1112 Series производства ThermoQuest Italia.

Съемку дифрактограмм углеродных материалов проводили на приборе ДРОН-3М с использованием медного K_{α} -излучения по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных литературы [9] известно, что реакция восстановления ионов никеля до металла в водном растворе при использовании гидроксиметансульфината натрия протекает за счет анионов сульфоксиловой кислоты по схеме:

$$HOCH_2SO_2^- \leftrightarrow HSO_2^- + CH_2O$$
 (1)

$$Ni^{2+} + HSO_2 + H_2O \rightarrow Ni + HSO_3 + 2H^+$$
 (2)

Реакция протекает в кислой среде и осложняется тем, что анионы сульфоксиловой кислоты распадаются, образуя большие количества сульфит- и сульфид-ионов. Поэтому параллельно с восстановлением ионов никеля протекают следующие реакции:

$$2HSO_2^- \rightarrow HSO_4^- + HS^- \tag{3}$$

$$2HSO_2^{-2} \rightarrow SO_3^{-2} + S + H_2O$$
 (4)

$$CH_2O + HSO_3^- \leftrightarrow HOCH_2SO_3^-$$
 (5)

$$Ni^{2+} + HS^{-} + H_2O \rightarrow NiS + H^{+}$$
 (6)

$$Ni^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow NiSO_3 \tag{7}$$

Для предотвращения образования больших количеств сульфита никеля в работе [10] предложено вводить в раствор добавку комплексона III в мольном отношении комплексон III : $Ni^{2+} = 1 : 4$.

Для определения условий получения никелевого покрытия на углеродном волокне были предварительно проведены кинетические опыты по восстановлению хлорида никеля гидроксиметансульфинатом натрия в присутствии комплексона III в водном растворе в отсутствие волокна. На рис.1 приведены зависимости концентраций ионов Ni²⁺, а также образующихся в реакции металлического никеля и сульфида никеля от времени. Из рисунка видно, что убыль концентрации ионов никеля равна сумме количеств никеля и

сульфида никеля, то есть сульфит никеля в данном случае действительно отсутствует. Однако после завершения реакции восстановления количество образующегося сульфида никеля составляло примерно 14 % от массы никеля.

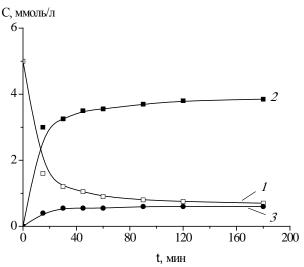


Рис. 1. Изменение концентраций Ni²⁺ (1), Ni (2), NiS (3), в процессе восстановления Ni²⁺ гидроксиметансульфинатом натрия. Условия опыта: $C_{\text{NiCl}, \cdot 6\text{H}, \cdot 0 \text{Bu}^4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; C_{\text{ГМС, нач}} =$

0,1 моль/л; T = 353 K; pH 4,0; $C_{\text{компл III}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л Fig. 1. Ni²⁺ (1), Ni (2), NiS (3) concentration change during the process of Ni²⁺ reduction by sodium hydroxymethanesulphinate (HMS). Conditions: $C_{\text{NiCl}_2 \cdot 6H_2 \cdot \Theta B^4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{HMS}} = 0,1 \text{ M}$; T = 0.1 M; $C_{\text{HMS}} = 0.1 \text{ M}$; $C_{\text{HMS$

353 K; pH 4,0;
$$C_{\text{compl III}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Для снижения скорости разложения ГМС в кислой среде согласно рекомендациям работы [10] вводили добавку ацетона в количестве 2,6 мол.% по отношению к воде или 1,48 моль (108 мл) на 1 л воды. Однако количество сульфида никеля не уменьшилось, при этом наблюдалась плохая растворимость компонентов раствора. В результате поисков оптимального количества ацетона было установлено, что при объемном соотношении ацетон : вода = 1:40 количество сульфида никеля в осадке составляло менее 5 мас.% от общей массы осалка.

Таким образом, на основании экспериментальных данных был выбран следующий состав ванны металлизации углеродного волокна:

- NiCl₂·6H₂O 100 г/л;
- $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2\cdot 2H_2O$ (комплексон III) 40 г/л;
- HOCH₂SO₂Na·2H₂O 240 г/л;
- (CH₃)₂CO (ацетон) 25 г/л;
- остальное вода до 1 л.

Перед осаждением металла волокно предварительно обезжиривали в ацетоне путем выдержки в течение 2-х часов при комнатной температуре, затем подвергали окислительной обработке в растворе $K_2Cr_2O_7$ (86 г/л) в концентрирован-

ной серной кислоте в течение 5-7 минут при температуре 60° С (активирование) и четырехкратно промывали дистиллированной водой.

В процессе активирования на поверхности углеродного волокна образуются кислородсодержащие группы, которые в дальнейшем играют роль активных центров присоединения к ним ионов металла. Так как при обработке волокна в ванне активации происходит потеря массы от 8 до 12,5 %, по-видимому, в ходе активирования удаляется реакционноспособный аморфный углерод, и обнажаются более упорядоченные графитизированные слои,

Промытое волокно помещали в ванну металлизации и выдерживали в течение 20 минут при температуре 75°С. После этого четырехкратно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80°С.

В начале процесса металлизации происходит адсорбция ионов никеля на функциональных кислородсодержащих группах, которую условно можно представить в виде схемы:

$$\mathbb{O}$$
--OH + Ni²⁺ $\to \mathbb{O}$ --ONi²⁺ + H⁺ (8)

В дальнейшем восстановлению подвергается ион \mathbb{C} --ONi²⁺ в адсорбированном состоянии.

Таблица Данные элементного анализа Table. Elemental analysis data

| Элементный состав волокна до нанесения покрытия | Элементный состав во- локна после нанесения покрытия |
|---|---|
| N-1,237% C- $81,087%$ H - $0,368%$ S - $0,000$ O - $7,828%$ 100-90,52=9,48% - примеси неизвестных элементов | N-1,297% $C-80,506%$ $H-0,264%$ $S-0,000%$ $O-6,782%$ $100-88,849=11,151%$ - примеси неизвестных элементов + Ni |

В таблице приведены данные элементного анализа волокна до нанесения покрытия и после металлизации.

Данные, представленные в таблице, показывают полное отсутствие серы на волокне после металлизации, что является достаточно неожиданным результатом, так как в ходе восстановления ионов никеля в растворе сульфид никеля обнаруживался. Количество осажденного никеля, по данным таблицы, соответствует его количеству, определенному весовым методом по разности масс исходного волокна и после осаждения с учетом потери массы при травлении, и составляет около 1,5% от веса волокна.

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходного углеродного волокна и с нанесенным на него никелевым покрытием.

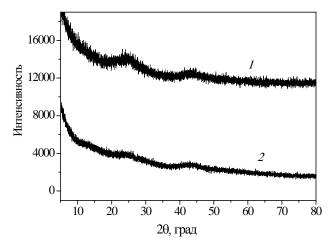


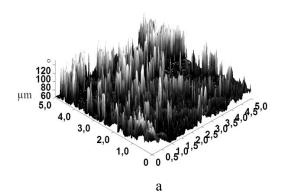
Рис. 2. Дифрактограммы исходного углеродного волокна (*I*) и волокна с нанесенным на него никелевым покрытием (*2*) Fig. 2. X-ray patterns of initial carbon fibre (*I*) and fibre with the nickel coating (*2*)

Дифрактограмма образца исходного углеродного материала характеризуется двумя размытыми рентгеновскими линиями с углами 25° и 45°, что приблизительно соответствует справочным данным [11] по углам отражения от базовых плоскостей (002) и (101) кристаллической решетки графита. Несимметричный и диффузный характер рентгеновских линий, а также рост интенсивности при малых углах отражения указывает на наличие в материале менее плотных, аморфных углеродных фаз.

Отсутствие в образце углеродного волокна с нанесенным никелевым покрытием дополнительных линий, соответствующих отражению от кристаллических плоскостей никеля, свидетельствует либо о низком относительном содержании металла, либо о рентгеноаморфном характере фазы никеля. Уменьшение интенсивности линий, соответствующих графитовой фазе, подтверждает последнее предположение. По-видимому, рентгеноаморфное покрытие оказывает экранирующее действие на рентгеновское излучение. Рентгеноаморфный характер фазы металла обусловливает высокую прочность сцепления никеля с углеродным волокном.

На рис. 3 представлены изображения фазовой поверхности углеродного волокна до и после нанесения покрытия, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Как следует из представленных данных, получаемое покрытие неоднородно по толщине и имеет островковый характер. Анализ шероховатости фазовой поверх-

ности размером 5×5 мкм, проведенный на основании данных программного модуля микроскопа SolverP47-PRO, показал, что максимальная толщина поверхностной фазы соответствует 2 мкм, средняя толщина составляет 1,25 мкм. Для волокна без покрытия максимальная толщина поверхностной фазы соответствует 1 мкм, средняя толщина составляет 0,46 мкм. В связи с этим можно сделать вывод, что средняя толщина фазы металла составляет 0,8 мкм.



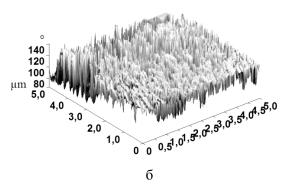


Рис. 3. Объемные скан-изображения поверхности углеродного волокна до осаждения покрытия (а) и с осадком никеля (б) Fig. 3. Volume images of carbon fibre surface before cover deposition (a) and with the nickel precipitation (б)

Работа выполнена в лаборатории кинетики жидкофазных редокс-реакций Института термодинамики и кинетики химических процессов при ИГХТУ.

Авторы выражают признательность д.т.н., проф. Смирнову Н.Н. и к.х.н., ст. преподавателю Дунаеву А.В. за помощь в проведении экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Kulkarni A.G., Pai B.C., Balasubramanian N. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P.592-598.
- Fan Y., Yang H., Zhu H., Liu X., Li M., Qu Y., Yang N., Zou G. // Metall. Mater. Trans. A. 2007. V. 38A. P. 2148-2152.
- Yoon Y.I., Ko J.M. // Int. J. Electrochem. Sci.2008. V.3. P.1340–1347.
- 4. **Богуш В.А., Борботько Т.В.** // Доклады БГУИР. 2006. Т. 15. N 3. C. 104-110;

- **Bogush V.A., Borbot'ko T.V.** // Doklady BGUIR. 2006. V. 15. N 3. P. 104-110 (in Russian).
- Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна.
 М.: Химия. 1986. 200 с.;
 - **Levit R.M.** Electro-conductive chemical fibres. M.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
- 6. **Акбаров** Д.**Н., Власенко Г.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 3. С. 112-114; **Akbarov D.N., Vlasenko G.F.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 3. P. 112-114 (in Russian).
- Буданов В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 144 с.;
 - **Budanov V.V., Makarov S.V.** Chemistry of sulfurcontaining reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). M.: Khimiya. 1994. 144 p. (in Russian).
- 8. **Алексеев В.Н.** Количественный анализ. М.: Химия. 1972. 504 с.:
 - **Alekseev V.N.** The quantitative analysis. M.: Khimiya. 1972. 504 p. (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

- Егорова Е.В., Поленов Ю.В, Букина А.А., Лабутин А.Н., Буданов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 3. С. 104-108;
 - Egorova E.V., Polenov Yu.V, Bukina A.A., Labutin A.N., Budanov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 3. P. 104-108 (in Russian).
- 10. **Егорова Е.В.** Физико-химические аспекты применения восстановителей-производных сульфоксиловой кислоты в процессах металлизации волокна нитрон. Дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1991. 161 с.;
 - **Egorova E.V.** Physicochemical aspects of application of reductants-derivatives of sulfoxylic acids in processes of metallization of nitron fibre. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1991. 161 p. (in Russian).
- 11. **Шулепов С.В.** Физика углеграфитовыхматериалов. М.: Металлургия. 1990. 336 с.:
 - **Shulepov S.V.** Physics of carbon-graphite materials. M.: Metallurgiya. 1990. 336 p. (in Russian).

УДК 544.63, 544.651, 544, 643.076.2

В.А. Козырин, В.Н. Флеров

ВЛИЯНИЕ ЦИНКАТА НА ОБРАТИМОСТЬ РАЗНЫХ ВИДОВ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЩЕЛОЧНО-ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е Алексеева) e-mail: ifxf @ nntu.nnov.ru, tep @ nntu.nnov.ru

Значительное ухудшение реакционной способности графитированных оксидноникелевых электродов (ОНЭ) в цинкатном электролите объяснено каталитическим образованием на частичках графита катодно активного пероксида цинка с менее положительным потенциалом, экранирующим частички активного вещества. Образование такого продукта приводит к двухступенчатости разрядной кривой ОНЭ. Недостатки графитовой компоненты ОНЭ были преодолены использованием металлокерамических ОНЭ, которые практически не «отравлялись» цинкатом из-за затруднений промежуточного образования пероксида цинка.

Ключевые слова: пероксид цинка, электрод воздушной деполяризации, оксидно-никелевый электрод, щелочной цинкатный электролит, никель-цинковый аккумулятор

Быстрое ухудшение обратимости оксидноникелевых электродов (ОНЭ) с графитовой проводящей добавкой наблюдается уже при малом циклировании энергоемких никель-цинковых (НЦ) аккумуляторов электрохимической системы $Zn | KOH, K_2ZnO_2 | NiO_2$, так называемое «отравление» цинкатом [1,2]. Это отравление проявляется появлением у графитированных электродов двухступенчатости разрядной кривой с длительной

нижней ступенью (рис. 1) с потенциалом \sim на 0,5 В более отрицательном, чем у расчетного потенциала (табл. 1, реакция 4). У таких же ОНЭ, применявшихся в отечественной практике в щелочных аккумуляторах никель-кадмиевой (НК) и никельжелезной (НЖ) систем наблюдалась стабильная разрядная кривая с потенциалом, близким к табличному значению (рис. 1).

Таблииа 1

Стандартные потенциалы электродных стадий кислородного процесса в щелочных электролитах [3,4] *Table 1.* Standard electrode potentials of electrode steps

| of oxygen process in alkaline solutions [3, 4] | of | oxvgen | process | in al | kaline | solut | ions | [3, | 4] | |
|--|----|--------|---------|-------|--------|-------|------|-----|----|--|
|--|----|--------|---------|-------|--------|-------|------|-----|----|--|

| No | Dualema ullu iğ unalısısı | Потенциал E^0 , В | | |
|-----|---|---------------------|--------|--|
| п/п | Электродный процесс | по НВЭ | по Zn | |
| 1 | $O_2 + 2 H_2O + 4 e \leftrightarrow 4 OH^-$ | + 0,401 | +1,62 | |
| 2 | $O_2 + H_2O + 2 e \leftrightarrow HO_2^- + OH^-$ | - 0,08 | +1,14 | |
| 3 | $HO_2^- + H_2O + 2 e \leftrightarrow 3 OH^-$ | + 0,88 | +2,1 | |
| 4 | $NiO_2 + 2 H_2O + 2 e \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Ni(OH)_2 + 2 OH^-$ | + 0,49 | + 1,71 | |

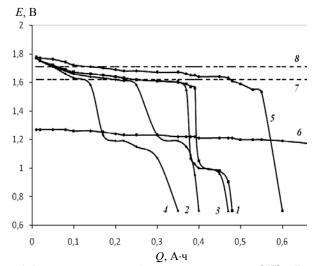


Рис. 1. Разрядные кривые обратимых порошковых ОНЭ в 7 М КОН, при + 20°С, Ј_{раз} = 7,5 мА/см² на 3 цикле (1,2) и 19 цикле (3,4). 1,3 − НК- аккумуляторы; 2,4 − НЦ- аккумуляторы; 5 − НЦ- аккумуляторы с МК ОНЭ; 6 − электроды ВД. Стандартные потенциалы стадий процесса по данным таблицы 1; 7 − О₂ | ОН (реакция 1); 8 − Ni(OH)₂, NiO₂ | ОН (реакция 4) Fig. 1. Discharge curves of reversible powder oxide-nickel electrodes in 7 M KOH solutions, at 20°C, J (discharge current) = 7.5 mA/sm² on third cycle (1,2) and 19-th cycle (3,4). 1,3 - zinc-nickel accumulators; 5 - zinc-nickel accumulator with metal powder oxide-nickel electrodes; 6 − air-depolarized electrodes. Process steps standard electrode potentials according to table 1. 7 − O₂ | OH (Reaction 1); 8 − Ni(OH)₂, NiO₂ | OH (Reaction 4)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования отравляющего» влияния цинката использовались порошковые ОНЭ из никель-кадмиевых (НК) аккумуляторов с 17 % графита в активной массе. Макеты аккумуляторов состояли из одного ОНЭ — ограничителя емкости и двух порошковых отрицательных электродов — цинковых в НЦ-аккумуляторах и кадмиевых в (НК)-аккумуляторах. Электролит КОН, 7 М. Заряд и разряд проводили при плотности тока 7,5 мА/см²; зарядная емкость превышала разрядную ~ на 30 %. Потенциалы электродов измерялись по цинковому электроду сравнения.

Особенностью обратимых ОНЭ является параллельное протекание в них двух процессов: заряд-разряда активного вещества и реагирование

кислорода [5]. Влияние второго процесса на основной электродный процесс остается мало изученным. Для исследования кислородного процесса в цинкатных электролитах в качестве модельного использовали параметры процессов в электродах воздушной деполяризации (ВД) в элементах ВДС-300 [5] (электролит КОН, 7 М), выпускающихся в отечественной практике в 50- ÷ 60-х годах прошлого века. Эти электроды изготавливались холодной прессовкой смеси активированного угля марки КАД с гидрофобной и связующей добавками, которые запрессовывались в железный сетчатый каркас с двумя дыхательными отверстиями в верху. Электродной реакцией в них служило катодное восстановление кислорода из воздуха.

Практически общепринятым является представление о механизме катодного восстановления кислорода (и его выделения) [6-9] как о двухстадийном, протекающем через перекисную стадию.

Катодное восстановление кислорода на угольных электродах ВД, однако, происходило одноступенчато при потенциалах 1,2 — 1,25 В (по цинку) [5] (рис.1), что значительно ниже потенциала кислородного процесса (табл. 1, реакц. 1). Это свидетельствует, что кислородный процесс в электродах ВД проходит через предварительную стадию внутриэлектродной трансформации кислорода с образованием новых катодноактивных продуктов.

Рабочий потенциал электродов ВД был близок к потенциалу второй разрядной ступени «отравленных» цинкатом порошковых ОНЭ (рис.1); общим для этих электродов служило наличие в них угольной компоненты. Это позволило судить, что причиной «отравления» цинкатом порошковых ОНЭ служат продукты кислородного процесса, реагирующие с цинкатом на угольной поверхности.

Согласно значений стандартных потенциалов, катодное реагирование кислорода в щелочном электролите (табл. 1) идет через первичную стадию образования нестойкой перекиси водорода, которая на угле каталитически саморегенерируется в ион-молекулу кислорода ${\rm O_2}^{2-}$ [7].

$$HO_2^- + OH^- \rightarrow O_2^{2-} + H_2O$$
 (1)

Последняя фиксировалась в кинетических исследованиях кислородного процесса в работах Красильщикова [7, 9]. Ион-молекулы кислорода ${\rm O_2}^{2^-}$ являются также нестойким продуктом (энергия связи ~ 200 кДж/моль [10]). Их стабилизаторами являются ионы цинка (цинката) соадсорбированные на угольной поверхности, образующие на ней стабильную перекись цинка $\Delta H_{\rm ofp.} = -350$ кДж/моль [10]), стадии процесса могут быть условно описаны последовательностью:

(C)
$$\parallel$$
 + 2e \rightarrow (C) \parallel + (C) $ZnO_2^{2-} \cdot 2H_2O \rightarrow$

$$\rightarrow (C) Zn \left\langle \int_{O^{-}}^{O^{-}} + 4OH^{-} \right\rangle$$
 (2)

Пероксид цинка имеет низкую растворимость в щелочно-цинкатных электролитах, обладает катодной активностью, но при менее положительных потенциалах, чем у НО2 . При образовании ZnO₂ на угольной поверхности электродов ВД, он придает ей свой потенциал и катодно реагирует

$$ZnO_2 + 2 e \rightarrow ZnO_2^{2-}$$
 (3)

 $ZnO_2 + 2 e \rightarrow ZnO_2^{2-}$ (3) с соответствующим для данной реакции потенциалом (рис. 1).

При заряде разряженных НЦ-аккумуляторов предпочтительным начальным процессом будет выделение кислорода (табл. 1), идущее предпочтительно на частичках графита. Адсорбированный кислород, взаимодействуя с низшими окислами никеля через пероксид водорода, образует ион-молекулы кислорода ${\rm O_2}^2$. При их соадсорбции на графитовой поверхности с ионами цинката (цинка) каталитически образуется пероксид цинка, аналогично электродам ВД. Пероксид цинка, имея менее положительный потенциал, чем у NiO₂, является «балластом» в активной массе электрода. Постепенно экранируя частички активного вещества, подавляет их активность, снижая емкость электродов при рабочих потенциалах. Механическое экранирование активного вещества электродов и будет, в конечном итоге, основной причиной «отравления» цинкатом порошковых ОНЭ.

С повышением содержания цинката в электролите образование ZnO₂ будет ускоряться. Когда это снижение полезной емкости ОНЭ достигнет величины внешнего тока электрода, достигается предельный ток полезного электрохимического превращения, поляризация электрода повышается до начала катодного реагирования ZnO₂. Электрод переходит на вторую, нерабочую разрядную ступень с параллельным превращением активного вещества (на предельном токе) и реагированием пероксида цинка. При дальнейшем циклировании НЦ-аккумуляторов доля полезного тока будет снижаться из-за продолжения экранирования пероксидом цинка активного вещества.

Порошковые ОНЭ НЦ-аккумуляторов после их продолжительного циклирования имели длительность второй разрядной ступени в 2 и более раза превышающую длительность первой разрядной ступени (рис. 1, 2). Это явно превышало возможности накопленного пероксида цинка. Не исключено, что катодное восстановление пероксида цинка в глубинных зонах активного вещества электрода идет с образованием оксидной фазы

$$ZnO_2 + H_2O + 2 e \rightarrow ZnO + 2 OH^-$$
. (4)

Последняя будет дополнительным фактором торможения реагирования активного вещества электрода.

При глубоких разрядах «отравленных» цинкатом графитированных ОНЭ (вплоть до выделения на них водорода) вправе было бы ожидать, что экранирующий активные частицы пероксид цинка должен катодно удалиться по реакции (3), обнажив частицы активного вещества. Это должно было бы восстановить их реакционную способность. Однако такие электроды не восстанавливали свою емкость (рис. 2). Это может быть связано с дополнительным экранированием частиц активного вещества пленкой оксида цинка, образующейся при катодном реагировании перекиси цинка по реакции (4), или же с внедрением ионов цинка в гидроксиды никеля, снижая ее полупроводимость, как это предполагалось в статьях [1, 2].

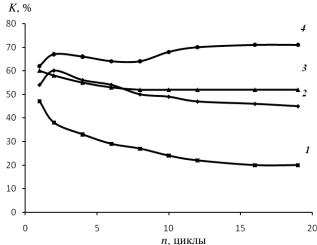


Рис. 2. Коэффициент использования никеля (К) в ламельных ОНЭ на разных потенциальных ступенях разряда при циклировании (n) в НЦ (1,2) и НК (3,4) аккумуляторах. Конечный разрядный потенциал по цинку: 1,3-1,50B; 2,4-0,70 BFig. 2. Nickel utilization factor in lamellar oxide-nickel electrodes for discharge different potential steps in the process of cycling (n) of zinc-nickel accumulator (1,2) and cadmium-nickel accumulator (3,4). Final discharge zinc potential on zinc: 1,3-1.50 V; 2,4-0.70 V

Другой причиной снижения емкости графитированных ОНЭ в цинкатных электролитах является затруднение зарядного процесса «отравленных» цинкатом ОНЭ. Такие электроды имеют пониженный зарядный потенциал, что затрудняет анодное образование высших оксидов никеля в

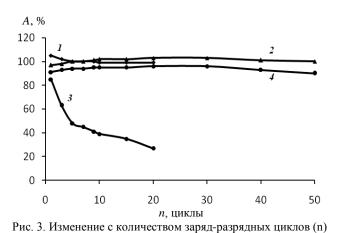
глубинных зонах активного вещества. На 22 цикле НЦ-аккумуляторов, электролит которых содержал 25 г/л растворенного цинка, гидроксид никеля

окислялся только до ${\rm NiO_{1,56}}$, то есть до ${\rm NiOOH}$, такие электроды имели довольно низкую общую емкость ${\rm OHO}$ (табл. 2).

Таблица 2
Влияние цинката на содержание активного кислорода в порошковых оксидно-никелевых электродах. 22 цикл
Table 2. Zincate effect on active oxygen content in the powder oxide-nickel electrodes. Cycle N 22

| Концентрация цинка в электро- | (% в пересчете | ивного кислорода на 3 валентный кель) | Ориентирово активного в | Коэффициент использования никеля % | |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------|
| лите, г/л | заряженном | разряженном | заряженном | разряженном | никсля 70 |
| 0 | 144,2 | 40,6 | NiO _{1,721} | NiO _{1,203} | 103,6 |
| 10 | 129,2 | 43,7 | NiO _{1,646} | NiO _{1,218} | 85,5 |
| 25 | 113,1 | 41,6 | NiO _{1,566} | NiO _{1,208} | 71,5 |

Использование МК ОНЭ в НЦ-аккумуляторах позволило снизить «отравляющее» действие цинката всего до нескольких процентов, устранить ступенчатость разрядной кривой, повысить и стабилизировать их разрядную емкость при напряжении $1,75\div1,5$ Вв течение длительного (б олее 100 циклов) срока эксплуатации (рис. 1,3).



использования никеля - % к коэффициенту использования никеля электродов того же вида в НК-аккумуляторах на 15 цикле) ОНЭ различного вида. Электроды в НК-аккумуляторах: 1 – ламельные; 2 – металлокерамические; в НЦ-аккумуляторах: 3 – ламельные; 4 – металлокерамические Fig. 3. Change with quantity of charge-discharge cycles (n) of relative capacity (A) (relative operating ratio of nickel - % to operating ratio of nickel of electrodes of the same kind in nickel-zinc accumulators on 15 cycle) of oxide-nickel electrodes of different type. Electrodes in nickel-cadmic accumulators: 1 – lamellars; 2 – metal-ceramics; in nickel-zinc accumulators: 3 –

относительной емкости (А) (относительный коэффициент

Такие НЦ-аккумуляторы по удельной энергии на $\sim\!30~\%$ превышали удельную энергоемкость НК аккумуляторов.

lamellars: 4 - metal-ceramics

Образовавшаяся перекись водорода при начальном реагировании кислорода в МК ОНЭ (реакция 2, табл. 1) будет расходоваться на более предпочтительные реакции окисления низших гидроксидов никеля с приданием проводимости активному веществу электрода

2 Ni(OH)₂ + HO₂
$$\rightarrow$$
 2 NiOOH + H₂O + OH⁻, (5)
Ni(OH)₂ + HO₂ \rightarrow NiO₂ + H₂O + OH⁻. (6)

Эти реакции пойдут по кислородному процессу (первоначально реакция 2, табл. 1) с постепенным ростом анодной поляризации. При достижении последней потенциала электродного превращения активного вещества ОНЭ (реакция 4, табл. 1), последнее начинает параллельно протекать по двум механизмам: анодного окисления активного вещества и его химического окисления пероксидом водорода (реакции 2, 3, табл. 1). Протекание заряда ОНЭ параллельно по двум механизмам позволяет ускорить процесс заряда активного вещества и отдачу по току до 85 - 90 %. Последнее важно для эксплуатации НЦ-аккумуляторов, позволяя сблизить отдачу по току его обоих электродов (у порошковых цинковых электродов она составляет 95-100 %), устранить необходимость периодических глубоких разрядов аккумуляторов.

Исследованные варианты основного и параллельных кислородных процессов (электроды ВД, графитированные и МК ОНЭ) не отрицают общепризнанные представления о его двухстадийности [6-9, 11, 12]. В рассмотренных многокомпонентных электрохимических системах протекание промежуточной пероксидной стадии маскируется наличием внутриэлектродных образований пероксида цинка или реагированием перекиси водорода с низшими гидроксидами никеля.

ВЫВОДЫ

Значительное ухудшение реакционной способности графитированных обратимых ОНЭ в цинкатном электролите объяснено побочным кислородным процессом на частичках графита с каталитической трансформацией на них первично образованного пероксида водорода в пероксид цинка. Экранирование перекисью цинка частичек активного вещества, в основном, и приводит к так называемому «отравлению» цинкатом таких электродов.

Недостатки графитовой компоненты ОНЭ НЦ-аккумуляторов были преодолены использованием МК ОНЭ, которые практически не отравлялись цинкатом из-за каталитических затруднений на них промежуточного образования пероксида цинка. Образующийся при заряде пероксид водорода при параллельном кислородном процессе дополнительно затрачивается на окисление частиц активного вещества пористого электрода без перехода в электролит.

ЛИТЕРАТУРА

- Флеров В.Н. // Журн. прикл. химии. 1959. Т.ХХХІІ. С. 1308-1311;
 - **Flerov V.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1959. V.XXXII. P. 1308-1311 (in Russian).
- 2. **Флеров В.Н.** // Журн. прикл. химии. 1967. Т. XL. Вып. 1. С. 76-83;
 - **Flerov V.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1967. V XL. N. 1. P. 76-83 (in Russian).
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа. 2006. 685 с.;
 Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Constants of inorganic substances. М: Drofa. 2006. 685 р. (in Russian).
- 4. **Сухотин А.М.** Справочник по электрохимии. Л.: Химия. 1981. 488 с.;
 - **Sukhotin A.M.** Handbook on electrochemistry. L.: Khimiya. 1981. 488 p. (in Russian).
- Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. М.: Госэнергоиздат. 1963. 256 с.;
 - **Bagotskiy V.S., Flerov V.N.** Advanced achievements in the field of chemical sources of current. M: Gosenergoizdat. 1963. 256 p. (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

- 6. **Бурштейн Р.Х., Фрумкин А.Н.** // ДАН СССР. 1941. Т. 32. С. 327-329;
 - Burshteiyn R.Kh, Frumkin A.N. // DAN USSR. 1941. V. 32. P. 327-329 (in Russian).
- Красильщиков А.И. Труды 4-го совещания по электрохимии. М.: Изд-во Академии наук СССР. 1959. С. 272-277;
 - **Krasil'shchikov A.I.** Proceedings of 4th meeting on electrochemistry M: Publishing house of Academy of Sciences of the USSR. 1959. P. 272-277 (in Russian).
- 8. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1983. 253 с.;
 - **Tarasevich M.R.** Electrochemistry of carbonic materials. M: Nauka. 1983. 253 p. (in Russian).
- Красильщиков А.И. // Труды 3-го совещания по электрохимии. М.: Из-во Академии наук СССР. 1953. С. 71-84;
 Krasil'shhikov A.I. // Proceedings of 3rd meeting on electrochemistry. M: Publishing house of Academy of Sciences of the USSR. 1953. P. 71-84 (in Russian).
- Карапетьянц М.Х. Термодинамические константы неорганических веществ. М.: Химия. 1969. 367 с.;
 Karapet'yants M. Kh. Thermodynamic constants of inorganic substances. М: Khimiya. 1969. 367 р. (in Russian).
- 11. **Флеров В.Н., Михаленко М.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 6. С. 849-851; **Flerov V.N., Mikhalenko M.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 6. P. 849-851 (in Russian).
- 12. **Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И.** Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНИТИ. 1981. Т. 17. С. 42-85; **Tarasevich M.R, Khrushcheva E.I.** Outcomes of science and technics. Ser. Electrochemistry. M.: VINITI. 1981. V. 17. P. 42-85 (in Russian).
- Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. М-Л.: ГОСХИМИЗДАТ. 1951. 475 с.;
 Pozin M.E. Hydrogen peroxide and peroxide compounds. M-Л.: Goskhimizdat. 1951. 475 p. (in Russian).

УДК 66.061+661.64+547-304.2

Г.И. Мальцев, В.В. Романова

КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ АРСЕНИТ-ИОНОВ АЛКИЛАМИНАМИ

(ОАО "Уралэлектромедь", Исследовательский центр) e-mail: mgi@elem.ru

Выявлены лимитирующие стадии процесса экстракции арсенит-ионов поверхностно-активными алкиламинами из сернокислых растворов различной концентрации. Даны рекомендации по интенсификации процесса очистки технологических растворов от примеси мышьяка.

Ключевые слова: экстракция, арсенит-ионы, алкиламины, сернокислые растворы

ВВЕДЕНИЕ

В гидрометаллургических технологиях и в аналитической практике большинства цветных металлов, редких и рассеянных элементов широко

применяются процессы экстракции органическими основаниями, главным образом, аминами и их солями [1–3]. Высокие экстракционные свойства алифатических и ароматических аминов с боль-

шим молекулярным весом позволяют, как правило, применять их без высаливателей. Аминами экстрагируются, в частности, анионные комплексы, в которых выделяемый элемент служит центральным атомом, амин в аммонийной форме выполняет роль катиона, а для повышения эффективности использования аминов применяют органические разбавители [4-6]. В технологических сернокислых растворах (рН≥ 1) медеплавильного производства содержится значительное количество примеси мышьяка в форме арсенит-иона, требующей эффективной очистки и утилизации [7, 8]. С целью селективного выделения из сложных по составу растворов ионов AsO₂ исследованы основные закономерности экстракции различных по природе анионов поверхностно-активными алкиламинами различной степени замещения на атоме азота оснований. Знание закономерностей кинетики процесса и информация о коэффициенте массопередачи необходимы для расчета экстракционной аппаратуры и определения путей интенсификации жидкостной экстракции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кинетика жидкостной экстракции определяется массопередачей, и характеризуется скоростью экстракции (v, моль/с) – количество вещества, переходящее в единицу времени из одной фазы в другую [9]:

$$v = KS\Delta C,$$
 (1)

где K – константа массопередачи, дм/с; S – площадь межфазной поверхности, дм²; ΔC – средняя разность концентраций экстрагируемого вещества в водной и органической фазах, моль/дм³.

При известных параметрах v, S, Δ C можно определить плотность межфазного потока или удельную скорость экстракции (j, моль/с дм²), константу массопередачи (K, дм/с) и обратную ей величину — сопротивление массопередаче ($R_{\rm M}$, с/дм) [9]:

$$\begin{split} j &= dQ/Sd\tau = V_{(o)}dC_{(o)\tau}/Sd\tau = \\ &= v/S = K\Delta C = \Delta C/R_{_M} \;, \end{split} \label{eq:joint_sol}$$

где $Q = V_{(o)}C_{(o)\tau}$ – количество экстрагированного вещества, моль; $V_{(o)}$ – объем органической фазы, дм³; $C_{(o)\tau}$ – концентрация извлекаемого компонента в органической фазе в момент времен**т** (, c), моль/дм³.

Общее уравнение потока экстракции, учитывающее диффузионные и химические сопротивления, в стационарном режиме имеет вид [10]:

$$\begin{split} j &= (C_{(o)r} - C_{(o)r})/\\ /D_{ex}[(\delta_{(w)}/D_{(w)}) + (\delta_{(o)}/D_{ex}D_{(o)}) + (1/K_{ex})], \quad (3)\\ \text{где } K^{-1} &= R_{\scriptscriptstyle M} = [(\delta_{(w)}/D_{(w)}) + (\delta_{(o)}/D_{ex}D_{(o)}) + (1/K_{ex})];\\ C_{(o)r} &- \text{равновесная концентрация извлекаемого}\\ \text{компонента в органической фазе, моль/дм}^3; \; \delta_{(w)}, \end{split}$$

 $\delta_{(o)}$ — толщина пограничных слоев на границе раздела фаз, соответственно, водной и органической, дм; $D_{(w)}$, $D_{(o)}$ — коэффициенты взаимной диффузии, дм²/с; D_{ex} = $C_{(o)r}$ / $C_{(w)r}$ — коэффициент распределения; K_{ex} — константа скорости химической реакции экстракции первого порядка, дм/с.

В зависимости от соотношения величин диффузионных и химических сопротивлений процесс экстракции может протекать в диффузионной, диффузионно-кинетической или кинетической областях:

$$dC_{(0)\tau}/d\tau = (C_{(0)\tau} - C_{(0)\tau})SK/V_{(0)}D_{ex}, \qquad (4)$$

$$dC_{(0)\tau}/d\tau = K'(C_{(0)r} - C_{(0)\tau}), \qquad (5)$$

где $K' = SK/V_{(o)}D_{ex} - коэффициент массопередачи, 1/c$

В интегрально-логарифмической форме при условии, что до начала процесса ($\tau = 0$) $G_{\tau} = 0$:

$$ln(1-F) = -K'\tau, \qquad (6)$$

где $F = C_{(0)r}/C_{(0)r}$ – степень превращения.

Для оценки кажущейся энергии активации (E_a , кДж/моль) использовали уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$lnK' = -(E_a/RT) + const, (7)$$

где R — газовая постоянная; T — температура, K; const — постоянная, численно равна длине отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой в координатах " $\ln K' - 1/T$ ".

Обычно скорость экстракции лимитируется внешнедиффузионным переносом взаимодействующих компонентов в объемах фаз, для интенсификации которых применяют принудительное перемешивание и дополнительное диспергирование фаз. Если скорость извлечения компонента ограничена скоростью медленных химических реакций в фазах, то при прочих равных условиях скорость экстракции не зависит от размера межфазной поверхности и интенсификация процесса возможна лишь за счет ускорения самих реакций.

Для большинства экстракционных систем в условиях интенсивного перемешивания скорость процесса лимитируется внутридиффузионной стадией в межфазной области (пленочная кинетика), обусловленной реакциями между экстрагентом и извлекаемым веществом, накоплением продуктов реакций и блокированием границы раздела фаз, процессами адсорбции—десорбции и наличием двойного электрического слоя, самопроизвольной межфазной конвекцией (эффект Марангони).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении экспериментов использовали растворы серной кислоты (pH \leq 3), содерж ащие анионы AsO_2^- с концентрацией (0,15–5) г-ион/дм 3 . Экстрагентами служили хлориды пер-

вичных, вторичных, третичных и четвертичных алкиламинов с длиной углеводородного радикала C_8 – C_{18} с концентрацией (0,01-5) моль/дм 3 в органических растворителях: анизол, фуран, бензол, циклогексан при соотношении водной и органической фаз (1-20):1. Концентрации анионов в органической фазе $(C_{(0)\tau})$ при проведении опытов определяли по соотношению:

 $C_{(o)\tau} = (C_{(w)o}V_{(w)o} - C_{(w)\tau}V_{(w)\tau})/V_{(o)\tau}$, (8) где $C_{(w)o/\tau}$ – концентрация (г-ион/дм³) анионов, соответственно, в исходном водном растворе (t=0) и при продолжительности процесса t>0 (c) с объемами (дм³) водной $V_{(w)o/\tau}$ и органической $V_{(o)\tau}$ фаз.

Отбор проб для анализа производили при условии, что изменение объема водной фазы, в целом, не превышало 2—4 % от исходной величины. При изучении кинетики поглощения водные и органические растворы предварительно термостатировали для получения заданной температуры (293–333 К), а затем сливали и перемешивали в мешалке турбинного типа со скоростями, с⁻¹: 3,3; 5,0; 6,7.

Для определения значений концентраций анионов в органической фазе в равновесных условиях ($C_{(o)r}$, г-ион/дм³) водные растворы выдерживали при фиксированной температуре в течение 24 час, а затем анализировали состав водной фазы согласно методике [11] и по уравнению (8) определяли $C_{(o)r}$.

В отдельных экспериментах проводили опыты с прерыванием процесса поглощения анионов. При достижении степени превращения $F = C_{(o)\tau}/C_{(o)r} \approx 0.4$ органическую фазу отделяли декантацией, выдерживали в течение 1 час, а затем возобновляли процесс поглощения анионов при фиксированной температуре и постоянной скорости перемешивания растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявлены зависимости концентраций арсенит-ионов в фазе бензола $C_{(0)\tau}$, степеней превращения (F) и параметров ln(1-F) от продолжительности экстракции первичным алкиламином и температуры (293–333 K) (рис. 1).

Скорость экстракции арсенит-ионов с ростом температуры увеличивается, а равновесная концентрация ионов ${\rm AsO_2}^-$ снижается в интервале ${\rm C_{(o)r}=0,35-0,31~monb/дm}^3$ при исходной концентрации мышьяка ${\rm C_{(w)r=0}=0,5~monb/дm}^3$ (рис. 1a).

Увеличение скорости перемешивания растворов приводит к росту значений степени превращения (F) при фиксированных продолжительности процесса и температуре (рис. 1б), что является признаком пленочной кинетики, когда процесс лимитируется стадией диффузии через пленку

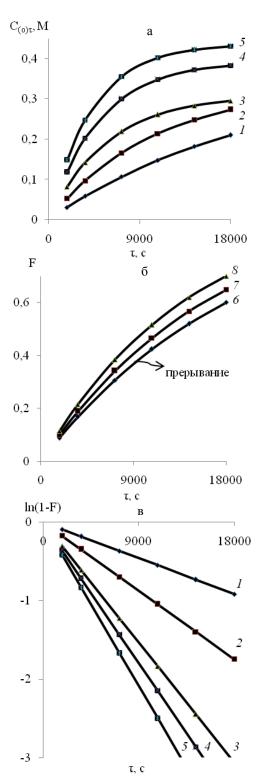


Рис. 1. Зависимость концентрации арсенит-ионов (а), степени превращения F (б), показателя ln(1-F) (в) от продолжительности контакта фаз при экстракции C₁₄H₂₉NH₂·HCl в системе «вода — бензол» при температуре, K: 293 (1,6-8); 313 (2); 333 (3-5), со скоростью перемешивания с⁻¹: 3,3 (1-6); 5,0 (7); 6,7 (8). Концентрация H₂SO₄, моль/дм³: 0,001 (1-3,6-8) Fig.1. Dependence of concentration of arsenit-ions (a), degrees of transformation F (б), an indicator ln(1-F) (в) on duration of contact of phases at extraction with C₁₄H₂₉NH₂·HCl in system «water — benzene» at temperature, K: 293 (1,6-8); 313 (2); 333 (3-5), with speed of mixing, s⁻¹: 3,3 (1-6); 5,0 (7); 6,7 (8). Concentration H₂SO₄, mole/dm³: 0.001 (1-3,6-8); 0.5 (4);

на границе раздела фаз "водная—органическая" [9, 12]. Данные о кинетике экстракции арсенит-ионов в опытах с прерыванием процесса (рис.1б, кр. 6) свидетельствуют о том, что остановка процесса на полтора часа, практически, не сказывается на кинетической кривой, т.е. стадия диффузии внутри органической фазы не является определяющей.

Зависимости параметра $\ln(1-F)$ от продолжительности процесса остаются линейными при степенях превращения F=0,1-0,9 (рис.1в). При увеличении температуры в интервале 293–333 К значения коэффициента массопередачи (К') возрастают (табл.).

Таблица

Коэффициенты (К') и сопротивление ($R_{\rm M}$) массопередаче, энергия активации ($E_{\rm a}$) при экстракции арсенит–ионов алкиламинами: $C_{14}H_{29}NH_2$ ·HCl (I); (C_8H_{17})₂NH·HCl (2); (C_5H_{11})₃N·HCl (3); $C_{15}H_{31}$ (CH₃)₃NCl (4)

Table. Factors (K') and resistance $(R_{\scriptscriptstyle M})$ to mass-transfer, activationenergy (E_a) at extraction of arsenit-ions by alkylamines

| | | **** | <u>. y 1411111</u> | 100 | | |
|----------------|------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------------------|---|
| Алкил- амин | H_2SO_4 моль/ $дм^3$ | ω, c ⁻¹ | Т, К | K'·10 ⁴ 1/c | R _м ·10 ⁻³ c/дм | E _a ·10 ⁻³ Дж/ моль |
| 1 | 0,001 | 3,3 | 293 | 0,51 | 19,6 | |
| 1 | 0,001 | 5,0 | 293 | 0,58 | - | |
| 1 | 0,001 | 6,7 | 293 | 0,67 | - | |
| 1 | 0,001 | 3,3 | 313 | 0,97 | 10,3 | 24,4 |
| 1 | 0,001 | 3,3 | 333 | 1,70 | 5,9 | |
| 1 | 0,5 | 3,3 | 313 | 1,99 | 5,0 | |
| 1 | 1,0 | 3,3 | 313 | 2,32 | 4,3 | |
| 2 | 0,001 | 3,3 | 293 | 8,7 | 1,15 | |
| 2 | 0,001 | 3,3 | 313 | 13,7 | 0,73 | 17,4 |
| 2 | 0,001 | 3,3 | 333 | 20,5 | 0,49 | |
| 3 | 0,001 | 3,3 | 293 | 40,7 | 0,25 | |
| 3 | 0,001 | 3,3 | 313 | 58,1 | 0,17 | 13,6 |
| 3 | 0,001 | 3,3 | 333 | 79,5 | 0,125 | |
| 4 | 0,001 | 3,3 | 293 | 71,4 | 0,14 | |
| 4 | 0,001 | 3,3 | 313 | 98,3 | 0,10 | 12,2 |
| 4 | 0,001 | 3,3 | 333 | 130,4 | 0,08 | |

Для равновесных условий процесс экстракции арсенит-ионов алкиламинами различной степени замещения на атоме азота оснований может быть представлен общим уравнением реакции, отражающем два основных механизма взаимодействия — анионообменный и присоединения: $(x+y)H^+_{(w)} + (x+y)AsO_2^-_{(w)} + (x+z)R_p(CH_3)_qNH_{(4-q)}Cl_{(6} \leftrightarrow x[R_p(CH_3)_qNH_{(4-q)}AsO_2]_{(6)} +$

 $\leftrightarrow x[R_p(CH_3)_qNH_{(4-q)}ASO_2]_{(0)} +$ $+ [zR_p(CH_3)_qNH_{(4-q)}Cl...yHAsO_2]_{(0)} + xH^+_{(w)} + xCl^-_{(w)}.(9)$

Состав соединения (z/y), образующегося по механизму реакции присоединения в органической фазе, зависит от степени ионизации полярной группы алкиламина, концентраций ПАВ и арсенит–ионов. Для высокоионизированных четвертичных аммониевых и пиридиниевых основа-

ний отношение $z/y\approx 1$, при переходе к менее и онизированным вторичным и первичным алкиламинам и увеличении исходной концентрации арсенит-ионов (0,15–0,6 г-ион/дм³) величина z/y снижается до $\sim 0,5$ (рис. 2), вследствие образования в органической фазе ассоциатов, содержащих несколько экстрагированных анионов на каждую молекулу малодиссоциированных ПАВ.

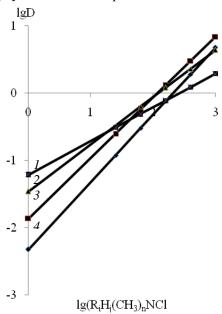


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения арсенитионов (D = $\mathrm{An_{(o)}}^{-}/\mathrm{An_{(w)}}^{-}$) для алкиламинов ($C_{14}-C_{16}$): первичные (I); вторичные (I); третичные (I); четвертичные (I) в системе «вода—бензол» при соотношении 1:1

Fig. 2. Dependence of factor of distribution of arsenit-ions (D = $An_{(o)}^{-}/An_{(w)}^{-}$) for alkylamines ($C_{14}-C_{16}$): primary (I); secondary (2); tertiary (I); quaternary (I) in system "water-benzene" at ratio of I:

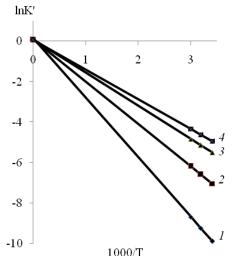


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопередачи от обратной температуры для алкиламинов: первичных (1); вторичных (2); третичных (3); четвертичных (4)

Fig. 3. Dependence of factor of mass–transfer on reverse temperature for alkylamines: primary (1); secondary (2); tertiary (3); quaternary (4)

Значения кажущейся энергии активации (E_а) уменьшаются с 24,4 до 12,2 кДж/моль, соответственно, для первичных и четвертичных алкиламинов (рис. 3, табл.), что характерно для диффузионно-контролируемых процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области при доминирующем вкладе диффузионных сопротивлений [9, 10, 12].

Значения коэффициента массопередачи арсенит-ионов увеличиваются с ростом концентрации анионов HSO₄ в водной фазе (рис. 2a,в; табл.), вследствие эффекта высаливания. Как следует из соотношений (3) и (4), увеличение коэффициента распределения, вызванное введением в водную (исчерпывающую) фазу конкурирующего иона, должно приводить к снижению К', но при постоянных величинах δ_1 , δ_2 и D_1 , D_2 – к уменьшению диффузионного сопротивления в извлекающей (органической) фазе, а следовательно, к росту скорости процесса экстракции при постоянной температуре. Снижение диффузионного сопротивления в извлекающей фазе ($_2/D_{ex}D_2$), вызванное ростом коэффициента распределения при введении высаливателя в исчерпывающую фазу, наряду с уменьшением толщины пограничного слоя δ_1 из—за дегидратирующего действия электролита, способствуют росту значений коэффициента массопередачи с увеличением ионной силы раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом выявленных кинетических закономерностей, целесообразно проводить экстракцию арсенит-ионов из сернокислых растворов с высоким электролитным фоном сильноионизированными алкиламинами с длиной углеводородного радикала $R \ge (C_{14} - C_{16})$, при повышенных температурах ($T \ge 300~K$), что способствует сокращению продолжительности процесса при, сравнительно, небольшом (5–10 %) температурном снижении равновесных концентраций извлекаемого компонента в органической фазе ($C_{(0)r}$).

ЛИТЕРАТУРА

 Дияров И.Н., Башкирцева Н.Ю., Куряшов Д.Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 43–46;

Diyarov I.N., Bashkirtseva N.Yu., Kuryashov D.Ya. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 43–46(in Russian).

- Кротова М.Н., Одинцова О.И., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 7. С. 63–66;
 - Krotova M.N. Odintsova O.I., Mel'nikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 7. P. 63–66 (in Russian).
- 3. **Антонов А.В., Ищенко А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 113–117; **Antonov A.V., Ishchenko A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 113–117 (in Russian).
- Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 92–97;
 Shapovalov S.A., Samoiylov E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 92–97 (in Russian).
- Оносова Л.А., Авдеева Е.А., Чалых А.Е., Цейтлин Г.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 11. С. 45–48;
 Onosova L.A., Avdeeva E.A., Chalykh A.E., Tseiytlin

G.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 11.P. 45–48 (in Russian).

- 5. Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф., Овсянникова Д.В., Амелин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. N 11. С. 90–93;
 - Bondareva L.P., Selemenev V.F., Ovsyannikova D.V., Amelin A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 11. P. 90–93 (inRussian).
- 7. Травкин В.Ф., Кубасов В.Л., Миронова Е.В., Глубоков Ю.М. // Цв. металлургия. 2001. № 4. С. 20–24; Travkin V.F., Kubasov V.L., Mironova E.V., Glubokov Yu.M. // Tsvetnaya Metallurgiya. 2001. N 4. P. 20–24 (in Russian).
- 8. Травкин В.Ф., Кубасов В.Л., Глубоков Ю.М., Миронова Е.В. // Цв. металлургия. 2001. № 5–6. С. 9–12; Travkin V.F., Kubasov V.L., Glubokov Yu.M., Mironova E.V. // Tsvetnaya Metallurgiya. 2001. N 5–6. С. 9–12 (in Russian).
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия. 1966. 724 с.;
 Treiybal R. Liquid extraction. М.: Khimiya. 1966. 724 р. (in Russian)
- 10. Ягодин Г.А., Каган С.З, Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия. 1981. 400 с.; Yagodin G.A., Kagan S.Z., Tarasov V.V. Fundamental of liquid extraction. M.: Khimiya. 1981. 400 p. (in Russian).
- Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Химия. 1982. 624 с;
 - **Williams W. John.** Handbook of Anion Determination. M.: Khimiya. 1982. 624 p. (in Russian).
- Зеликман А.И., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
 - **Zelikman A.I., Voldman G.M., Belyavskaya L.V.** Theory of hydrometallurgical processes. M.: Metallurgiya. 1975. 504 p. (in Russian).

УДК 542.61: 546.562

Д.А. Муксинова, В.Ю. Гусев, А.В. Радушев

ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ(II) N',N'-ДИИЗОБУТИЛ-пара-ТРЕТБУТИЛБЕНЗОГИДРАЗИДОМ

(Институт технической химии УрО РАН, Пермь) e-mail: info@itch.perm.ru

Получен новый реагент — N',N'-диизобутил-пара-третбутилбензогидразид. Он экстрагирует медь(II) в интервале pH 6-9,5 на 98-99 %. Построена изотерма экстракции и рассчитана константа экстракции меди(II) из аммиачных сред. Установлено, что разветвление N',N'-алкильных радикалов приводит к резкому падению экстракционной способности к меди(II) по сравнению с гидразидами с неразветвленными N',N'-алкильными радикалами.

Ключевые слова: N',N'-диизобутил-*пара*-третбутилбензогидразид, экстракция, медь(II)

Для экстракции меди(II) из аммиачных сред в промышленности применяются реагенты двух классов – оксиоксимы и β-дикетоны [1]. Оксиоксимы являются сильными реагентами, эффективно извлекающими медь(II) из растворов с высоким содержанием аммиака и солей аммония. Их недостатком является перенос аммиака с органической фазой в раствор для электролитического осаждения меди [2]. Это требует введения дополнительной стадии промывки для его удаления. В-Дикетоны – более слабые реагенты. Они не столь эффективно извлекают медь(II) в присутствии больших количеств аммиака и солей аммония. Однако они не переносят аммиак, реэкстракция меди(II) у них протекает гораздо легче, чем у оксиоксимов, поэтому чистый перенос меди(II) за цикл экстракция - реэкстракция (одна из основных технических характеристик экстрагента) у βдикетонов существенно выше. Представлял интерес поиск экстракционных реагентов, которые не переносили бы аммиак, как β-дикетоны, но при этом обладали бы более высокой экстракционной способностью по отношению к меди(II).

Ранее изучены N',N'-диалкилгидразиды napa-третбутилбензойной кислоты с неразветвленными N',N'-алкильными радикалами. Эти соединения из-за слабых кислотных свойств не переносят аммиак и извлекают медь(II) более эффективно, чем β -дикетоны [3].

Разветвления в N',N'-алкильных радикалах гидразидов могут повлиять на экстракцию меди(II): с одной стороны, они способны понизить прочность медного комплекса из-за роста стерических препятствий, что приведет к снижению эффективности экстракции, с другой могут и зменить его растворимость в органической фазе, что также скажется на экстракционной способности реагента. Поэтому для установления зависи-

мости экстракционных свойств соединений этого ряда от их строения представляло интерес исследовать влияние разветвления в N',N'-алкильных радикалах гидразидов *пара*-третбутилбензойной кислоты на экстракцию катионов Cu(II) и сопоставить полученные результаты с данными для гидразида, содержащего неразветвленные N',N'-алкильные радикалы. Исследования проводились с N',N'-диизобутил-*пара*-третбутилбензогидразидом – n-t- $C_4H_9C_6H_4CONHN(i$ - $C_4H_9)_2$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР 1Н регистрировали на спектрометре MERCURY plus 300 (Varian, США) в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС. ИК спектр получен на Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия). Значения рН измеряли на иономере И-160М (АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках Silufol, подвижная фаза — *м*-ксилол : BuOH (2:1), проявитель - фосфорномолибденовая кислота. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS-932 (LECO Corporation, США). Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре ОК-102/1 (Radelkis, Венгрия). Содержание меди(II) в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR ice3000 (Thermo scientific, США). Использовали реактивы: *о*-ксилол ("ч"), KCl ("ч"), аммиак водный (ГОСТ 3760-79 «2»), CuSO₄ ("4"), (NH₄)₂SO₄ ("x4").

N',N'-Диизобутил-*пара***-третбутилбензо-гидразид**. К 19,2 г (0,1 моля) гидразида *пара*-третбутилбензойной кислоты, растворенным в 100 мл i-PrOH, добавляли 21,7 мл (0,2 моля) i-C₄H₉Br и несколько капель фенолфталеина. Полученный раствор нагревали и при перемешивании прикапывали раствор 11,2 г (0,2 моля) КОН в 100 мл

і-РгОН следя за тем, чтобы малиновая окраска индикатора быстро исчезала. После добавления щелочи реакционную смесь кипятили до нейтральной реакции среды (~3 ч), фильтровали и отгоняли растворитель. К закристаллизовавшемуся остатку добавляли 100 мл гексана, перемешивали и отфильтровывали нерастворившуюся часть. Из маточника отгоняли растворитель на водяной бане. Перекристаллизовывали 20,9 г осадка из 100 мл смеси i-PrOH – H₂O (1,5:1). Выход N',N'- диизобутил-пара-третбутилбензогидразида 12,3 г (40 %). Т. пл. = 133-134°C, $R_f = 0.75$. Найдено, %: C 75,42; 75,31; H 10,34; 10,18; N 9,24; 9,25. $C_{19}H_{32}N_2O$. Вычислено, %: С 74,95; Н 10,59; N 9,20. ИК спектр (вазелиновое масло), v/cm^{-1} : 3232 (N-H); 1641 (амид I); 1554 (амид II). Спектр ЯМР 1 Н, (δ , м.д., J/Γ ц): 7,95; 7,42 (оба д. 4 H, C_{6} Н₄, J = 8,4); 6,82 (уш. c, 1 H, NH); 2,66 (д, 4 H, 2 CH₂N, J = 7.2); 1,75 (M, 2 H, CHCH₂N, J = 6.8); 1,31 (c, 9 H, t-C₄H₉); 0,95 (д, 12 H, 4 CH₃, J = 6,6). Содержание основного вещества, определенное методом кондуктометрического титрования [4], составило 98 %.

Методика изучения экстракционных равновесий. В делительную воронку емкостью 50 мл помещали 5 мл $1,68\cdot10^{-2}$ моль/л раствора CuSO₄, соответствующий объем раствора NH₃ для создания нужного значения рН и доводили дистиллированной водой до 20 мл. Добавляли 10 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора (I) в о-ксилоле. Время установления равновесия при экстракции меди(II) соединением (I) в отсутствие солей аммония не превышало 5 минут. Практическое время встряхивания составляло 10 мин. После расслаивания водную фазу фильтровали, измеряли значение рН и определяли остаточное содержание меди на атомноабсорбционном спектрофотометре. Концентрацию меди(II) в органической фазе рассчитывали из материального баланса. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экстракции соли $CuSO_4$ соединением (I) показаны на рис. 1 (кр. 1). Экстракция катионов Cu(II) начинается при pH > 4,5, в интервале значений pH 4,8-6,3 степень извлечения возрастает от 15 % до 98-99 % и остается такой до $pH \sim 9,5$. При дальнейшем увеличении pH она понижается до 96% и падает до 38 % при pH 11. Область значений pH максимального извлечения меди(II) соединением (I) значительно уже, чем у N',N'-диалкилгидразидов napa-третбутилбензойной кислоты с неразветвленными N',N'-алкильными радикалами, которые эффективно экст-

рагируют ее из растворов с рН 4,5-5 и до содержания аммиака 6-8 моль/л [3]. Это свидетельствует о значительно более слабой экстракционной способности соединения (I) по отношению к катионам Cu(II).

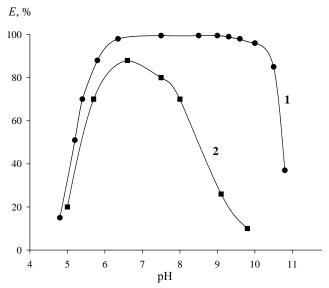


Рис. 1. Зависимость степени извлечения меди(II) (E, %) раствором соединения (I) в о-ксилоле от рН. $C_{\text{CuSO}_4}=4,2\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{(I)}}=0,05$ моль/л, $V_{\text{o}}:V_{\text{B}}=1:2.$ $1-\tau=10$ мин; $2-\tau=30$ мин, $C_{\text{(NH}_4)_2\text{SO}_4}=0,2$ моль/л

Fig. 1. Dependence of copper(II) extraction degree (E, %) with compound (I) solution in o-xylene on pH values. $C_{CuSO_4} = 4.2 \cdot 10^{-3}$

$$\begin{aligned} & \text{mol/L, } C_{(I)} = 0.05 \text{ mol/L, } V_{org} : V_{aq} = 1:2. \ 1 \text{ - } \tau = 10 \text{ min;} \\ & 2 \text{ - } \tau = 30 \text{ min, } C_{(NH_4)_2SO_4} = 0.2 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Известно, что N',N'-диалкилгидразиды (HL) экстрагируют ионы Cu(II) в виде незаряженного внутрикомплексного соединения общей формулы CuL_2 , где L – депротонированная форма лиганда [5, 6]. Поэтому экстракция ионов Cu(II) из аммиачных сред соединением (I) может быть изображена уравнением (1):

 $Cu(NH_3)_4^{2+}_{(B)} + 2HL_{(o)} \leftrightarrows CuL_{2(o)} + 2NH_4^{+}_{(B)} + 2NH_{3(B)}$ (1) Здесь "в" и "о" относятся к водной и органической фазам соответственно, HL – соединение (I). Отсюда константа ее экстракции выражается формулой (2):

$$K_{ex} = \frac{[CuL_2][NH_4^+]^2[NH_3]^2}{[Cu(NH_3)_4^{2+}][HL]^2}, \quad (2)$$

где [Cu(NH₃) $_4^{2+}$] — равновесная концентрация ионов тетраамминмеди(II), моль/л; [CuL₂] — равновесная концентрация комплекса меди(II), моль/л; [HL] — равновесная концентрация реагента, моль/л; [NH₃] — равновесная концентрация аммиака, моль/л; [NH $_4^+$] — равновесная концентрация ионов аммония, моль/л.

Расчет константы экстракции проводили, как описано ранее [5]. Равновесные концентрации меди(II) в водной и органической фазах брались из изотермы экстракции (рис. 2). Так как аммиак присутствует в большом избытке, изменением его концентрации в процессе экстракции можно пренебречь и считать эту величину постоянной и равной начальному значению. Равновесная концентрация ионов аммония находилась как сумма концентраций его ионов, образующихся в результате диссоциации раствора аммиака, и выделяющихся в ходе реакции. Равновесная концентрация лиганда рассчитывалась из уравнения реакции (1).

Данные для расчета $\lg K_{ex}$ приведены в таблице. Получено значение $\lg K_{ex} = -0.5 \pm 0.1$ (n = 5; P = 0.95). Для структурного аналога соединения (I) N',N'-дибутил-*пара*-третбутилбензогидразида при экстракции меди(II) из аммиачных растворов с такой же ионной силой значение $\lg K_{ex} = 3.6$ [3]. Как видно из этих данных, замена у концевого атома азота неразветвленных бутильных радикалов на изобутильные приводит к существенному падению экстракционной способности реагента по отношению к ионам меди(II).

Таблица

Исходные данные и полученные значения $\lg K_{ex}$ меди(II) соединением (I). $C(I) = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{NH_3} = 0.5$ моль/л; $pH \ 11.2$

Table. Initial data and obtained values of lg K_{ex} of copper (II) with compound (I). $C(I) = 2.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $C_{NH_{\tau}} = 0.5$ mol/L; pH 11.2

| [Cu(NH ₃) ₄ ²⁺]·10 ³ , моль/л | [CuL ₂]·10 ³ , моль/л | [HL]·10 ² , моль/л | $[HL]^2 \cdot 10^4$, моль ² /л ² | [NH ₄ ⁺]·10 ² , моль/л | $[NH_4^+]^2 \cdot 10^4$, моль $^2/\pi^2$ | K _{ex} | lg K _{ex} |
|---|---|----------------------------------|---|---|---|-----------------|--------------------|
| 0,33 | 1,46 | 1,71 | 2,92 | 0,85 | 0,72 | 0,27 | -0,56 |
| 0,68 | 1,99 | 1,60 | 2,57 | 0,95 | 0,91 | 0,26 | -0,59 |
| 1,00 | 2,51 | 1,50 | 2,24 | 1,06 | 1,12 | 0,31 | -0,51 |
| 1,40 | 3,06 | 1,39 | 1,93 | 1,17 | 1,37 | 0,39 | -0,41 |
| 2,10 | 3,40 | 1,30 | 1,70 | 1,24 | 1,53 | 0,36 | -0,44 |

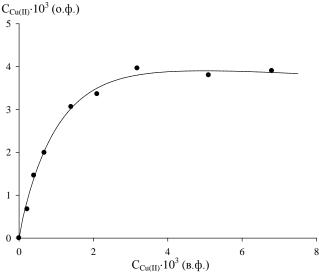


Рис. 2. Изотерма экстракции меди(II) из аммиачной среды раствором соединения (I) в о-ксилоле. $C_{(I)}=0,02$ моль/л, $C_{NH_3}=0,5$ моль/л, $C_{KCl}=0,6$ моль/л, V_o : $V_B=1:1$, $\tau=30$ мин Fig. 2. Isotherm of copper(II) extraction from ammonia medium with compound (I) solution in o-xylene. $C_{(I)}=0.02$ mol/L, $C_{NH_3}=0.5$ mol/L, $C_{KCl}=0.6$ mol/L, $V_{org}:V_{aq}=1:1$, $\tau=30$ min

Как правило, технические аммиачные медьсодержащие растворы содержат соли аммония. Поэтому было изучено их влияние на экстракцию меди(II). Как следует из уравнения 1, соли аммония сдвигают экстракционное равновесие в сторону образования исходные продуктов. Ус-

тановлено, что в их присутствии время достижения экстракционного равновесия увеличивается до 30 мин. Из рис. 1 (кр. 2) видно, что (NH₄)₂SO₄ действительно подавляет экстракцию меди(II): интервал значений рН ее максимального извлечения существенно сужается (6-7), понижается и степень ее экстракции (85-88 %). Соли аммония также подавляют экстракцию меди(II) соединениями с N', N'-неразветвленными алифатическими радикалами, но степень их влияния в этом случае значительно меньше. Так, N',N'-дигексил-паратретбутилбензогидразид в присутствии такого же количества $(NH_4)_2SO_4$ экстрагирует медь(II) со степенью извлечения ≥ 96 % в существенно большем интервале значений рН (4,5-9,9) [3], что объясняется более высокой экстракционной способностью соединений с неразветвленными N',N'-алкильными радикалами.

Таким образом, разветвление алкильных радикалов у концевого атома азота гидразидной группы существенно уменьшает экстракционную способность N',N'-диалкил-*napa*-третбутилбензогидразидов по отношению к меди(II).

Столь заметное изменение экстракционной способности гидразидов вызывается различием в строении их N',N'-алкильных радикалов. Эти радикалы могут влиять на свойства соединения за счет создаваемых ими электронного и простран-

ственного эффектов. Электронный эффект в данном случае не может оказывать влияния на свойства гидразидов, так как константы Тафта бутильного и изобутильного радикалов равны [7]. Однако их стерические константы (E_s) существенно отличаются (для Bu значение $E_s = -0.10$, для i-Bu - 0.93[7]). Следовательно, влияние, которое будут оказывать разветвления в N',N'-алкильных заместителях, связано прежде всего с их пространственным эффектом. Этот эффект может уменьшать устойчивости образующегося комплекса меди(II) и понижать его растворимость в органической фазе, что ведет к снижению экстракционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

- Kordosky G.A. // JOM: J. Miner. Metals and Mater. Sci. 1992. V. 4. N 5. P. 40-46.
- Flett D.S., Melling J. // Hydrometallurgy. 1979. V. 4. N 2. P. 135-146.

- 3. Гусев В.Ю., Радушев А.В., Муксинова Д.А., Ваулина В.Н. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 806-811; Gusev V.Yu., Radushev A.V., Muksinova D.A., Vaulina V.N. // Rus. J. Inorg. Chem. 2012.V. 57. N 5. P. 738-743 (in Russian).
- 4. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 496-499; Radushev A.V., Chekanova L.G., Gusev V.Yu., Sazonova. E.A. // Rus. J. Anal. Chem. 2000.V. 55. N 5. P. 445-448 (in Russian).
- Гусев В.Ю., Радушев А.В., Верхоланцева Т.А., Батуева Т.Д. // Изв. АН. Сер.хим. 2008. № 2. С. 380-384;
 Gusev V.Yu., Radushev A.V., Verkholantseva T.A., , Batueva T.D. // Rus. Chem. Bull. 2008. № 2. Р. 389-393 (in Russian).
- Гусев В.Ю., Радушев А.В., Богомазова Г.С., Батуева Т.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 21-24;
 - Gusev V.Yu., Radushev A.V., Bogomazova G.S., Batueva T.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 21-24 (in Russian).
- Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат. 1980. 264 с.
 - **Shmidt V.S.** Extraction with amines. M.: Atomizdat. 1980. 264 p. (in Russian).

УДК 543.572.3:541.123.5

И.К. Гаркушин, М.А. Радзиховская, Е.Г. Данилушкина

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ KF-KBr-K₂WO₄-K₂MoO₄

(Самарский государственный технический университет) e-mail: radzihovskaya@mail.ru)

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследована четырехкомпонентная система KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 . Определены поля объемов кристаллизации компонентов системы, описаны фазовые превращения.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, четырехкомпонентная система, точка нонвариантного равновесия, линия моновариантного равновесия, непрерывный ряд твердых растворов, объем кристаллизации

Большое значение для разработки новых материалов различного функционального назначения имеет исследование свойств смесей на основе солей щелочных элементов, поэтому изучение фазовых превращений в таких системах является актуальным. Обладая рядом ценных свойствывысокой электропроводностью, термической стойкостью, смеси солей щелочных элементов можно успешно применять в качестве электролитов высокотемпературных химических источников тока (ХИТ), рабочих тел тепловых аккумуля-

торов, флюсов для сварки и пайки металлов, сред выращивания монокристаллов.

Взаимодействие солей в расплавах связано с протеканием сложных и многообразных процессов, реакций обмена, присоединения. Поэтому для разработки новых составов, а также для решения различных технологических задач необходимо знание процессов, протекающих в расплавах, на основе фазовых диаграмм физико-химических систем.

В данной работе представлено исследование четырехкомпонентной системы KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 и построены ее диаграммы плавкости в проекции на плоскость выбранного для исследования политермического сечения.

Исследуемая четырехкомпонентная система KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 представляет собой тетраэдр. Характеристики точек нонвариантных равновесий этой системы представлены в таблице.

Таблица

| | | Характеристики исходных компонентов, двухкомпонентных | | | | | | |
|-----------|---------------------------------------|---|-----------|----------|---------------------|----------------|---|-----|
| № | Наименование | и трехкомпонентных систем | | | | Источ- | | |
| Π/Π | системы | Соста | в, экв.до | оля, % | Характер | т «С | Твердые фазы, характер | ник |
| | | I | II | | точек | $T_{пл,}$, °С | превращений | |
| 1 | KBr | 100 | | | $t_{\pi\pi}$ | 734 | KBr | [1] |
| 2 | KF | 100 | | | $t_{\pi\pi}$ | 858 | KF | [1] |
| 3 | K_2MoO_4 | 100 | | | $t_{\pi\pi}$ | 926 | K_2MoO_4 | [1] |
| 4 | K_2WO_4 | 100 | | | $t_{\pi\pi}$ | 926 | K_2WO_4 | [1] |
| | | 28 | 72 | | e_1 | 760 | K ₂ WO ₄ , K ₃ FWO ₄ | |
| 5 | $KF-K_2WO_4$ | 33,3 | 66,6 | | D_1 | 764 | K ₃ FWO ₄ | [2] |
| | | 57,5 | 42,5 | | e_2 | 728 | K ₃ FWO ₄ , KF | |
| 6 | KF-KBr | 40 | 60 | | e_3 | 580 | KF, KBr | [3] |
| 7 | KBr-K ₂ WO ₄ | 36,7 | 63,3 | | e_4 | 605 | KBr, α -K ₂ WO ₄ | [4] |
| | | 55,4 | 44,6 | | e_6 | 722 | KF, K ₃ FMoO ₄ | |
| 8 | $KF-K_2MoO_4$ | 33,3 | 66,6 | | D_2 | 754 | K ₃ FMoO ₄ | [5] |
| | | 29 | 71 | | e ₇ | 745 | K ₃ FMoO ₄ , K ₂ MoO ₄ | |
| 9 | $K_2WO_4 - K_2MoO_4$ | Неп | рерывні | ый ряд т | гвердых рас | творов | $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ | [5] |
| 10 | $KBr - K_2MoO_4$ | 49 | 51 | | e_9 | 610,5 | KBr, K ₂ MoO ₄ | [6] |
| | | 15,5 | 40,5 | 44 | E_1 | 549 | KBr, α-K ₂ WO ₄ , K ₃ FWO ₄ | |
| 10 | KF-KBr-K ₂ WO ₄ | 19 | 43 | 38 | e_5 | 558 | KBr, K ₃ FWO ₄ | [7] |
| | | 31,5 | 44,6 | 23,9 | E_2 | 538 | KF, KBr, K ₃ FWO ₄ | |
| | | 31,3 | 47,3 | 21,4 | E_3 | 556 | KF, KBr, K ₃ FMoO ₄ | |
| 11 | $KF - KBr - K_2MoO_4$ | 20 | 39,4 | 40,6 | e_8 | 574 | KBr, K ₃ FMoO ₄ | [8] |
| | | 18,1 | 39,4 | 42,5 | E_4 | 568 | KBr, K ₂ MoO ₄ , K ₃ FMoO ₄ | |
| | KF – K ₂ WO ₄ – | | | | KF, | | | |
| 12 | $K_1 - K_2 W O_4 - K_2 MoO_4$ | Непр | ерывны | іе ряды | твердых ра | створов | $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$, | [9] |
| | | | | | $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ | | | |
| 13 | $KBr - K_2WO_4 -$ | Непрерывный ряд твердых растворов | | | KBr, | | | |
| 13 | K_2MoO_4 | 11011 | Ьсрыви | ли рид 1 | ъсрдых рас | творов | $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ | |

Элементами огранения тетраэдра являются следующие трехкомпонентные системы: KF-KBr- K_2WO_4 [7], KF-KBr- K_2MoO_4 [8], KF- K_2WO_4 - K_2MoO_4 [9], KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 . Ha p \mathfrak{wc} . 1 приведена развертка четырехкомпонентной системы. Как видно из puc.1 двухкомпонентные системы KF-KBr [3], KBr- K_2MoO_4 [9], KBr- K_2WO_4 [7] являются эвтектическими, системы KF- K_2MoO_4 [8] и KF- K_2WO_4 [5] характеризуются образованием соединений конгруэнтного плавления K_3FMoO_4 и K_3FWO_4 , система K_2WO_4 - K_2MoO_4 является системой с образованием непрерывного ряда твердых растворов без экстремумов.

Трехкомпонентные системы KF-KBr- K_2WO_4 [7] и KF-KBr- K_2MoO_4 [8] являются системами эвтектического типа с двумя тройными эвтектиками E_1,E_2 и E_3E_4 , разделенными перевальными точками e_5 и e_8 . Трехкомпонентные системы KF- K_2WO_4 - K_2MoO_4 [9] и KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов без экстремумов.

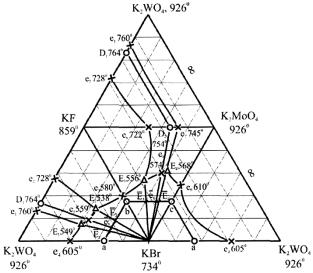


Рис. 1. Развертка четырехкомпонентной системы KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4

Fig. 1. The evolvent of the quaternary system KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4

Объектом исследования является четырехкомпонентная система KF-KBr-K₂WO₄-K₂MoO₄. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [10]. Исходные реактивы квалификации «х.ч.» (KF, KBr, K_2WO_4 , K_2MoO_4), были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [1]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество - свежепрокаленный Al₂O₃ («х.ч.»). Масса навесок составляла 0.3 г. Скорость охлаждения (нагрева) 15 К/мин. Составы - молярные доли эквивалентов, выраженные в %. Пример подобного исследования приведен в [11].

Для экспериментального исследования четырехкомпонентной системы KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 в объеме бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение abc (a-65% KBr+35% K_2WO_4 ; b-65% KBr+35% KF; c-65% KBr+35% K_2MoO_4) (рис. 2). Точки \overline{E}_1 , \overline{E}_2 , \overline{E}_3 , \overline{E}_4 и \overline{e}_5 , \overline{e}_8 являются проекциями соответствующих эвтектик и перевальных точек на выбранное сечение, нанесенных из вершины бромида калия. В двумерном политермическом сечении abc для экспериментального изучения выбрано два политермических разреза AB и CD.

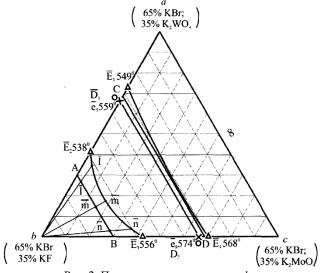
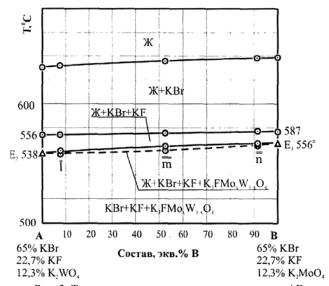


Рис. 2. Политермическое сечение *abc* Fig. 2. The polythermal section *abc*

Т-х-диаграмма политермического разреза AB (A - 65% KBr+22,7% KF + 12,3% K_2WO_4 ; B - 65% KBr+22,7% KF + 12,3% K_2MoO_4) представлена на рис. 3. Так как политермическое сечение находится в объеме кристаллизации одного компонента и не имеет пересечений с объемами других компонентов, то проекция кристаллизации

бромида калия на плоскость разреза АВ представлена кривой линией. Линия вторичной кристаллизации (КВr+КF) также не имеет пересечений. Далее кристаллизуется твердый раствор $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$, образованный соединениями K_2FMoO_4 и K_2FWO_4 . Линия третичной кристаллизации представлена на рис. 3 в виде линзы и не имеет экстремумов. Изучением политермических разрезов $b\overline{l}$, $b\overline{m}$, $b\overline{m}$ найдена линия моновариантных равновесий, соединяющая проекции эвтектик \overline{E}_2 и \overline{E}_3 на плоскость сечения abc.



Pис. 3. T-х диаграмма политермического разреза AB Fig. 3. The T-х diagram of the polythermal section AB

Экспериментально изучена Т-х-диаграмма политермического разреза CD (A – 65% KBr+10,8 % KF + 24,2% K₂WO₄; B - 65% KBr+10,8% KF + 24,2% К₂МоО₄). Проекция кривой кристаллизации бромида и вторичной кристаллизации компонентов КВг и К₃FMо_xW_{1-x}O₄ на плоскость разреза CD представлены монотонными кривыми линиями Третичная кристаллизация пересечений. КВr+КF+ К₃FMo_xW_{1-x}O₄ представлена линией без экстремумов. В выбранном сечении abc не наблюдается экстремальных точек и пересечений. Это свидетельствует о том, что в четырехкомпонентной системе точки нонвариантных равновесий отсутствуют. Линия моновариантных равновесий, соединяющая трехкомпонентные эвтектики E_2 и E_3 найдена изучением политермических разрезов KBr $\rightarrow \overline{l} \rightarrow l$, KBr $\rightarrow \overline{m} \rightarrow m$, KBr $\rightarrow \overline{n} \rightarrow n$.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что тетраэдр системы KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 (рис. 4) представлен следующими объемами кристаллизации: бромид калия, фторид калия, твердые растворы $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ и $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$.

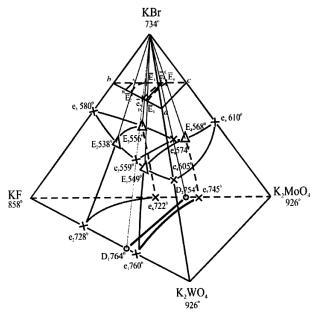


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации тетраэдра четырехкомпонентной системы

Fig. 4. The sketch of tetrahedron`s crystallization volumes of the quaternary system KF-KBr-K₂WO₄-K₂MoO₄

Экспериментально исследована четырехкомпонентная система KF-KBr- K_2WO_4 - K_2MoO_4 , в которой устойчивые твердые растворы $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ и $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ не распадаются внутри нее и остов составов представлен тремя объемами кристаллизации: KF, KBr, $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ и $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$.

Остов составов представлен двумя симплексами: тетраэдром KF-KBr- D_1 - D_2 и пятивершинником KBr- D_1 - D_2 - K_2 Мо O_4 и K_2 WO $_4$, которые соединены общим элементом - стабильным треугольником KBr- D_1 - D_2 .

Точки нонвариантных равновесий в системе отсутствуют.

Исследуемая четырехкомпонентная система является системой с образованием непрерывных рядов твердых растворов $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ и $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$. Остов составов системы представлен объемами кристаллизации фторида калия, бромида калия и твердых растворов $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ и $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$. В системе не образуется точек нонвариантных равновесий.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Исследования выполнялись в ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» Самарского государственного технического университета.

Кафедра общей и неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Термические константы веществ. Вып. Х. Ч. II. Таблицы принятых значений. / Под ред. Глушко В.П. М.: ИВТ АН СССР. 1981;
 - Thermal constants of substances. Issue X. Part II. Tables of excepted values. Ed. Glushko V.P. M.: IVT AN SSSR. 1981 (in Russian).
- Кислова А.И., Посыпайко В.И., Бергман А.Г. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 2. С. 1560;
 Kislova A.I., Posypaiyko V.I., Bergman A.G. // Zhurn.

Phyz. Khimii. 1955. V. 29. N 2. P. 1560 (in Russian).

- Волков Н.Н., Дубинская Л.А. // Изв. физ-хим. НИИ при Ирк. гос.ун.-те. 1953. Т. 2. Вып. 1. С. 69-71;
 Volkov N.N., Dubinskaya L.A. // Izv. Phyz.-khim. NII pri Irk. Gos. Un-te. 1953. V. 2. N 1. P. 69-71 (in Russian).
- Сухова С.И., Бегун Г.И., Сечной А.И. // Тез.докл. обл. суд. конф. Актуальные проблемы современной химии. Куйбышев. 1984. С. 31;
 - **Sukhova S.I., Begun G.I., Sechnoiy A.I.** // Thes. of Presentations of Regional Conference Actual problems of modern chemistry. Kuiybyshev. 1984. P. 31 (in Russian).
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Справочник. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. М.: Металлургия. 1979. С. 78;
 - Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A. Handbook. Melting diagrams of salt systems. Part III. M.: Metallurgiya. 1979. P. 78 (in Russian).
- Сухаренко М.А., Гаркушин И.К., Данилушкина Е.Г.
 // Тез.докл. всерос. науч. конф. Актуальные проблемы химии. Теория и практика. Уфа. РИЦ БашГУ. 2010. С. 97;
 Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Danilushkina E.G. // Thes. of presentations of All-Russia Conf. Actual problems of chemistry. Theory and practice. Ufa. RITS BashGU. 2010. P. 97 (in Russian).
- 7. Кошкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосеев М.В., Гаркушин И.К., Трунин А.С. // Журн. физ. химии. 1987. Т. XXXII. Вып. 10. С. 2541-2545; Koksharov Zh.A., Lutsyk B.I., Mokhoseev M.V., Garkushin I.K., Trunin A.S. // Zhurn. Phiz. Khimii. 1987.
- V. 32. N 10. P. 2541-2545 (in Russian).

 8. Вердиев Н.Н. Химические взаимодействия и фазовые равновесия в системах из галогенидов, сульфатов, молибдатов, вольфраматов некоторых s-элементов I и II А групп. Дис. ... д.х.н. Махачкала: Филиал объединенного института высоких температур РАН. С. 35-139;
 - **Verdiev N.N.** Chemical interactions and phase equilibria in systems from halogen, sulfite, molybdate, tungstate of some s-elements. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Makhachkala. Branch of United Institute of High Temperatures RAN. P. 35-139 (in Russian).
- 9. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.** Справочник. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия. 1977. С. 294;
 - **Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A.** Handbook. Melting diagrams of salt systems. Triple systems. M.: Khimiya. 1977. P. 294 (in Russian).
- 10. **Егунов В.П.** Введение в термический анализ. Самара: Изд-во ПО «СамВен». 1996. 270 с.;
 - **Egunov V.**P. Introduction to thermal analysis. Samara. Samven. 1996. 270 p. (in Russian).
- Малышева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 26-29;
 - Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. // Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 26–29 (in Russian).

С.В. Силкин

КИНЕТИКА РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТОВОГО АНОДА В ПОДВОДНОМ ТОРЦЕВОМ РАЗРЯДЕ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: SSV-bunker@rambler.ru

Изучена кинетика распыления графитового анода при горении подводного торцевого разряда на пульсирующем токе в диапазоне 0,6-100 мА. Найдено, что скорости распыления материала анода пропорциональны току разряда. Рассчитан коэффициент распыления, который составляет около одного атома углерода на один прошедший ион. Изучено распределение диспергированных частиц по размерам и показано, что с ростом тока разряда размер диспергированных частиц уменьшается.

Ключевые слова: подводный разряд, диспергирование, кинетика, распределение частиц по размерам

Плазменно-растворные системы (ПРС) атмосферного давления делят на надводные и подводные разряды. В надводных разрядах зона плазмы находится над раствором электролита, соответственно, генерация активных частиц протекает в зоне плазмы и в тонком слое на поверхности электролита [1]. В случае подводного разряда активные частицы генерируются в объеме электролита, что дает возможность комбинирования прямого действия плазмы на обрабатываемый материал с действием активированного разрядом раствора [2]. Другой особенностью подводных разрядов является квазиимпульсный характер горения с генерацией звуковой волны, которая может оказывать влияние на обрабатываемый материал и протекание реакций в растворе [3], а также приводить к диспергированию материала электрода.

Процесс разрушения электродов в подводных разрядах изучен крайне незначительно. Он может быть полезен, если речь идет о процессах модифицирования с использованием материалов электродов. В случае же применения данных систем для очистки или стерилизации растворов [4] разрушение электродов в ходе горения разряда может играть негативную роль. С точки зрения практического применения изучение кинетики распыления электродов позволило бы рационально использовать плазменно-растворные системы с подводными разрядами. В данной работе рассматривается процесс диспергирования графитового анода в подводном торцевом разряде. Изучение кинетических закономерностей диспергирования анода позволило бы судить о механизме разрушения электродов. Механизм разрушения электродов, по нашему мнению, может включать действие ионной бомбардировки, звуковой волны и взаимодействие графита с окислительными частицами, генерирующимися в плазме. Исследование кинетики распыления анода в подводном разряде с жидким катодом может позволить получить информацию о влиянии ионной бомбардировки на процесс диспергирования материала анода.

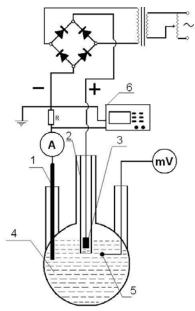


Рис. 1. Плазмохимическая ячейка для зажигания подводных разрядов: 1 – электрод из нержавеющей стали; 2 – кварцевая трубка; 3 – графитовый стержень; 4 – раствор электролита (жидкий катод), 5 – термопара; 6 – цифровой двухканальный осциллограф

Fig. 1. Plasma-chemical cell for burning the underwater discharges: 1 – stainless steel electrode; 2 – quartz tube; 3 – graphite rod; 4 – solution of electrolyte (liquid cathode); 5 – thermocouple;

6 – digital two-channel oscillograph

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Плазмохимическая ячейка представляет собой стеклянный реактор объемом 0,5 л, с погруженными в раствор электролита электродами. В качестве анода использовался графитовый стержень диаметром 5 мм. Он помещался в квар-

цевую трубку, и расстояние от торца электрода до среза трубки составляло $5{-}10$ мм. Второй электрод представлял собой стержень из нержавеющей стали. Рабочим электролитом служил раствор сульфата натрия, с концентрацией 10^{-3} моль/л.

Для зажигания разряда использовался мостовой двухполупериодный выпрямитель без сглаживания. Средняя величина тока составляла 0,6 - 100 мА.

Время эксперимента составляло от 10 до 60 мин. Данные об анодном распылении графитового электрода в плазменно-растворной системе получали весовым методом. Перед началом эксперимента графитовый стержень взвешивали, а после окончания его промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы, а затем взвешивали.

Экспериментальные результаты получены в диапазоне усредненных значений токов 0,6-100 мА для двух режимов горения. Ранее было показано, что подводный торцевой разряд имеет два различных режима горения – «тихий» и «активный» [5]. Режим «тихого» горения реализуется при малых токах 0,6-15 мА и имеет вид отдельных микроразрядов, перемешающихся по периметру электрода. После перехода в активный режим горения, реализующийся при токе больше 15 мА, плазма занимает весь объем между поверхностью электрода и торцом трубки, плазменное образование выталкивается из трубки и разряд гаснет. В момент выброса газо-паровой оболочки (представляющей собой частично ионизованные газы с парами воды) за пределы открытого конца трубки новая порция электролита заполняет все свободное пространство трубки, и процесс повторяется.

Кинетические кривые распыления графитового анода в подводном торцевом разряде показаны на рис. 2. Полученные нами данные показали, что распыление графитового электрода существенно зависит от режима горения разряда. В «тихом» режиме горения наблюдалось незначительное распыление электрода, порядка сотых долей миллиграмма в минуту. Скорость анодного распыления в активном режиме резко возрастает и линейно растет с ростом тока разряда (рис. 3).

По скоростям распыления был рассчитан коэффициент распыления как количество распыленных атомов углерода отнесенных к числу заряженных частиц, попадающих на поверхность графитового электрода. При этом предполагалось, что весь ток переносится ионами. Следует учесть, что в плазме существуют только однозарядные отрицательные ионы. Согласно [6] коэффициент распыления рассчитывали по следующему выражению:

$$K = F \cdot \frac{z\Delta m_a}{AQ} = \frac{vF}{AI},$$

где F — постоянная Фарадея, z — заряд иона, Δm_a — масса диспергированного вещества за время эксперимента, A — атомная масса, Q — общий заряд ионов, пришедших на поверхность электрода за время эксперимента, v — скорость распыления (г/с), I — усредненный ток разряда (A). Величина коэффициента распыления графитового электрода при горении торцевого разряда составляет около 1.

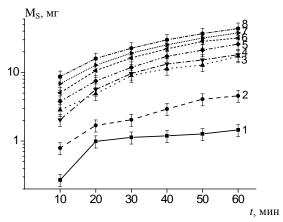


Рис. 2. Кинетические кривые распыления графитового электрода при различных токах: 1 – 0,6-1,7мA; 2 – 15мA; 3 – 38мA; 4 – 48мA; 5 – 58мA; 6 – 71мA; 7 – 84мA; 8 – 98мA Fig. 2. Kinetic curves of graphite electrode sputtering at different currents: 1 – 0.6-1.7 mA; 2 – 15 mA; 3 – 38 mA; 4 – 48 mA; 5 – 58 mA; 6 – 71 mA; 7 – 84 mA; 8 – 98 mA

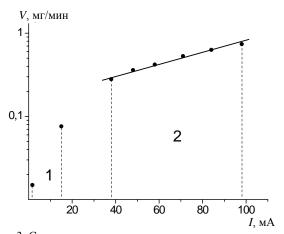


Рис. 3. Скорость распыления анода в зависимости от тока разряда: 1 – в тихом режиме горения, 2 – в активном режиме горения

Fig. 3. The rate of the anode sputtering as a function of discharge current: 1 – in the quiet mode of burning, 2 – in the active mode of burning

Распределение по размерам диспергируемых частиц изучали с помощью лазерного анализатора частиц «Frisch particle sizer analysette 22». Измерения размера частиц проводили в диапазоне 0,3мкм-300мкм. Кривые распределения частиц по размерам показывают, что при увеличении тока разряда размеры диспергируемых частиц уменьшаются, причем вся кривая распределения смещается влево (рис. 4).

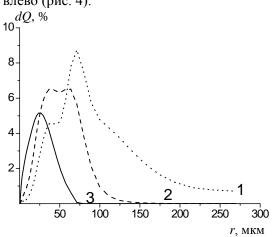


Рис. 4. Кривые распределения частиц по размерам, диспергированных при: 1-0.6-1.7 мA, 2-58 мA, 3-98 мA Fig. 4. The curves of particle size distribution dispersed at: 1-0.6-1.7 mA, 2-58 mA, 3-98 mA

Зависимости минимального, среднего и максимального размера частиц, от тока разряда показаны на рис. 5.

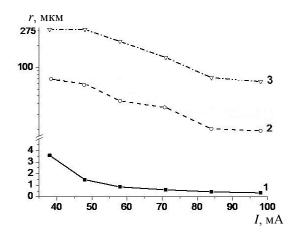


Рис. 5. Зависимость размера диспергированных частиц от тока разряда: 1 — минимального размера частиц; 2 — среднего размера частиц; 3 — максимального размера частиц Fig. 5. Dependence of the size of dispersed particles on the discharge current: 1 —the minimum size of particles, 2 — the average size of particles, 3 - the maximum size of particles

Таким образом, при горении подводного

торцевого разряда происходит диспергирование материала анода. Скорость диспергирования зависит от режима горения разряда и в активном режиме линейно растет с током разряда, при этом размер диспергированных частиц уменьшается. В «тихом» режиме горения скорость распыления, как минимум, в 3 раза меньше, чем в «активном» режиме. Коэффициент анодного распыления близок к единице. Наши эксперименты показали, что при горении торцевого разряда с графитовым анодом в растворе NaCl, не содержащем первоначально соединений углерода, в растворе обнаруживаются ионы CO_3^{2} . Это говорит о том, что окисление графита активными частицами, образующимися в разряде, является одним из каналов разрушения анода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31297).

ЛИТЕРАТУРА

- Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.;
 Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuumplasma and plasma-solution modification of polymer materials. М.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
- 2. **Titova Yu.V., Strokozenko V. G., Maximov A. I.** // IEEE Transactions on plasma science. 2010. P. 1-4.
- 3. **Максимов А.И., Никифоров А.Ю.** // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 1-7; **Maximov A.I., Nikiforov A.Yu.** // Khimiya Vysokikh Energiy. 2007. V. 41. N 6. P. 1-7 (in Russian).
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3-17;
 Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 3-17 (in Russian).
- 5. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2009. № 6. С. 59-63; Khlyustova A.V., Manakhov A.M., Maksimov A.I. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2009. V. 45. N 6.P. 485-488
- Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат. 1968. 347 с.;
 Pleshivtsev N.V. Cathode sputtering. М.: Atomizdat. 1968. 347 p. (in Russian).

С.М. Баринов, В.И. Светцов, А.М. Ефремов

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В МЕТАНЕ И ЕГО СМЕСЯХ С АРГОНОМ

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

Исследованы спектры излучения в плазме 50% CH_4 и 50% Ar в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Определены основные линии и полосы в спектре излучения. Предложено, что полоса излучения CH 431 нм возникает в результате диссоциативного возбуждения CH_4 , в то время как линия H и полосы H_2 возникают при прямом возбуждении электронным ударом соответствующих нейтральных частиц.

Ключевые слова: метан, спектры излучения, плазма

ВВЕДЕНИЕ

Плазма тлеющего разряда в метане и его смесях используется при получении тонких полимерных и алмазоподобных пленок и углеродных наноструктур [1, 2]. При исследовании закономерностей процессов образования активных частиц в плазме метана широко используется метод эмиссионной спектроскопии, позволяющий получать качественные, а в ряде случаев и количественные данные по составу и концентрациям нейтральных компонент плазмы [3]. Целью данной работы являлось спектральное исследование плазмы тлеющего разряда в метане и его смесях с аргоном.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в цилиндрической разрядной трубке длиной 54 см и диаметром 2,6 см в тлеющем разряде при давлениях газа 40 – 120 Па и токах разряда 20 – 70 мА. В работе использовался природный метан.

Для регистрации спектра излучения плазмы в диапазоне 200-1000 использовалась двухканальная спектрометрическая система AvaSpec-2048, обеспечивающая вывод данных на ПЭВМ. Отбор излучения проводился с торцевой части разрядной трубки через кварцевое окно, коэффициент пропускания которого на коротковолновой границе рабочего диапазона монохроматора (200 нм) составляет 0.8 – 0.75. Методика спектральных измерений подробно описана в работе [4]. Измерения в плазме метана и смесей метана с аргоном производились после 10-15 мин горения разряда, за это время внутренняя поверхность реактора покрывалась полимерной пленкой и устанавливалось постоянное значение температуры стенки. Расшифровка спектров проводилась по справочнику [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен эмиссионный спектр положительного столба тлеющего разряда в метане. Продукты распада молекул метана в плазме представлены Бальмеровской серией линий атома водорода, полосами молекулы водорода (система Фулхера) и полосами радикала СН. В исследованном диапазоне длин волн (200 – 1100 нм) полосы радикалов CH_2 и CH_3 не проявлялись. Длины волн излучения и потенциалы возбуждения соответствующих частиц приведены в таблице. Для дальнейшего анализа были выбраны линия атома водорода $H\alpha$ (656 нм), полоса молекулярного вод орода системы Фулхера (601 нм) и полоса радикала CH (431 нм) как наиболее интенсивные и не перекрывающиеся с соседними линиями и полосами.

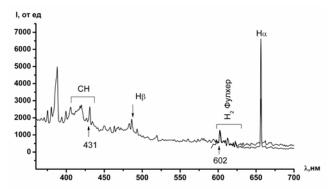


Рис. 1. Эмиссионный спектр положительного столба тлеющего разряда в метане при давлении 40 Па и токе разряда 50 мA, поток 0.08 см^3 /с при нормальных условиях Fig. 1. Emission spectra of DC discharge positive column in methane at p = 40 Pa, i = 50. The gas flow rates is 0.08 sccm

В целом плазма метана является весьма сложным объектом исследования. Ее состав по данным [8] включает пятнадцать нейтральных компонент (молекул, атомов и радикалов), столько же положительных ионов, а список процессов с

участием электронов, ионов и нейтральных частиц достигает двухсот наименований [8]. Механизмы образования и гибели каждой частицы, включающие более десятка различных процессов, могут быть выявлены лишь при детальном математическом моделировании плазмы метана, но некоторые предположения, вытекающие из данных по влиянию параметров разряда на интенсивность излучения линий и полос могут быть сделаны.

Наиболее вероятным каналом образования радикала СН является реакция:

 ${\rm CH_4} + {\rm e} \rightarrow {\rm CH} + {\rm H_2} + {\rm H} + {\rm e}, \quad (1)$ пороговая энергия которой составляет 12,5 эВ [9], а константа скорости порядка 10^{-13} см³/(моль·с) [8]. Атомы и молекулы водорода образуются и по уравнению 1, но существуют и другие пути их образования. Так, атомы водорода в основном образуются в процессе прямой диссоциации молекул метана при электронном ударе

 ${\rm CH_4 + e \to CH_3 + H + e},$ (2) который является более быстрым, чем процесс 3 (пороговая энергия 8,8 эВ [7], константа скорости $10^{-14}~{\rm cm}^3/({\rm моль \cdot c})$ [8]). Что касается молекулы водорода, то в условиях наших экспериментов достаточно быстрым каналом их образования является гетерогенная рекомбинация, коэффициент скорости которой составляет порядка 1 ${\rm c}^{-1}$ [10,11].

Наиболее простые и однозначные корреляции между концентрацией невозбужденного компонента в газовой фазе и интенсивностью излучения соответствующих возбужденных частиц наблюдаются, когда образование возбужденного состояния происходит прямым электронным ударом, а дезактивация является чисто излучательной. В этом случае заселенность верхнего (возбужденного) состояния частицы и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения (R_{ex}):

$$I \propto R_{ex} = k_{ex} n_e N , \qquad (3)$$

где k_{ex} — коэффициент скорости возбуждения, n_e — концентрация электронов, N — концентрация частиц в основном состоянии.

Если пороговая энергия возбуждения ε_{th}^{ex} превышает среднюю энергию электронов в разряде, коэффициент скорости возбуждения, определяемый соотношением

$$k_{ex} = \left(\frac{2e}{m_e}\right)^{1/2} \int_{\varepsilon_{ex}^{th}}^{\infty} Q_{ex}(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon , \qquad (4)$$

становится зависимым от внешних параметров разряда. Появление такой зависимости ведет к нелинейной связи интенсивности излучения с концентрацией соответствующих невозбужденных частиц.

С увеличением тока разряда коэффициент скорости возбуждения меняется сравнительно мало, а основным фактором, определяющим характер соответствующей зависимости, является концентрация электронов. Поскольку образование возбужденного состояния любого из рассматриваемых фрагментов протекает как минимум в две стадии, то можно ожидать несколько более быстрого, по сравнению с линейным, роста интенсивности излучения с током разряда, что и наблюдается экспериментально для зависимости интенсивности излучения атомов водорода и молекул водорода и СН от тока разряда.

На рис. 2 показаны зависимости интенсивностей указанных выше линий и полос от давления газа. Интенсивности пронормированы по максимальному значению для каждой кривой. Наблюдается достаточно быстрое уменьшение интенсивностей излучения атомов и молекул водорода и более медленное уменьшение интенсивности излучения радикала СН с давлением газа.

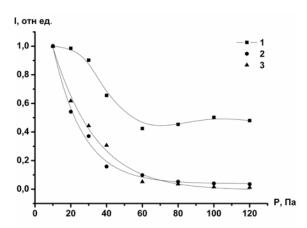


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения полосы радикала CH (1) и H_2 (2) и линии H (3) от давления при токе разряда 50 мA в плазме метана (нормированные к 80 мA) Fig. 2. Emission intensities for CH (1), H_2 (2) and H (3) as functions of gas pressure in pure methane plasma at i=50 mA. The data are normalized to i=80 mA

Поскольку процессы образования рассматриваемых частиц (за исключением радикала СН) имеют высокие пороговые энергии [9], коэффициенты скорости этих процессов будут достаточно быстро уменьшаться с ростом давления, что и приведет к уменьшению интенсивности излучения, несмотря на рост концентрации исходных молекул, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 2). Пороговая энергия возбуждения радикала СН мала и не превышает среднюю энергию электронов в плазме (табл. 1), поэтому можно было бы ожидать увеличения интенсивности его излучения. Наблюдаемое экспериментально уменьшение интенсивности можно связать с образованием возбужденного состояния радикала СН в процессе

$$CH_4 + e \rightarrow CH^* + H_2 + H + e.$$
 (5)

Возможность протекания такого процесса показана в работе [12].

Измеряемые нами интенсивности излучения несут в себе суммарную информацию о кинетике возбуждения соответствующих частиц, включая концентрации последних, а так же концентрации и энергетические характеристики электронной компоненты плазмы в соответствии с уравнениями 3 и 4.

Таблица
Спектральные полосы и линии регистрируемых
частиц
Table. Spectral bands and lines for selected species

| Час- | Длина волны, нм | Энергия возбуждения, эВ | Литера- тура |
|------|--------------------|----------------------------|-----------------|
| Ηα | 656,3 | 12,09 | [6] |
| Нβ | 486,1 | 12,75 | [6] |
| Нγ | 434,0 | 13,06 | [6] |
| H2 | 601 | 13,7 | [6] |
| СН | 431,4 | 2,84 | [7] |
| Ar | 696,5 | 13,33 | [6] |
| Ar | 750,4 | 13,48 | [6] |
| Ar | 842,5 | 13,09 | [6] |

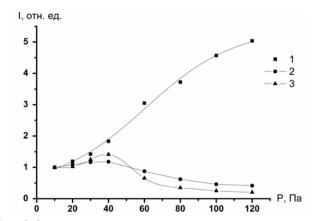


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей полосы радикала СН (1) и H_2 (2) и линии Н (3) к линии аргона (696,54 нм) от давления (нормированных к 10Па). Ток разряда 50 мА в плазме 50% С H_4 и 50% Ar

Fig. 3. The ratios of the emission intensities of CH (1), H_2 (2) and H (3) to the intensity of Ar 696.5 line in 50% CH_4 + 50% Ar plasma as a function of gas pressure at i = 50 mA. The data are normalized to p = 10 Pa

Для определения влияния параметров разряда на концентрации анализируемых частиц были проведены измерения интенсивностей излучения от давления газа и тока разряда в смеси метана с аргоном при соотношении компонент 1:1. Поскольку концентрация атомов аргона известна, то отношения интенсивностей излучения атомов и молекул водорода к интенсивности излучения атома аргона будут пропорциональны их концентрациям, так как пороговые энергии возбуждения указанных частиц достаточно близки (таблица). Возможности применения оптической актинометрии в данной системе подробно рассмотрены в работе [12].

С увеличением тока разряда относительные концентрации атомов и молекул водорода возрастают, а с ростом давления газа проходят через максимум при давлении около 40 Па (рис. 3). Относительная концентрация радикала СН с ростом давления увеличивается, а с током разряда уменьшается, что вполне согласуется с механизмом образования его возбужденного состояния по уравнению 5.

ВЫВОДЫ

Показано, что в эмиссионном спектре плазмы метана проявляются линии атома водорода (Бальмеровская серия), полосы молекулярного водорода (система Фулхера) и полосы радикала СН. Из анализа влияния условий разряда (давления газа и тока) следует, что радикал СН в возбужденном состоянии образуется в результате прямой диссоциации молекулы метана при электронном ударе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Friedrich J.** // Plasma Process. Polym. 2011. V. 8. P. 783-802.
- 2. **Arefi F., Andre V., Motjtazer-Rahmati P., Amouroux J.**// Pure & Appl. Chem. 1992. V. 64. N 5. P. 715-723.
- 3. Оторбаев Д.К., Автаева С.В., Лапочкина Т.М. // Вестник КРСУ. 2005. Т. 5. № 1. С. 24-28; Otorbaev D.K., Avtaeva S.V., Lapochkina T.M. // Vestnik KRSU. 2005. V. 5. N 1. P. 24-28 (in Russian).
- 4. **Ефремов А.М.,** Давлятшина А.А., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 22-26; **Efremov A.M., Davlyatshina A.A., Pivovaryonok S.A.,**
 - Dunaev A.V., Svettsov B.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 22-36 (in Russian).
- Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. London. Champanfnd Hill. 1976. 408 c.
- 6. Физические величины. Справочник. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.;
 - Physical parameters. Handbook. Ed. Grigoriev I.S., Meiylikhov E.Z. M.: Energoatomizdat. 1991. 1232 p. (in Russian).
- Герцберг Г. Строение и спектры простых свободных радикалов. М.: Мир. 1987. 208 с.;
 Gerzberg G. Structure and spectra of simple free radicals. М.: Mir. 1987. 208 р. (in Russian).
- Mao M., Bogaerts A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. 205201. 20 p.
- Masi M., Cavallotti C., Carra S. // Chemical Engineering Science. 1998. V. 53. N 22. P. 3875-3886.
- Исляйкин А.М., Рыбкин В.В. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 5. С. 60-63;

- **Islyaiykin A.M., Rybkin V.V.** // Phizika i khimiya obrabotki materialov. 1997. N 5. P. 60-63 (in Russian).
- Галиаскаров Э.Г., Абрамов В.Л., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 5. С. 65-68;
 - **Galiaskarov E.G., Abramov V.L., Svettsov V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 5. P. 65-68 (in Russian).
- 12. Лапочкина Т.М. Теплофизические характеристики и моделирование физико-химических процессов ВЧЕ разряде метана. Дис. ... к.ф.-м.н.: Бишкек. КРСУ. 2007 160 с.; Lapochkina Т.М. Heat-physical parameters and modeling the physical-chemical processes for HFC discharge in methane. Dissertation for candidate degree on physical-mathematic sciences. Bishkkek. KRSU. 2007. 160 p. (in Russian).

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

УДК 544.18

А.В. Захаров, Г.А. Журко, Е.Г. Гиричев, Ю.А. Жабанов, Г.В. Гиричев

МЕТОДИКИ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ИХ ПРОГРАММНЫЕ РЕАЛИЗАЦИИ. ЧАСТЬ І. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: alexander.v.zakharov@gmail.com, gzhurko@chemcraftprog.com, girichev@isuct.ru, zhabanov@gmail.com

Данная работа посвящена процедурам обработки электронографических данных, используемым в лаборатории молекулярных параметров кафедры физики ИГХТУ. Описаны методики, аппаратура и программы для первичной обработки электронографических данных (фотометрирования, сканирования). Приведены способы выделения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния.

Ключевые слова: газовая электронография, обработка данных, микрофотометр, сканер

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Первичная обработка экспериментальных данных является важнейшим этапом электронографического исследования, поскольку получаемые данные используются во всех последующих стадиях и любые неточности, допущенные на этапе первичной обработки, не могут быть исправлены позднее. Исторически наиболее широко применявшимися детекторами дифракционной картины были фотографические материалы (пластинки и пленки). Они продолжают использоваться и сейчас, несмотря на появление технологии Ітаде Plate [1, 2] и прямой регистрации (с использованием ПЗС-матриц). В лаборатории молекулярных параметров исходным экспериментальным материалом являются именно проявленные фотопленки (Kodak SO-163 или аналогичные) или фотопластинки с дифракционными картинами, полученными в ходе электронографического эксперимента.

С момента появления сектор-микрофотометрической методики и до недавнего времени для измерения оптических плотностей фотомате-

риалов использовались микрофотометры [3-8]. В последнее десятилетие для оцифровки дифракционных картин стали применяться сканеры [3, 9-14]. Использование сканеров позволяет осуществлять оцифровку всей экспонированной области фотоматериала за короткое время и получать примерно такой же объем первичных данных, как и в случаях технологии Image Plate и ПЗС-детекторов.

В лаборатории молекулярных параметров оцифровка дифракционных картин проводится либо путем фотометрирования фотопленок или фотопластинок с помощью автоматизированного микроденситометра MD-100, либо их сканирования с помощью сканера *Epson Perfection 3200*. Две эти методики описаны ниже.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ МИКРОДЕНСИТОМЕТР MD-100

С точки зрения техники фотометрирования (или сканирования, далее эти термины будут рассматриваться как синонимы) и последующей обработки данных, все системы можно разделить на два основных типа. К первому относятся системы

с двухкоординатным сканированием, которое в данном случае производится в прямоугольных координатах, а его результатом является двухмерный массив значений интенсивности T(x, y). Подобные автоматизированные системы микрофотометрирования использовались в университете Осло (денситометр Joyce-Loeble, см. [3]) и в МГУ [6]. В настоящее время автоматизированная система данного типа применяется в нашей лаборатории. Второй тип устройств был представлен системами, в которых пластинка или пленка во время фотометрирования вращается или поворачивается на некоторый угол вокруг центра дифракционной картины [4, 5] (в настоящее время фотометры такого типа более не применяются).

Разработанная в нашей лаборатории автоматизированная система микрофотометрирования с двухкоординатным сканированием на базе микроденситометра MD-100 производства Carl Zeiss Jena успешно используется в процессе обработки электронограмм, начиная с 1998 г. Схемы микроденситометра приведены на рис. 1 и 2.

Система позволяет производить фотометрирование любой прямоугольной области фотопластинки. Шаг перемещения по координате х - $0,10006\pm2\cdot10^{-5}$ мм или $0,012508\pm2,5\cdot10^{-6}$ мм, по координате у -0.0694 ± 1.10^{-4} мм. В целях экономии времени и получения информации об интенсивности рассеянных электронов в наибольшем диапазоне углов рассеяния дифракционная картина обычно сканируется вдоль одной из диагоналей пластинки или пленки (иногда сканируются обе диагонали). Типичное количество линий при фотометрировании электронограмм 33-49, число точек в линии 1299, расстояние между линиями 0,21-0,56 мм. Размер входной щели фотоэлемента выбирается таким образом, чтобы прямоугольные области электронограммы, соответствующие соседним точкам или линиям, не перекрывались. Это дает возможность уменьшить корреляцию между отдельными значениями светопропускания.

Микроденситометр также используется для сканирования дифракционных картин кристаллического стандарта с целью определения длины волны электронов. Сканируется небольшое число линий с минимально возможным (0,012508 мм) шагом. Сканирование электронограмм кристаллического стандарта с помощью того же устройства, которое используется для фотометрирования электронограмм исследуемых веществ, позволяет в значительной степени скомпенсировать погрешность в определении величины шага фотометра и снизить масштабную погрешность расчета координаты s.

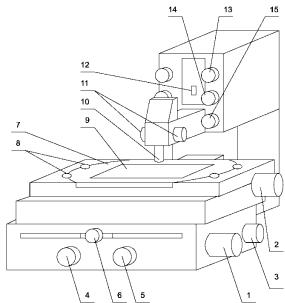


Рис. 1. Схема модернизированного микроденситометра MD-100. 1, 2 - шаговые двигатели для перемещения стола по координатам х и у, 3 - ручка для фокусировки входной щели, 4 - ручка регулировки нулевой точки усилителя, 5 - ручка регулировки серого клина, 6 - зажимной винт, 7 - поворотный столик, 8 - винты для фиксации столика, 9 - фотопластинка, 10 - объектив, 11 - ручки регулировки резкости изображения,12 - проекционный экран с входной щелью, 13 - ручка регулировки ширины щели,14 - ручка регулировки угла поворота щели, 15 - ручка регулировки высоты щели Fig. 1. Diagram of modified MD-100 microdensitometer.

1, 2 - step motors for moving the table along x and y coordinates,
 3 - knob for the input slit focusing, 4 - knob for adjusting zeropoint of the amplifier,
 5 - knob for adjusting the optical wedge,
 6 - clamp screw,
 7 - rotatable table,
 8 - table fixing screws,
 9 - photographic plate,
 10 - objective lens,
 11 - knob for adjusting the acutance,
 12 - projection screen with the input slit,
 13 - knob for adjusting the width of the slit,
 14 - knob for adjusting the angle of the slit,

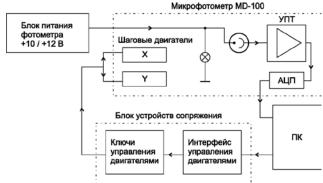


Рис. 2. Структурная схема системы автоматического фотометрирования с 16-разрядным АЦП на основе интегральной микросхемы AD7705 производства Analog Devices Fig. 2. Diagram of automated photometering system with 16-bit ADC based on the AD7705 IC (Analog Devices)

Управление микроденситометром осуществляется с помощью программы *MD100*, позволяющей выбрать число линий сканирования, число точек в линии и расстояние между линиями (для электронограмм исследуемых веществ), а

также сканировать дифракционные картины кристаллических стандартов. Полученные данные о светопропускании фотоматериала сохраняются в виде колонок чисел в текстовом файле, который в дальнейшем используется в одной из программ первичной обработки.

Процедура первичной обработки полученных при фотометрировании данных реализована в программах *Grid* (описание алгоритма приведено в [15]), *IDP* (IDP расшифровывается как "Initial Data Processing", первичная обработка данных) и *MDProc*.

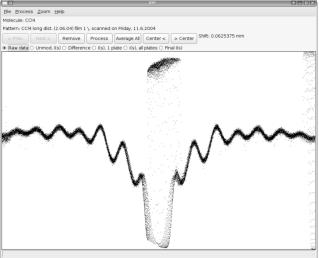


Рис. 3. Визуализация необработанных фотометрических данных (молекула CCl₄) в программе IDP

Fig. 3. Visualization of unprocessed photometer data (CCl₄ molecule) in the IDP program

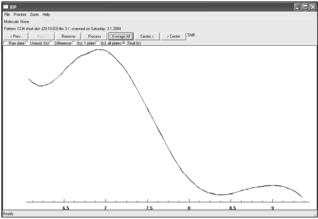


Рис. 4. Вид окончательной кривой I(s) (молекула CCl_4) в программе IDP (микрофотометрические данные)

Fig. 4. Final I(s) curve (CCl₄ molecule) in the IDP program (microdensitometer data)

Программа *IDP*, написанная на C++ с использованием библиотеки *wxWidgets*, существует в версиях для операционных систем Linux и Windows и обладает следующими возможностями:

- определение (уточнение) положения центра картины;

- преобразование координат x, y в координаты рассеяния s;
- переход от измеряемой при фотометрировании величины к оптической плотности *D*;
- статистическая обработка (в т.ч. устранение грубых промахов) массива данных D(s);
- введение поправок на нелинейность характеристики фотоматериала.

Визуализация необработанных фотометрированных данных, загруженных в программу IDP, показана на рис. 3. Вид окончательной кривой I(s) представлен на рис. 4. Детальное описание алгоритма работы программы IDP приведено в работе [8].

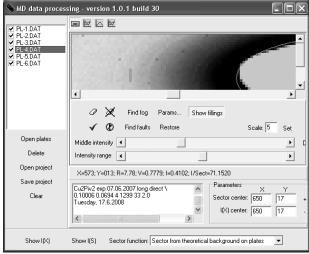


Рис. 5. Вид сканированной области электронограммы (молекула димера пивалата меди, данные из работы [22]) в программе MDProc

Fig. 5. Scanned area of an electron diffraction pattern (copper pivalate dimer molecule, data from [22]) in the MDProc program

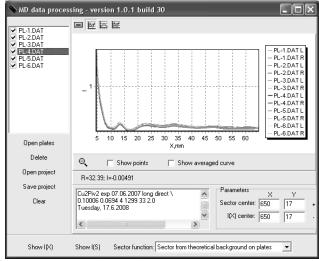


Рис. 6. Вид кривых I(s) для набора электронограмм (молекула димера пивалата меди, данные из работы [22]) в программе MDProc

Fig. 6. I(s) curves for a set of electron diffraction patterns (copper pivalate dimer molecule, data from [22]) in the MDProc program

Программа *MDProc* существует в версии для OC Windows и обладает аналогичными возможностями. Основными отличиями *MDProc* от *Grid и IDP* являются большие возможности визуализации (рис. 5 и 6), функция ручного выделения областей, исключаемых из обработки, и возможность сохранения т. н. проектов, содержащих фотометрические данные для нескольких электронограмм и параметры их обработки.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНЕРА ДЛЯ ОЦИФРОВКИ И ПЕРВИЧНОЙ ОБРАБОТКИ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

В качестве альтернативы описанному выше микроденситометрическому эксперименту и в целях увеличения выборки авторами разработана методика первичной обработки электронографических данных, получаемых с помощью сканеров и других устройств, дающих двухмерную картину светопропускания фотоматериала или экспозиции электронами. Программная реализация была успешно протестирована и использована в исследованиях нескольких соединений [16-20]. Данная методика обладает следующими возможностями:

- обработка данных, получаемых с помощью сканеров фотоматериалов, сканеров Image Plate и ПЗС-матриц;
- поправка на физический размер пикселей, т.е. учет отклонения реального разрешения сканера от заявленного, отдельно для каждой из координат;
- учет передаточной характеристики сканера или другого детектора;
- учет передаточной характеристики фотоматериала (поправка на насыщение);
- поправка на возможную неравномерность наблюдаемой длины волны электронов, т.е. отклонения дифракционной картины от радиальной симметрии из-за влияния внешних магнитных полей;
- автоматический поиск центра дифракционной картины по симметрии дифракционных колец;
- определение длины волны электронов по дифракционным картинам поликристаллических образцов ZnO и MgO.

Подробное описание алгоритма обработки данных приведено в [20].

Метод реализован в программе Z^2IDP [20, 21] (создана на основе программы IDP, описанной в предыдущем разделе). Программа написана на языке C++ с использованием библиотеки Qt 4.0, является свободным программным обеспечением с открытым кодом, и распространяется под лицензией General Public License (GPL) версии 2.0. Доступны версии Z^2IDP для операционных систем

Linux и Windows. Некоторые из основных функций программы описаны и проиллюстрированы далее.

На рис. 7 представлен вид сканированного изображения фотопленки с дифракционной картиной фталоцианина оксотитана (использовавшиеся в работе [18]). Области, относящиеся к неэкспонированным участкам фотопленки, автоматически исключаются из дальнейшей обработки путем анализа гистограммы изображения.

Зависимость оптической плотности от координаты *s* для этой же пленки представлена на рис. 8. Изображение дифракционной картины поликристаллического ZnO, используемого для определения наблюдаемой длины волны электронов, приведено на рис. 9.



Рис. 7. Вид изображения фотопленки с дифракционной картиной фталоцианина оксотитана (данные со сканера, работа [18]) в программе \mathbb{Z}^2 IDP

Fig. 7. Image of a photographic film with diffraction pattern of oxotitanium phthalocyanine (scanner data, study [18]) in the Z²IDP program

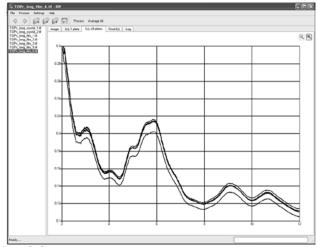


Рис. 8. Зависимость оптической плотности от координаты s в программе Z^2IDP (фталоцианин оксотитана, данные со сканера, работа [18])

Fig. 8. Optical density vs. s coordinate shown in the Z²IDP program (oxotitanium phthalocyanine, scanner data, study [18])

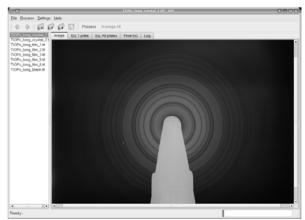


Рис. 9. Изображение дифракционной картины поликристаллического ZnO, используемого для определения наблюдаемой длины волны электронов, в программе Z²IDP (данные со сканера, работа [18])

Fig. 9.Image of a polycrystalline ZnO diffraction pattern, used for determining the wavelength of electrons, in the Z²IDP program (scanner data, study [18])

ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ

Интенсивность рассеянных электронов $I^{\rm E}(s)$, фиксируемая в электронографическом эксперименте, представляет собой полную интенсивность $I_{\rm tot}(s)$, модифицированную т.н. секторной функцией $\varphi(s)$:

$$I^{E}(s) = I_{tot}(s) \cdot \varphi(s). \tag{1}$$

В свою очередь, полная интенсивность состоит из нескольких составляющих: атомного рассеяния $I_{\rm at}(s)$, молекулярного рассеяния $I_{\rm mol}(s)$ и постороннего (фонового) рассеяния B(s):

$$I_{\text{tot}}(s) = I_{\text{at}}(s) + I_{\text{mol}}(s) + B(s).$$
 (2)

Поскольку и молекулярная, и атомная интенсивности являются быстро (пропорционально $\sim 1/s^4$) спадающими функциями, работать с немодифицированной $I_{\rm mol}(s)$ неудобно, и в исследованиях используют функции M(s) или sM(s), где

$$M(s) = I_{\text{mol}}(s)/I_{\text{at}}(s). \tag{3}$$

Тогда, выразив $I_{\mathrm{mol}}(s)$ из (2), получаем: $M(s) = [I_{\mathrm{tot}}(s) - I_{\mathrm{at}}(s) - B(s)]/I_{\mathrm{at}}(s) = [I^{\mathrm{E}}(s)/\varphi(s) - I_{\mathrm{at}}(s) - B(s)]/I_{\mathrm{at}}(s)$

или

$$M(s) = I_{\text{tot}}(s)/I_{\text{at}}(s) - B(s)/I_{\text{at}}(s) - 1 = I^{\text{E}}(s)/\varphi(s)/I_{\text{at}}(s) - B(s)/I_{\text{at}}(s) - 1.$$
 (5)

Как видно из формул (4) и (5), расчет M(s) в общем случае требует знания функции атомного рассеяния и секторной функции, а также фонового рассеяния.

Можно предположить, что теоретическая функция атомного рассеяния близка к экспериментальной, тогда, если известна секторная функция, можно получить экспериментальную кривую sM(s), используя формулу (5), при этом функция $B(s)/I_{\rm at}(s)$ (т. н. линия фона) проводится гладким образом.

Если секторная функция неизвестна, а фоновое рассеяние мало ($B(s)/I_{at}(s) \approx 0$), можно преобразовать формулу (5) к следующему виду:

$$M(s) = I^{\mathcal{E}}(s)/[\varphi(s)\cdot I_{\mathrm{at}}(s)] - 1, \tag{6}$$

где функция $\varphi(s)$ $I_{at}(s)$, также обычно именуемая линией фона, проводится гладким образом.

В лаборатории молекулярных параметров используется вторая из описанных процедур.

Построение функции $G(s) = \varphi(s) \cdot I_{\rm at}(s)$ производится с помощью программы Background, либо путем аппроксимации полиномами (работы [16-20]). Гладкость функции G(s), т. е. отсутствие осцилляций с частотами, близкими к частотам осцилляций sM(s), обычно контролируется путем расчета второй производной $d^2G(s)/ds^2$. Заметим, что, поскольку функция G(s) является произведением двух функций, спадающей и растущей, в некоторых случаях возможно наличие на G(s) локального максимума.

Программа Background (рис. 10) использует алгоритм построения линии фона G(s), основанный на анализе второй производной по углу рассеяния s.

В качестве исходной информации используется экспериментальная функция I(s), бруттоформула молекулы, длина волны электронов и,

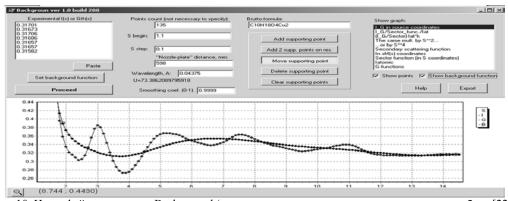


Рис. 10. Интерфейс программы Background (данные для молекулы димера пивалата меди, работа [22]) Fig. 10. User interface of the Background program (data for the copper pivalate dimer molecule, study [22])

при желании, полученное каким-либо образом приближение к функции фона $G_{th}(s)$. Программа строит линию фона как сглаживающую для функции I(s). Процедура сглаживания основана на минимизации функционала

$$W_1 \sum_{i=1}^{N} (y_i - Y_i)^2 + W_2 \sum_{i=1}^{N-2} (y_i)^2 = \min$$

где Y_i — исходная (сглаживаемая) функция I(s), y_i — искомая функция G(s), W_1 и W_2 — весовые коэффициенты. Включение в минимизируемый функционал суммы квадрата второй производной искомой функции способствует уменьшению осцилляций линии фона. Для управления формой линии фона предусмотрено введение опорных точек (Supporting points). Принцип использования опорных точек заключается в том, что некоторым из точек искомой функции присваивается заданное значение y_n .

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-00884а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Amemiya Y., Miyahara J.** // Nature. 1988. N 336. P. 89-90.
- Iijima T., Suzuki W., Yano Y.F. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. N 37. P. 5064-5065.
- Gundersen S., Strand T.G. // J. Appl. Cryst. 1996. N 29. P. 638-644.
- Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. // J. Appl. Cryst. 1992. N 25. P. 409-413.
- Van Loock J.F., Van den Enden L.V., Geise H.J. // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983. N 16. P. 255-257.
- Попик М.В. // Кристаллография. 1994. Т. 39. Вып. 2. С. 332–336;
 - **Popik M.V.** // Crystallography Reports. 1994. V. 39. N 2. P. 286-290 (in Russian).
- Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.В. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2000. № 2. С. 142–146;

Кафедра физики

- Girichev E.G., Zakharov A.V., Girichev G.V., Bazanov M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnologiya tekstilnoiy promyshlennosty. 2000. N 2. P. 142–146 (in Russian).
- Захаров А.В., Гиричев Г.В. // Исследовано в России. 2007. № 78. С. 826 – 832;
 Zakharov A.V., Girichev G.V. // Issledovano v Rossii.
 - 2007. N 78. P. 826-832 (in Russian).
- Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. // J. Mol. Struct. 1998. V. 445. P. 35-45.
- Aarset K., Hagen K., Page E.M., Rice D.A. // J. Mol. Struct. 1999. V. 478. P. 9-12.
- Gundersen S., Samdal S., Seip R., Strand T.G. // J. Mol. Struct. 2004. V. 691. P. 149-158.
- Fleischer H., Wann D.A., Hinchley S.L., Borisenko K.B., Lewis J.R., Mawhorter R.J., Robertson H.E., Rankin D.H. // Dalton Trans. 2005. P. 3221.
- 13. Vishnevskiy Yu.V. // J. Mol. Struct. 2007. V. 833. P.
- Vishnevskiy Yu.V. // J. Mol. Struct. 2007. V. 871. P.
- 24. **Visnnevskiy Yu.V.** // J. Mol. Struct. 2007. V. 871. P
- Zakharov A.V., Vogt N., Shlykov S.A. Giricheva N.I., Vogt J., Girichev G.V. // J. Mol. Struct. 2004. V. 707. P. 147–152.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Chem. Commun. 2008. P.3573-3575.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. N 11. P. 8570-8579.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Zhabanov Yu.A., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. N 11. 3472–3477.
- Zakharov A.V., Masters S.L., Wann D.A., Shlykov S.A., Girichev G.V., Arrowsmith S., Cordes D.B., Lickiss P.D., White A. J.P. // Dalton Trans. 2010. N 39. P. 6960-6966.
- Zakharov A.V., Zhabanov Yu.A. // J. Mol. Struct. 2010.
 V. 978. P. 61-66.
- 21. **Zakharov A.V., ZhabanovYu.A.** // ED Software, http://edsoftware.sourceforge.net.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. // Struct. Chem. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.

А.В. Захаров, Г.А. Журко, Г.В. Гиричев

МЕТОДИКИ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ИХ ПРОГРАММНЫЕ РЕАЛИЗАЦИИ. ЧАСТЬ II. РАСЧЕТ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ АМПЛИТУД КОЛЕБАНИЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОПРАВОК К МЕЖЪЯДЕРНЫМ РАССТОЯНИЯМ. МНК-АНАЛИЗ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: alexander.v.zakharov@gmail.com, gzhurko@chemcraftprog.com, girichev@isuct.ru

Данная работа посвящена процедурам обработки электронографических данных, используемым в лаборатории молекулярных параметров кафедры физики ИГХТУ. Приведены сведения о методах расчета колебательных поправок, используемых в электронографии, и соответствующем программном обеспечении, а также о программном обеспечении для МНК-анализа электронографических данных.

Ключевые слова: газовая электронография, колебательные поправки, среднеквадратичные амплитуды, МНК-анализ

ЭФФЕКТ СОКРАЩЕНИЯ

Структурные параметры, получаемые из данных ЭГ экспериментов, представляют собой величины, усредненные по всем электронным, колебательным и вращательным состояниям, заселенным при температуре эксперимента, то есть являются термически средними параметрами, не подчиняющимися геометрическим соотношениям, справедливым для равновесной структуры молекулы. Этот эффект, именуемый эффектом сокращения Бастиансена - Морино, был объяснен в работах [1, 2]. При описании структуры сложных многоатомных молекул обычно используют ограниченный набор независимо уточняемых парамеров, а оставшиеся параметры рассчитывают по формулам, справедливым для равновесной геометрии. Учет эффекта сокращения, т.е. переход от равновесной геометрии к термически средней, на которую параметризована функция приведенной молекулярной составляющей sM(s) в МНКанализе, обычно осуществляется посредством введения колебательных поправок к межъядерным расстояниям. В настоящее время используют четыре подхода к расчету колебательных поправок и среднеквадратичных амплитуд колебаний.

ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ С ЛИНЕАРИЗОВАННЫМИ СМЕЩЕНИЯМИ ЯДЕР

Данная методика расчета колебательных поправок является старейшей и реализована в нескольких программах, используемых в практике газовой электронографии, например, в ASYM [3] или в SHRINK [4-6] (под названием «первое приближение», поправки k_{h0}). Основным недостатком данного метода является то, что он дает физически неоправданно завышенные поправки для расстояний между связанными атомами, особенно в

случае применения к молекулам, имеющим низкие частоты колебаний.

ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ С КРИВОЛИНЕЙНЫМИ СМЕЩЕНИЯМИ ЯДЕР

Эта методика, реализованная в программе SHRINK [3-6] (т.н. второе приближение, поправки $k_{\rm h1}$), считается более физически реалистичной. Она успешно использовалась в многочисленных исследованиях больших молекул с низкими частотами и большими амплитудами колебаний [7-11], и в настоящее время может рассматриваться как общепринятая для подобных объектов. Тем не менее, получаемые при использовании данного метода значения поправок зачастую значительно отличаются от рассчитанных методами более высокого уровня [12].

АНГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В этом подходе, также реализованном в программе SHRINK, ангармонические поправки к межъядерным расстояниям рассчитываются с помощью теории возмущений первого порядка [5]. Данный метод в некоторых случаях дает лучшие значения поправок по сравнению с двумя предыдущими [12], но обладает рядом серьезных недостатков. Во-первых, как и при использовании гармонического приближения с линейными смещениями ядер, возникает проблема неразумно больших поправок в случае молекул с низкими частотами колебаний. Во-вторых, ангармоническое приближение не дает никакого выигрыша по сравнению с двумя вышеописанными гармоническими приближениями при описании колебательных мод с четными потенциалами, поскольку кубические силовые постоянные для таких мод равны нулю. В-третьих, данная методика требует расчета третьих производных потенциальной энергии, что технически трудновыполнимо в случае больших молекул (гармонические приближения требуют расчета вторых производных, что является обычной процедурой).

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОПРАВОК ИЗ ДАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Недавно была разработана новая методика расчета колебательных поправок на основе траекторий движения ядер, рассчитанных методом молекулярной динамики [13, 14]. Сравнение с вышеописанными гармоническими и ангармоническим приближениями показало, что данная методика дает хорошие результаты, сравнимые с полученными в ангармоническом приближении [14], и в то же время свободна от присущих ему недостатков. Методика была успешно применена для расчета колебательных поправок в исследованиях молекул с большими амплитудами колебаний ядер [13, 15]. Основной трудностью при использовании данного метода являются значительные вычислительные затраты, требуемые для расчетов методом молекулярной динамики.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Для расчета колебательных характеристик с помощью программы SHRINK требуются полный набор внутренних координат молекулы, координаты ядер, список межъядерных расстояний, для которых будут считаться поправки, матрица вторых производных потенциальной энергии в соответствующем формате, а также некоторая другая информация. Составление набора внутренних координат для молекул с большим числом атомов вручную представляет собой крайне трудоемкую задачу. Автоматизация формирования входных файлов позволяет снизить затраты времени и избежать ошибок. Анализ выходных файлов программы SHRINK и перенос данных в программу МНК-анализа также может быть автоматизирован.

В частности, был разработан комплект программ, призванный облегчить проведение расчетов колебательных поправок, и состоящий из программ Q2SHRINK (формирование входных файлов для SHRINK из данных квантово-химических расчетов), SHREx (извлечение и преобразование данных из выходных файлов SHRINK) и ExPED (извлечение распределения потенциальной энергии по внутренним координатам из выходных файлов SHRINK) [8, 16].

Программа *Q2SHRINK* аналогична по своим возможностям программам *genshr* (разработана в МГУ) и *easyinp* (разработана сотрудниками исследовательской группы под руководством Дэвида Рэнкина в университете Эдинбурга), но, в отличие от аналогов, способна обрабатывать выходные файлы квантово-химических пакетов GAMESS (включая PC GAMESS и Firefly) и Turbomole, а не только Gaussian. Q2SHRINK автоматически формирует входной файл для программы SHRINK, включая генерацию полного набора внутренних координат, перенос декартовых координат ядер, задание необходимых параметров расчета и создание списка межъядерных расстояний, для которых рассчитываются поправки. Алгоритм генерации внутренних координат подробно описан в [8].

Программа *SHREx* извлекает данные о межъядерных расстояниях, амплитудах колебаний и колебательных поправках к расстояниям из выходных файлов *SHRINK*, автоматически группируя симметрично-эквивалентные расстояния с указанием соответствующих кратностей, и выводит информацию в формате входного файла программы MHK-анализа.

Программа *ExPED* обрабатывает представленное в выходных файлах программы *SHRINK* распределение потенциальной энергии (РПЭ) по внутренним координатам, приводя его к удобочитаемому виду и группируя симметрично-эквивалентые моды. *ExPED* в сочетании с *SHRINK* и *Q2SHRINK* может быть полезна и в чисто теоретических исследованиях для анализа РПЭ и отнесения частот колебаний.

МНК-АНАЛИЗ

Одной из основных программ, предназначенных для МНК-анализа электронографических данных и используемых в лаборатории молекулярных параметров, является программа КСЕО. Первоначальная версия этой программы была разработана в группе газовой электронографии университета г. Осло [15], адаптирована к исследованиям, проводимым в ИГХТУ, затем программа была доработана в Казанском государственном университете (в частности, была добавлена возможность строить геометрию молекулы с помощью Z-матрицы), и в дальнейшем усовершенствована нами. Последние изменения коснулись прежде всего средств для построения молекулярной структуры и заключались в существенном расширении возможностей стандартной Z-матрицы.

Для работы программы KCED необходим довольно большой объем как экспериментальных, так и теоретически рассчитанных данных. Входной файл этой программы содержит: экспериментальные кривые молекулярной интенсивности рассеяния I(s) и фона G(s) или sM(s); описание

геометрии исследуемой молекулы с помощью Zматрицы; стартовые величины структурных параметров (межъядерных расстояний, валентных и двугранных углов) и среднеквадратичных амплитуд колебаний; величины колебательных поправок (см. раздел «Колебательные поправки в методе газовой электронографии»). В ходе работы программа КСЕО рассчитывает теоретическую функцию sM(s) и оптимизирует структурные параметры и амплитуды колебаний модели с помощью МНК-анализа, в котором минимизируется расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми sM(s). Оптимизированные структурные параметры и амплитуды колебаний приводятся в выходном файле, создаваемом программой КСЕД.

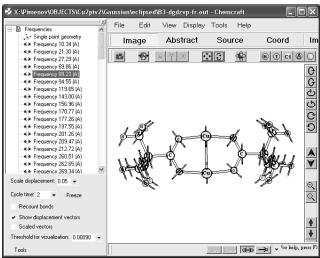


Рис. 1. Визуализация векторов смещения ядер для одной из колебательных мод в программе *Chemcraft* (молекула димера пивалата меди, данные из работы [17])

Fig. 1. Visualization of displacement vectors for one from the vibration mode in the *Chemcraft* program (copper pivalate dimer molecule, data from [17])

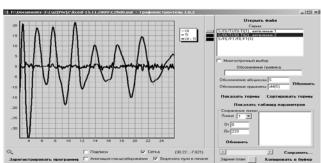


Рис. 2. Вид кривых молекулярной интенсивности рассеяния sM(s) для молекулы димера пивалата меди в программе KcedGraph(данные из работы [17])

Fig. 2. sM(s) molecular scattering intensity curves for copper pivalate dimer molecule in the KcedGraph program (data from [17])

Для расчета теоретической функции sM(s) необходимы величины всех межъядерных рас-

стояний и соответствующих амплитуд колебаний. В то же время для однозначного определения геометрии молекулы достаточно 3*N*-6 независимых параметров (3N-5 для линейных молекул), в качестве которых обычно используются внутренние координаты (межъядерные расстояния, валентные углы и двугранные углы). Все остальные, зависимые, межъядерные расстояния рассчитываются из независимых. Набор внутренних координат в программе КСЕО представляется в виде Z-матрицы, аналогичной используемым в пакетах для проведения квантово-химических расчетов (Gaussian, GAMESS и другие). Кроме этого, возможности Zматрицы в КСЕД расширены за счет добавления дополнительных способов расчета координат атомов. В частности, наряду с традиционно используемым расчетом координат атома по величинам расстояния, угла и двугранного угла можно использовать расчеты по двум расстояниям и одному двугранному углу; поместить атом на обратном продолжении биссектрисы угла, образованного тремя атомами, уже описанными в Z-матрице, или отклоненным на заданный угол от данной биссектрисы в сторону одного из атомов; поместить атом посередине между двумя описанными ранее атомами или в заданную точку в плоскости трех атомов; осуществить замыкание цикла.

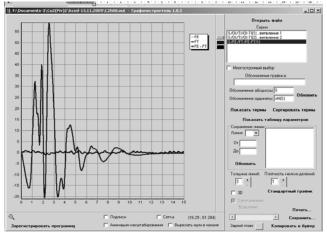


Рис. 3. Вид кривых радиального распределения f(r) для молекулы димера пивалата меди в программе KcedGraph (данные из работы [17])

Fig. 3. f(r) radial distribution curves for copper pivalate dimer molecule in the KcedGraph program (data from [17])

Такие расширения часто оказываются полезными в электронографическом МНК-анализе, поскольку бывает необходимо ввести ограничения на варьирование структурных параметров (например, зафиксировать разность между двумя длинами связей).

Молекулярные структуры и другие данные, содержащиеся в выходных файлах програм-

мы KCED, могут быть визуализированы с помощью разработанных программ Chemcraft [18] и KcedGraph. Программа Chemcraft отображает трехмерную структуру исследуемой молекулы со стартовыми и оптимизированными структурными параметрами, как по данным программы KCED, так и по результатам квантово-химических расчетов (рис. 1). Программа KcedGraph выводит графики теоретических и экспериментальных кривых sM(s) (рис. 2) и f(r) (кривые радиального распределения, рис. 3), позволяет выполнить разбиение амплитуд колебаний по группам варьирования, сформировать таблицу геометрических и колебательных характеристик с погрешностью их определения.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований $N \ge 10-03-00884$ а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Morino Y.** // Acta Crystallogr. 1960. N 13. P. 1107-1109.
- Morino Y., Nakamura J., Moore P.W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1050-1056.
- Hedberg L., Mills I.M. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. P. 117-142.
- 4. **Sipachev V.A.** // THEOCHEM. 1985. V. 121. P. 143-151.
- 5. **Sipachev V.A.** // Struct. Chem. 2000. N 11. P. 167-172.

НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра физики

- 6. **Sipachev V.A.** // J. Mol. Struct. 2001. V. 67. P. 567-568.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Chem. Commun. 2008. P. 3573-3575.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. N 11. P. 8570-8579.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Zhabanov Yu.A., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. N 11. 3472–3477.
- Samdal S., Volden H.V., Ferro V.R., García de la Vega J.M., González-Rodríguez D., Torres T. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. 4542-4550.
- Strenalyuk T., Samdal S., Volden H.V. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 12011-12018.
- McCaffrey P.D., Mawhorter R.J., Turner A.R., Brain P.T., Rankin D.W.H. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6103-6114.
- Wann D.A., Less R.J, Rataboul F., McCaffrey P.D., Reilly A.M., Robertson H.E., Lickiss P.D., Rankin D.W.H. // Organometallics. 2008. N 27. P. 4183-4187.
- Wann D.A., Zakharov A.V., Reilly A.M., McCaffrey P.D., Rankin D.W.H. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9511-9520.
- Anderson B., Seip H.M, Strand T.G., Stølevik R. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 3224.
- Zakharov A.V., Zhabanov Yu.A. // ED Software, http://edsoftware.sourceforge.net.
- Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V., Giricheva N.I., Pimenov O.A., Shlykov S.A., Zhurko G.A. // Struct. Chem. 2011. V. 22. N 2. P. 401-409.
- 18. **Zhurko G.A.** http://www.chemcraftprog.com.

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева, И.В. Соловьева

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) НА СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, aida_dmd@mail.ru, solovyovasolo@mail.com

Исследована кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе в присутствии поли(N-винилпирролидона), показано наличие автокатализа. Обнаружено и объяснено влияние концентрации поли(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации пиррола в водном растворе.

Ключевые слова: пиррол, поли(N-винилпирролидон), полимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Полипиррол является сшитым полимером и не образует истинных растворов ни в одном из известных растворителей, что обусловливает ряд трудностей его исследования, переработки и при-

менения. В этом отношении особого внимания заслуживает тот факт, что введение поли(N-винилпирролидона) (ПВП) в реакционную систему позволяет получать стабилизированные водные дисперсии полипиррола с размерами частиц 100 –

200 нм [1]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния концентрации ПВП на скорость окислительной полимеризации пиррола под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В четырех мерных стаканах в 50 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0,055 г, 0,111 г, 0,222 г и 0,444 г ПВП молекулярной массой 40000. Затем в приготовленных растворах растворяют по 0,067 г пиррола в каждом. Также готовят раствор 0,067 г пиррола в 50 мл дважды дистиллированной воды не содержащий ПВП. В пяти других мерных стаканах растворяют по 0,456 г пероксидисульфата аммония «ч.д.а.» в 50 мл дистиллированной воды в каждом. Растворы термостатируют в течение 30 минут при температуре 25°C, затем смешивают. Так как в процессе окислительной полимеризации пиррола выделяются протоны (схема 1), то за ходом реакции следят, отмечая показания рН-метра (Экотест-2000) через каждые 30 секунд, вплоть до прекращения изменения его показаний во времени.

С целью исследования характера взаимодействия между полипирролом и ПВП были получены ИК спектры (NICOLET-380) чистого полипиррола и системы полипиррол-ПВП. В 50 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0,444 г ПВП молекулярной массой 40000 и 0,067 г пиррола. В другом мерном стакане на 100 мл растворяют 0,456 г пероксидисульфата аммония «ч.д.а.» в 50 мл дважды дистиллированной воды. Растворы термостатируют в течение 30 минут при 25°C, после чего смешивают в реакторе на 250 мл и продувают аргоном. По истечению 24 часов реакционную смесь подвергают диализу, затем замораживают и лиофильно сушат (CHRIST RLPHA 1-4LD). Для удаления остаточной воды систему полипиррол - ПВП переносят в вакуумный сушильный шкаф и сушат при 40°C с ловушкой, наполненной жидким азотом. ИК спектры были сняты с таблеток полученных прессованием 10^{-3} г системы полипиррол-ПВП с 0,1 г бромида калия и 10^{-3} г чистого ПВП с 0,1 г бромида калия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью системы полипиррол ПВП является ее высокая устойчивость в водных растворах, что, очевидно, обусловлено наличием специфических взаимодействий между компонентами. Известно, что при каждом контакте полимерной цепи с частицей дисперсной фазы, полимерная цепь теряет половину своего конформационного набора, что приводит к убыли энтропии в ln2 раза [2]. Тогда стабилизация системы возможна лишь за счет наличия выраженных экзотермических взаимодействий между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП. Наличие таких специфических взаимодействий согласуется с уменьшением волнового числа, соответствующего максимуму поглощения амидного карбонила с 1658 см⁻¹ для чистого ПВП до 1624 см⁻¹ в системе полипиррол – ПВП (рис. 1).

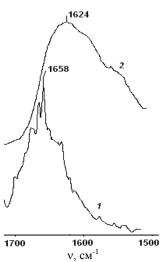


Рис. 1. ИК спектры поли(N-винилпирролидона) – (*I*) и комплекса полипиррол - поли(N-винилпирролидон) –(*2*) Fig. 1. IR spectra of poly (N-vinylpyrrolidone) – (*I*) and polypyrrole – poly(N-vinylpyrrolidone) complex –(*2*)

Уменьшение волнового числа и уширение максимума поглощения амидного карбонила комплекса полипиррол - ПВП свидетельствуют об образовании прочной водородной связи между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП, как показано на схеме 2.

Таким образом, образование водородных связей между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП (схема 1) ответственно за стабилизацию дисперсии в целом.

Кинетика окислительной полимеризации пиррола в водных растворах ПВП различных концентраций исследовалась потенциометрически. Экспериментальные зависимости рН реакционной системы от времени были пересчитаны в зависимости текущей концентрации пиррола от времени согласно уравнению (1) и приведены на рис. 2.

 $[Pyr]=[Pyr]_0-(10^{-pH}-[H^+]_0)/k,$ (1) где $[Pyr]_0$, [Pyr]— начальная и текущая концентрации пиррола; $k=([H^+]_\kappa-[H^+]_0)/[Pyr]_0$ — количество протонов выделяющихся на один моль вступившего в реакцию пиррола; $[H^+]_0$, $[H^+]_\kappa$ — начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

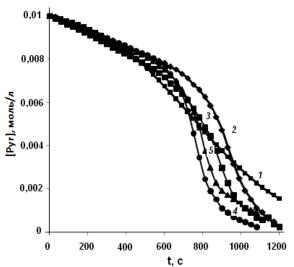


Рис. 2. Зависимости текущих концентраций пиррола в условиях его окислительной полимеризации пероксидисульфатом аммония в водном растворе ([Руг]₀=0,01моль/л, [Ох]₀=0,02моль/л), содержащем ПВП пяти различных концентраций в расчете на составное повторяющееся звено: *1*-без ПВП, 2- 0,005 моль/л; *3*-0,01моль/л; *4*-0,02моль/л; *5*-0,04моль/л

Fig .2. Dependences of current pyrrole concentrations at its oxidative polymerization with the ammonia peroxydisulfate in an aqueous solution ([Pyr]₀=0.01mol/l, [Ox]₀=0.02mol/l) containing PVP of different concentrations in account of constitutional repeating unit: *I*-no PVP; 2- 0.005 mol/l; 3-0.01 mol/l; 4-0.02 mol/l; 5-0.04 mol/l

Экспериментальные кинетические кривые свидетельствуют о наличии автоускорения. Для объяснения эффекта автоускорения, нами выдвинуто предположение об образовании комплекса с переносом заряда между электроноизбыточной молекулой пиррола и электронодефицитными фрагментами цепи полипиррола, справедливость которого ранее была показана по отношению к

окислительной полимеризации анилина [3]. Механизм окислительной полимеризации пиррола приведен на схеме 3.

Окислительная полимеризация пиррола начинается с медленной стадии одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов пиррола (схема 3, стадия 1) и последующей быстрой рекомбинации катион-радикалов пиррола (схема 3. стадия 2). Последовательное повторение стадий одноэлектронного переноса, ответственного за образование катион-радикалов пиррола и их рекомбинацию приводит к формированию олигомеров пиррола, а затем и полипиррола, как это ранее отмечалось многими авторами [4] (схема 3, стадия 3). Олигомеры полипиррола подвержены дальнейшему окислению (схема 3, стадия 4) и протонированию в кислой среде (схема 3, стадия 5) [4], что приводит к возникновению значительного электронного дефицита на некоторых участках его цепей. Далее следует медленное образование комплекса с переносом заряда между электронодефицитными фрагментами цепи олигомеров пиррола и электроноизбыточным мономером (схема 3, стадия 6). Последующее быстрое окисление этого комплекса приводит к образованию катион-радикалов пиррола (схема 3, стадия 7) и объясняет наблюдаемый эффект автокаталитического ускорения.

Общая скорость реакции определяется суммой скоростей медленных стадий одноэлектронного переноса и комплексообразования, лимитирующих образование активных центров окислительной полимеризации – катион-радикалов пиррола.

 $-d[Pyr]/dt = k_1[Pyr][Ox] + k_2[PPyr][Pyr],$ (2) где $[Ox]_0$, [Ox] — начальная и текущая концентрация пероксидисульфата аммония; [PPyr] — концентрация полипиррола; k_1 — константа скорости одноэлектронного переноса; k_2 — константа скорости комплексообразования.

С учетом уравнений материального баланса (2) и (3):

$$[Ox] = [Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr]),$$
 (3)
 $[PPyr] = ([Pyr]_0 - [Pyr]),$ (4)

общая скорость окислительной полимеризации пиррола подчиняется уравнению:

 $-d[Pyr]/dt = k_1[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr])) + k_2([Pyr]_0 - [Pyr])[Pyr].$ (5)

В начальный момент времени, когда концентрация олигомеров пиррола мала ([Pyr] $_0 \approx$ [Pyr]), а скорость окислительной полимеризации определяется скоростью одноэлектронного переноса с молекулы пиррола, кинетика подчиняется уравнению второго порядка:

 $-d[Pyr]/dt = k_1[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr]))$ (6)

Интегрирование дифференциального уравнения (6) позволяет получить искомое уравнение кинетической кривой (7), справедливое в области низких конверсий пиррола.

$$1/[Pyr] + 1/([Ox]_0-[Pyr]_0) = [Ox]_0 \exp(k_1([Ox]_0-[Pyr]_0)t)/([Ox]_0-[Pyr]_0)[Pyr]_0$$
(7)

Логарифмирование уравнения (7) с учетом начальных условий $[Pyr]_0 = 0.01$ моль/л и $[Ox]_0 = 0.02$ моль/л, приводит к уравнению (8), справедливому в области низких конверсий:

$$100\ln(1/[Pyr]+100) = 529.8 + k_1t.$$
 (8)

С увеличением конверсии мономера увеличивается доля олигомеров пиррола, оказывающих автокаталитическое действие (схема 3), а общая скорость окислительной полимеризации пиррола определяется скоростью комплексообразования, т.е. справедливо уравнение:

$$-d[Pyr]/dt = k_2([Pyr]_0 - [Pyr])[Pyr].$$
 (9)

Интегрирование дифференциального уравнения (9) позволяет получить искомое уравнение кинетической кривой (10), справедливое в области высоких конверсий пиррола:

 $ln(([Pyr]_0 - [Pyr])/[Pyr])/[Pyr]_0 = k_2t + C,$ (10) где C – константа интегрирования.

В настоящей работе экспериментальные кинетические кривые (рис. 2), полученные для окислительной полимеризации пиррола в присутствии

ПВП, были исследованы в области низких и высоких конверсий пиррола на предмет подчинения уравнениям (8) и (10) соответственно. С целью проверки адекватности кинетических уравнений (8) и (10) экспериментальным данным были построены зависимости в координатах «100ln(1/[Pyr]+100) – t» (рис. 3а) и «ln(([Pyr]₀ - [Pyr])/[Pyr])/[Pyr]₀ – t» (рис. 3б) в области низких и высоких конверсий пиррола, соответственно, для пяти различных концентраций ПВП в реакционной системе.

Константы скорости одноэлектронного переноса (k_1) и комплексообразования (k_2) были определены по тангенсу угла наклона прямых в соответствующих координатах для различных концентраций ПВП в растворе и сведены в таблицу.

Увеличение константы скорости одноэлектронного переноса (k₁) с увеличением концентрации ПВП в реакционной системе вплоть до достижения эквимолярного соотношения с мономером, вероятно, связано с сольватацией переходного состояния одноэлектронного переноса амидным карбонилом ПВП (схема 4). Очевидно, что в переходном состоянии одноэлектронного переноса реализуется частичный перенос электрона с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион, что приводит к возникновению частичного положительного заряда на пиррольном кольце (2) (схема 4). Возникновение частичного положительного

заряда на пиррольном кольце в переходном состоянии способствует его сольватации нуклеофильным кислородом амидной группы ПВП (схема 4), что находит отражение в увеличении скорости одноэлектронного переноса с ростом концентрации ПВП. Не исключено, что одноэлектронный перенос в присутствии ПВП заканчивается образованием ониевой формы катион-радикала пиррола (3) (схема 4), как это ранее отмечалось рядом авторов для случая псевдоживой катионной полимеризации виниловых мономеров [5].

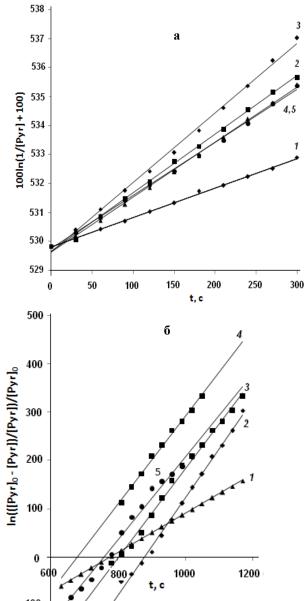


Рис. 3. Зависимости в координатах « $100\ln(1/[Pyr]+100)$ – t» (а) и « $\ln(([Pyr]_0-[Pyr])/[Pyr])/[Pyr]_0$ — t» (б) при пяти различных концентрациях ПВП в расчете на составное повторяющееся звено 1-без ПВП, 2- 0,005 моль/л; 3-0,01моль/л; 4-0,02моль/л; 5-0,04моль/л

Fig. 3. Dependences in <100ln(1/[Pyr]+100) - t» coordinates (a) and in $<ln(([Pyr]_0 - [Pyr])/[Pyr])/[Pyr]_0 - t$ » (6) coordinates for different concentrations calculated in account of constitutional repeating unit: 1-no PVP; 2- 0.005 mol/l; 3-0.01 mol/l; 4-0.02 mol/l; 5-0.04 mol/l

Константы скорости одноэлектронного переноса (k_1) и комплексообразования (k_2) при различных соотношениях начальных концентраций ПВП и пиррола. $[Pyr]_0=0,01$ моль/л, $[Ox]_0=0,02$ моль/л. $[PVP]_0$ — начальная концентрация ПВП

Table. Rate constants of one-electron transfer (k_1) and complexation (k_2) for different ratios of initial concentrations of PVP and pyrrole. [Pyr]₀=0.01mol/l, [Ox]₀=0.02mol/l. [PVP]₀-PVP initial concentration

| [PVP] ₀ /[Pyr] ₀ | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 |
|--|------|------|-------|-------|-------|
| k ₁ л/(моль с) | 0,01 | 0,02 | 0,024 | 0,019 | 0,019 |
| k ₂ л/(моль c) | 0,38 | 1 | 0,92 | 0,9 | 0,86 |

С другой стороны, ПВП сольватирует пиррол по средствам образования водородной связи. Увеличение концентрации ПВП в растворе сверх эквимолярного количества, по отношению к пирролу, приводит к его периферической сольватации и препятствует подходу пероксидисульфатиона, что способствует уменьшению скорости одноэлектронного переноса.

(3)

Схема 4

Scheme 4

Константа скорости комплексообразования также возрастает с увеличением концентрации ПВП вплоть до достижения ей определенного значения, что связано с повышенной энергией сольватации образующегося комплекса с переносом заряда. Дальнейшее увеличение концентрации ПВП, эффективно связывающегося с полипирролом посредством водородных связей (схема 2) приводит к экранированию участков цепи последнего, что затрудняет подход пиррола и приводит к уменьшению константы скорости комплексообразования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено наличие автокатализа в условиях окислительной полимеризации пиррола в присутствии ПВП. Предложен механизм окисли-

тельной полимеризации пиррола, построена кинетическая молель.

- 2. Методом ИК спектроскопии показано образование водородной связи между составными повторяющимися звеньями ПВП и полипиррола, ответственной за образование устойчивой водной дисперсии полипиррола.
- 3. Показано влияние концентрации ПВП на константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования. Наблюдаемый эффект объяснен соотношением эффектов сольватации реагентов и переходного состояния.

УНЦ «Биоматериалы»

ЛИТЕРАТУРА

- Arms S.P., Aldissi M., Agnew S.F. // Synth. Met. 1989.
 V. 28. P. 837.
- Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Academa. 2005. 368 с.;
 - **Semchikov Yu.D.** High molecula compounds. M.: Academa. 2005. 368 p. (in Russian).
- 8. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83–86; Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.
- Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83–86 (in Russian).
 Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabouraud S. // Chem. Soc. Rev. 2000. V. 29. P. 289.
- Kaszas G., Puskas J.E., Kennedy J.P., Chen C.C. //J. Macromol. Sci. Chem. 1989. V. 26. N 8. P. 1099.

УДК541.128.13+541.128.3

О.В. Захаров, М.В. Улитин, М.П. Немцева, И.К. Осипов, А.А. Комаров

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА II. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

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

Из результатов кинетического эксперимента определены кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол – вода. Показано, что стадии внутреннего массопереноса оказывают существенное влияние на наблюдаемые скорости реакции. Влияние состава бинарного растворителя и давления водорода на скорости и константы скорости гидрогенизации 4-нитротолуола на равнодоступной поверхности катализатора связано с особенностями адсорбционных взаимодействий водорода с активными центрами поверхности скелетного никеля.

Ключевые слова: 4-нитротолуол, гидрогенизация, скелетный никелевый катализатор, давление водорода

В предыдущем сообщении [1] изложены результаты исследований кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол — вода. Получены кинетические кривые реакции в растворителях различного состава при относительных давлениях водорода от 0.95 до 11.0. Показано, что независимо от состава бинарного растворителя и давления взаимодействия 4-нитротолуола с водородом по гидрогенизационному направлению без образования ана-

литически измеряемых количеств побочных и промежуточных продуктов превращения нитрогруппы [2].

Цель настоящей работы — определение кинетических параметров реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол — вода при различных давлениях водорода.

Основой для расчета кинетических параметров реакции служат результаты кинетического эксперимента, приведенные в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены с использованием скелетного никеля, полученного обработкой заводского сплава состава Ni:Al:Fe=46.3:53.6:0.1 7.5 М водным раствором гидроксида натрия по методике [3]. Активный катализатор имел удельную поверхность $90\pm 5 \text{ м}^2/\Gamma$, пористость 0.45-0.5 ихарактеризовался высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Методика проведения кинетических опытов подробно изложена в [1]. В качестве растворителей использовали воду, 2-пропанол с содержанием воды не более 0.05 масс.%, а также бинарные растворители концентрацией 2-пропанола 0.073, 0.191 и 0.68 мол. доли. Опыты проводили при температурах 303-333 К и относительных давлениях водорода, равных 0.95-0.97, 4.0, 6.0, 8.0 и 11.0.

Эксперимент проводили статическим методом в закрытой системе при постоянной температуре и давлении водорода, что обеспечивало измерение наблюдаемых скоростей реакции с высокой степенью надежности [1, 4]. Однако, в таких условиях процесс всегда протекает нестационарно при переменных концентрациях реагирующих веществ, а стадии внешнего и внутреннего массопереноса способны оказывать существенное влияние на наблюдаемые скорости реакций гидрогенизации [4-6].

Основной количественной информацией, получаемой в результате исследования кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации статическим методом как при атмосферном, так и при повышенных давлениях водорода являются зависимости количеств поглощенного водорода от времени [1, 7]. Такие зависимости количественно отражают всю совокупность каталитических взаимодействий гидрируемого соединения с водородом и могут быть использованы для расчета кинетических параметров изучаемой реакции [7].

Расчет кинетических параметров реакции гидрогенизации 4-нитротолуола из результатов эксперимента проводили по следующей методике.

Зависимости количеств водорода, поглощенного в различные моменты времени протекания реакции обрабатывали сглаживающим сплайном в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0.95. Затем проводили сплайн-интерполяцию сглаженных зависимостей в узких интервалах времени, не превышающих 0.2 с, и рассчитывали наблюдаемые скорости поглощения водорода $r_{\rm H_2}$ численным дифференцированием. Такая вычислительная процедура позволяла привести в соответствие погрешности расчетов скоростей реакции с коридором ошибок экспери-

мента. Статистический анализ показал, что точность расчета наблюдаемых скоростей гидрогенизации по данной методике составляла 3–5 % от измеряемых величин.

Основными кинетическими параметрами реакций жидкофазной гидрогенизации служат скорости и константы скорости в области нулевого порядка по гидрируемому соединению и первого по водороду $k_{\rm H}^{\ 0}$, а также константы первого порядка $k_{\rm H}$, которые соответствуют низким концентрациям гидрируемого соединения [5, 7]. Согласно [4, 5], величины $k_{\rm H}^{\ 0}$ могут быть определены из экспериментальных значений наблюдаемых скоростей поглощения водорода $r_{\rm H_2}$ в областях, в которых соблюдается пропорциональное изменение скорости реакции с ростом давления водорода, по уравнению:

$$k_{H}^{0} = r_{H_{2}}^{0} \cdot \frac{\rho_{\kappa}}{c_{H_{2}}^{0} (\tilde{P}_{on.} - \tilde{B})},$$
 (1)

где ρ_{κ} — объемная плотность катализатора, равная для скелетного никеля 4.5 г/см³ [2]; $c_{H_2}^0$ — растворимость водорода в растворителе при температуре опыта по Бунзену [7,8]; \tilde{P}_{on} — общее относительное давление в опыте; \tilde{B} — относительное равновесное давление паров растворителя при температуре опыта.

Расчеты показали, что скорости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола с ростом среднего радиуса частиц от 4.8 до 36 мкм снижаются более, чем в 2 раза. Данный факт свидетельствует о влиянии внутреннего массопереноса на результаты эксперимента [4,5] и обосновывает необходимость расчетов скоростей $r_{\rm s}^{\,0}$ и констант скоростей $k_{\rm s}^{\,0}$ реакции на равнодоступной поверхности катализатора.

По методу [4,5] в отсутствие внешнего массопереноса скорость реакции на равнодоступной поверхности в области нулевого порядка по гидрируемому соединению $r_{\rm s}^{\ 0}$ может быть найдена по значениям наблюдаемой скорости $r_{\rm H}^{\ 0}$ решением трансцендентного уравнения:

$$r_{H}^{0} = \frac{3r_{s}^{0} \left(Pr_{k} \operatorname{cth} Pr_{k} - 1 \right)}{\left(Pr_{k} \right)^{2}}, \tag{2}$$

где r_k — радиус частиц катализатора; P — модуль Тиле [5,6]:

$$P = \left[\frac{r_{s}}{c_{H_{2}} D^{*}} \right]^{1/2} = \left[\frac{k_{s}}{D^{*}} \right]^{1/2}$$
 (3)

Необходимые при проведении расчетов значения растворимости и эффективных коэффи-

циентов диффузии водорода в воде и бинарных растворителях 2-пропанол — вода приведены в табл. 1.

Таблица 1 Растворимость и эффективный коэффициент диффузии водорода в бинарных растворителях

2-пропанол-вода при 298 К (по данным [8,9]) Table 1. Solubility and effective diffusion coefficient of hydrogen in binary solvents 2-propanol-water at 298 К (on data [8,9])

| | | L - 7- | J/ | | | | |
|---|------|--------|------|------|------|------|------|
| Мол. доля 2-пропанола в растворителе | 0.88 | 0.56 | 0.31 | 0.17 | 0.07 | 0.03 | 0.00 |
| Эффективный коэффициент диффузии водорода, $D_{H_2}^* \cdot 10^5$, см 3 /с | 2.00 | 1.61 | 1.01 | 0.58 | 0.45 | 0.64 | 0.86 |
| Растворимость водорода, $c_{H_2}^0 \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{см}^3$ ж.ф. | 8.45 | 5.95 | 3.80 | 2.45 | 1.85 | 1.80 | 1.90 |

С использованием описанного выше метода проведены все расчеты полученных в настоящей работе скоростей $r_{\rm s}^{\ 0}$ и констант скоростей $k_{\rm s}^{\ 0}$ гидрогенизации 4-нитротолуола на равнодоступной поверхности катализатора. Статистический анализ показал, что точность определения величин $k_{\rm s}^{\ 0}$ и $r_{\rm s}^{\ 0}$ данным методом составляла 10–15 % от измеряемых величин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов исследований авторов [2, 4, 7, 9-11] свидетельствует о том, что основная информация о кинетических параметрах реакции замещенных нитробензолов на равнодоступной поверхности получена при атмосферном давлении водорода. Поэтому для оценки достоверности определения кинетических параметров реакции гидрогенизации 4-нитротолуола проведено сравнение значений констант скоростей реакции на поверхности k_s^0 для замещенных нитробензолов, определенных различными авторами. Результаты такого сравнения приведены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, константы скорости на поверхности катализатора в реакции с участием 4-нитроанилина имеют более низкие значения, а 2- и 3-нитрофенолов — существенно превышают константы гидрогенизации 4-нитротолуола. Лишь в случае 4-нитрофенола величины $k_{\rm s}^{0}$ близки к константам изучаемой реакции. Характер влияния состава бинарного растворителя на константы скорости реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов практически не зависит от природы гидрируемого соединения.

Сопоставление констант, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что изменения констант скоростей на равнодоступной поверхно-

сти катализатора обусловлены, главным образом, влиянием природы и положения заместителя на реакционную способность нитрогрупп гидрируемых соединений. Дополнительным подтверждением справедливости такого вывода может служить однотипный характер влияния состава водных растворов 2-пропанола на кинетические параметры реакций жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола, 4-нитроанилина, 2-, 3- и 4-нитрофенолов.

Таблица 2

Константы скоростей реакций на поверхности катализатора $k_s^{\ 0}$ в процессах гидрогенизации замещенных нитробензолов на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол—вода при 303 К и атмосферном давлении

Table 2. The rates constants on the surface of catalyst k_s^0 in the processes of hydrogenation of substituted nitrobenzenes on skeletal nickel in binary solvents 2-propagol-water at 303 K and atmospheric pressure

| 2-propanoi—water at 505 K and atmospheric pressure | | | | | | | |
|--|--|----------------|---------------|--|--|--|--|
| Замещенный нит- | $k_{\rm s}^{\ 0}$, с ⁻¹ в водном растворе 2-пропа- | | | | | | |
| робензол | нола с м | ольной долеі | і спирта: | | | | |
| робензол | 0.073 | 0.191 | 0.680 | | | | |
| 4-нитротолуол | 1000 ± 190 | 310 ± 40 | 84 ± 4.6 | | | | |
| 4-нитроанилин [11] | 360 ± 30 | 210 ± 20 | 85 ± 5.0 | | | | |
| 4-нитрофенол [10] | 1020 ± 90 | 460 ± 25 | 120 ± 6.0 | | | | |
| 3-нитрофенол [10] | 1930 ±200 | 630 ± 50 | 220 ± 16 | | | | |
| 2-нитрофенол [10] | 6300 ± 800 | 3300 ± 400 | 710 ± 60 | | | | |

Однако проведенные расчеты показали, что константы скорости реакции на поверхности катализатора в области нулевого порядка по гидрируемому соединению k_s^0 нельзя считать объективными кинетическими параметрами реакции гидрогенизации при повышенных давлениях водорода. Поэтому при дальнейшей обработке результатов эксперимента определялись скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора r_s^0 . Пример зависимости значений r_s^0 для реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле, а также степени использования поверхности $\Psi_s(r_k)$ от состава бинарного растворителя 2-пропанол — вода при различных давлениях водорода представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 и результатов других расчетов следует, что гидрогенизация 4-нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол — вода протекает в области внутридиффузионного торможения по водороду: степени использования поверхности катализаторов в зависимости от условий изменяются в пределах от 0.38 до 1.00. Лишь при проведении реакции на скелетном никеле в 2-пропаноле при 303 К наблюдаемые скорости гидрогенизации близки к скоростям на равнодоступной поверхности. В целом, степени использования поверхности падают

с ростом содержания воды в бинарном растворителе 2-пропанол – вода, что хорошо согласуется с известными теоретическими положениями диффузионной кинетики [4-6].

В табл. 4 представлены наблюдаемые энергии активации $E_{\rm H}$ и энергии активации на равнодоступной поверхности $E_{\rm s}$, рассчитанные из температурных зависимостей скоростей реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном ни-келе, в бинарных растворителях 2-пропанол — вода при различных давлениях водорода.

Как следует из данных табл. 4, энергии активации, рассчитанные по наблюдаемым скоростям гидрогенизации 4-нитротолуола и скоростям реакции на равнодоступной поверхности, вслед-

ствие влияния эффектов внутреннего массопереноса различаются на 15–35 %. Для скелетного никеля средние значения энергий активации равны 50–55 кДж/моль и близки к энергиям активации других аналогичных реакций [5,9-11]. Вероятно, в каталитических превращениях 4-нитротолуола в различных растворителях принимают участие одни и те же индивидуальные формы водорода [7, 12, 13]. Поэтому энергетические параметры стационарных степеней заполнения поверхности, активных в катализе, различаются незначительно, и энергии активации реакций с участием нитрогруппы независимо от типа и положения заместителя в бензольном кольце остаются примерно постоянными.

Tаблица 3 Скорости на равнодоступной поверхности r_s^0 и степени использования поверхности $\Psi_s(r_k)$ в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол-вода $Table \ 3$. The rates on equally accessible surface r_s^0 and degree of the surface use $\Psi_s(r_k)$ in the reaction of hydrogenation of 4-nitrotoluene on skeletal nickel in binary solvents 2-propanol-water

| Услов | ия эксперим | ента | | Кинетические | е параметры реакц | |
|-------------------------|-------------|--|------------------|--|---|--------------------------|
| Катализатор | Т, К | Мол. доля 2-пропанола в растворе | $	ilde{P}_{H_2}$ | $r_{H_2}^0$, см 3 Н $_2$ /с \cdot г кт | $r_{ m s}^{0}$, cm 3 H $_2$ /с \cdot г кт | $\Psi_{\rm s}(r_{ m k})$ |
| | | 0 | 0.97 | 1.38±0.2 | 2.3 ± 0.3 | 0.60 |
| | 303 | 0.073 | 0.95 | 1.56±0.3 | 4.1 ± 0.8 | 0.38 |
| | | 0.191 | 0.94 | 1.13±0.15 | 1.8 ± 0.25 | 0.63 |
| Скелетный ни- | | 0.680 | 0.93 | 1.13±0.06 | 1.27 ± 0.07 | 0.89 |
| кель, | | 1.00 | 0.93 | 0.37±0.01 | 0.37 ± 0.01 | 1.00 |
| $r_k = 4.8 \text{ MKM}$ | 313 | 0.073 | 11.0 | 3.60 ± 0.14 | 4.5 ± 0.3 | 0.87 |
| | 313 | 0.680 | 11.0 | 7.40 ± 0.30 | 8.2 ± 0.6 | 0.90 |
| | 222 | 0 | 11.0 | 8.90 ± 0.45 | 12 ± 1.3 | 0.73 |
| | 333 | 0.073 | 11.0 | 13.00 ± 0.65 | 26 ± 4.4 | 0.50 |

Таблица 4
Энергии активации реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол—вода

Table 4. The reaction activation energies of 4-nitrotoluene hydrogenation reaction on the skeletal nickel catalyst in

binary solvents 2-propanol—water

| V ото пуротор | Относительные давления водо- | с мольной долей спирта: | | | | | |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|
| Катализатор | рода P_{H_2} | | 0 | 0.073 | | 0.680 | |
| | рода 1 _{Н2} | $E_{ m H}$ $E_{ m s}$ | | $E_{ m H}$ | $E_{ m s}$ | $E_{ m H}$ | $E_{ m s}$ |
| Скелетный | 6.0 | 39 ± 6 | 45 ± 11 | 49 ± 5 | 64 ± 12 | 36 ± 5 | 51 ± 9 |
| никель, $r_k = 4.8 \text{ мкм}$ | 11.0 | 45 ± 8 | 52 ± 12 | 50 ± 7 | 67 ± 13 | 42 ± 4 | 42 ± 10 |

Согласно данным табл. 4, энергии активации реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в области высоких концентраций гидрируемого соединения слабо зависят от давления водорода и остаются постоянными в пределах погрешности эксперимента. Если учесть, что расчеты проведены с использованием скоростей на равнодоступной поверхности, то влияние давления на величины энергии активации может быть связано с особенностями стехиометрическо-

го механизма каталитических превращений нитрогруппы 4-нитротолуола в условиях реакции гидрогенизации [2, 7, 13].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что реакция жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе осложнена сильным внутридиффузионным торможением по водороду. Поэтому при обсуждении особенностей и моделировании кинетики изучаемой реакции необходимо

использовать скорости на равнодоступной поверхности и их зависимости от концентрации гидрируемого соединения и давления водорода. Изменения скоростей и констант скоростей гидрогенизации под влиянием состава бинарного растворителя и давления водорода вызваны особенностями адсорбционных взаимодействий водорода с активными центрами поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- Захаров О.В., Комаров А.А., Улитин М.В.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 85-89; Zakharov O.V., KomarovA.A., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N. 7. P. 85-89 (in Russian).
- Шмонина В.П. // Труды ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1966. Т.14. С.78-105;
 Shmonina V.P. // Trudy in-ta khim. Nauk AN KazSSR. Kinetika i kataliz. Alma-Ata. 1966. V.14. P.78-105 (in Russian).
- 3. 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. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
- Гостикин В.П. // Кинетика—3. Мат. 3-ей Всес. конф. сб.: Калинин. 1980. Т. 1. С. 107-114;
 Gostikin V.P. // Kinetika-3. Proceedings of. 3 All Russia conf. Kalinin. 1980. V.1. P. 107-114 (in Russian).
- Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Нищенкова Л.Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 476-479;
 Gostikin V.P., Belonogov K.N., Nishchenkova L.G. // Kinetika i kataliz. 1978. V. 19. N 2. P. 476-479 (in Russian).
- Саттерфильд Ч.Н. // Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. С. 520;
 Satterfild Ch.N. // Practical course of heterogeneous catalysis. M.: Mir. 1984. P. 520 (in Russian).
- Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма–Ата: Наука. 1979. С. 436;

- **Sokol'skiy D.V.** Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. P. 436 (in Russian).
- Нищенкова Л.Г., Улитин М.В., Горелов В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 11. С. 22-27;
 - Nishchenkova L.G., Ulitin M.V., Gorelov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1990. V. 33. N 11. P. 22-27 (inRussian).
- Комаров С.А.Исследование кинетических закономерностей процессов каталитического восстановления и гидрирования в смешанном растворителе пропанол-2-вода на никеле ренея. // Дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1978. С. 168:
 - **Komarov S.A.** Study of kinetic regularities of processes of catalytic reduction and hydrogenation in mixtured solvent 2-propanol-water on Reneiy nickel. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT.1978 P. 168. (in Russian).
- Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 41-43;
 - Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 41-43 (in Russian).
- 11. **Ажигалиев К.Г., Лефедова О.В., Улитин М.В.** // Журн. физ.химии. 2005. Т. 79. № 11. С.1761-1765; **Azhigaliev K.G., Lefedova O.V., Ulitin M.V.** // Zhurn.fiz. khimii. 2005. V. 79. N 11. P.1761-1765 (in Russian).
- 12. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72; Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. //
 - Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 62-72 (in Russian).
- 13. Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В. // Журнал Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 2006 № 3. С. 123-131; Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Zhurnal Ross. Khim. Obshch. im. D.I. Mendeleeva. 2006. N 3. P. 123-131 (in Russian).

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

3.М. Арабова*, Ю.М. Дедков**, Н.В. Корсакова***

ЛАБИЛИЗАЦИЯ РОДИЯ(ІІІ) В ПРОЦЕССАХ ПРОВЕДЕНИЯ ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ

(*Астраханский государственный университет, **Московский государственный областной университет, ***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского) e-mail: zarema21g67k@mail.ru

Обсуждены оптимальные пути лабилизации родия(III) при его определении с помощью гетероциклических азосоединений. В рассматриваемом случае лабилизация родия(III) достигается понижением его степени окисления. В качестве возможных лабильных соединений изучены карбонилхлориды. Показана перспективность мягкого карбонилирования родия(III) с помощью ацетатно-спиртовых систем и описано дальнейшее его взаимодействие с гетероциклическими азосоединениями.

Ключевые слова: родий, лабилизация родия, карбонилгалогенирование родия, ацетатноспиртовые среды

Интерес к аналитической химии родия связан с расширением применения этого элемента в науке и технике. Высокая температура плавления, стабильность термоэлектрических свойств при высоких температурах, химическая устойчивость, а также высокая каталитическая активность позволяют применять его сплавы при изготовлении термопар, химической посуды, стеклоплавильных сосудов и при различных каталитических процессах.

Родий в наиболее устойчивой степени окисления (III) является системой d^6 и образует октаэдрические комплексные соединения, отличающиеся исключительной даже среди металлов группы платины кинетической инертностью [1]. В степенях окисления I и II этот металл обладает существенно большей активностью. Поэтому и сследование путей лабилизации родия(III) является актуальной задачей.

Одним из основных приемов лабилизации инертных хлоридных комплексов родия является термическое воздействие на реакционную смесь, осуществляющееся многочасовым нагреванием при температуре, близкой к температуре кипения раствора. При этом скорость лигандного обмена, как правило, возрастает. Однако многие аналитические реагенты в этих условиях, особенно в присутствии некоторых переходных металлов, частично разлагаются.

Из данных литературы [2] следует, что для увеличения скорости лигандного обмена в хлоридных комплексах родия можно использовать проведение его реакций в присутствии $SnCl_2$. Механизм действия $SnCl_2$ заключается в образовании промежуточных лабильных комплексов, в которых $SnCl_2$ легко обменивается на другие лиганды.

В другом случае для активации родия(III) его переводят в карбонилхлорид нагреванием в солянокислой среде с муравьиной и аскорбиновой кислотами или с диметилформамидом.

Подробное описание способов лабилизации родия(III) приводится в [3], где отмечается, что получение комплексов родия низших степеней окисления описаны преимущественно для жестких условий, в которых может нарушаться даже стехиометричность реакций. Для решения разных вопросов аналитической химии этого металла необходима разработка способов лабилизации родия(III) в мягких условиях.

Реакции родия развиваются обычно в слабокислых средах, причем для создания оптимальной кислотности чаще всего рекомендуются буферные смеси, приготовленные на основе органических кислот. Во всех работах предлагается длительное термостатирование растворов при температуре, близкой к температуре кипения. В [4, 5] утверждается, что проведение реакций в водноспиртовых средах позволяет повысить экспрессность методик определения и концентрирования родия. Ускоряющее действие спиртов объясняется авторами положительной сольватацией исходных комплексных соединений родия(III).

Было показано, что проведение реакций родия(III) с некоторыми реагентами в присутствии ацетат-иона или при обработке системы МВИ приводит к ускорению этих реакций, что особенно заметно для гетероциклических азосоединений. Однако известные нам исследования не носили пока систематического характера, вследствие чего неясно строение образующихся комплексных соединений, механизм карбонилгалогенирования родия в галогенид-ацетатных средах и, в связи с

этим, предлагаемые методики анализа обладают недостаточной воспроизводимостью и избирательностью.

Ранее [3, 6] для поддержания в системе оптимальных значений рН применяли ацетатную, фосфатную или универсальную буферные систеприготовленные с добавлением пропанола. Считалось, что спирт необходим для предотвращения выпадения осадков в случае образований гидрофобных соединений. Во всех случаях были получены сопоставимые результаты. Однако, ацетатно-спиртовые системы более просты в приготовлении, их компоненты, в отличие от фосфат-иона, не осаждают ионы тяжелых металлов и результаты с их применением более стабильны. Поэтому в качестве буферной смеси для поддержания оптимальных значений рН мы использовали именно ацетатные системы, приготовленные с добавлением этанола, н-пропанола, изопропанола или трет-бутанола.

Несмотря на известный интерес к роли ацетатных систем в осуществлении цветных реакций родия(III) с органическими реагентами, химизм процесса, практически не исследовался. Поэтому с целью обоснованного выбора лабилизирующих буферных систем процесс исследовали более подробно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Стандартный раствор родия(III) готовили растворением точной навески соли $RhCl_3\cdot 6H_2O$ в концентрированной соляной кислоте с последующим упариванием до влажных солей. Остаток растворяли в 6 М HCl. Концентрацию родия в растворе устанавливали спектрофотометрически по окраске его комплекса с хлоридом олова(II) [7].

Рабочий раствор родия(III) готовили разбавлением стандартного растворов 1 М HCl.

В работе использовали органические реагенты групп ПАН «ч.д.а.», использовали без предварительной очистки: ПАР, 3,5-ди-Вг-ПАДАФ.

$$X$$
 $N = N - Z$

| | 011 | | |
|-----------------|-----|----|---------------|
| Название | X | Y | Z |
| ПАР | Н | Н | OH |
| 3,5-ди-Br-ПАДАФ | Br | Br | $N(C_2H_5)_2$ |

Растворы органических реагентов 0,1% масс. готовили растворением точных навесок в изо-пропаноле или этаноле и хранили в склянках из темного стекла.

Органические растворители этанол, изопропанол, н-пропанол, трет-бутанол, (фирма «Ба-ум-Люкс», квалификация «х.ч.») применяли без дополнительной очистки.

Методика приготовления буферных ацетатно-спиртовых растворов. Прежде всего, находили оптимальные условия приготовления ацетатно-спиртовых буферных смесей. Для этого в мерную колбу емкостью 250 см³ помещали 112 см³ 1 M раствора ацетата натрия, до 25 см³ 1 M уксусной кислоты, 50-100 см³ спирта (20-40 % конечного объема), разбавляли водой до метки и перемешивали. Полученную смесь в соответствии с ранее применявшейся схемой [3, 6] выдерживали в течение двух часов на кипящей водяной бане и затем выполняли цветные реакции родия(III) или же, не подвергая термостатированию, сразу проводили цветные реакции родия(III) [3].

Далее растворы охлаждали до комнатной температуры, проверяли значение рН, при необходимости доводя его до нужного (в интервале 3,0 – 7,0), добавляя по каплям 0,2 М раствор гидроксида натрия или 1 М уксусную кислоту. Полученные ацетатно-спиртовые буферные системы можно хранить при комнатной температуре в течение двух-трех недель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе оценивали область рН развития цветной реакции родия(III) с органическим реагентом группы ПАН. В данном случае применяли 3,5-ди-Вг-ПАДАФ в условиях, описанных в работе [6] (рис. 1).

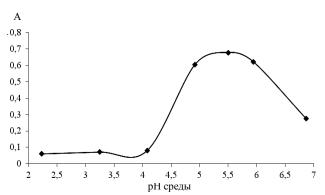


Рис. 1. Влияние рН среды на оптическую плотность растворов комплекса родия с реагентом 3,5-ди-Вг-ПАДАФ. Раствор сравнения — вода. Длина волны 580 нм, толщина оптического слоя 3 см

Fig. 1. pH influence on optical density of solution of rhodium complex with reagent 3,5- di-Br-PADAF. Reference solution is water. Wave length is 580 nm, optical layer thickness is 3 sm

Оптимальное значение pH для данной реакции составляет 5.2 ± 0.5 , которое и поддерживалось лалее.

Затем изучали влияние на pH ацетатноспиртового буферного раствора, (20%-ного и 40%ного по спирту), от времени нагревания реакционной смеси. В данном случае нас интересовал факт сохранения величины pH при прогревании системы, а не точное ее значение. По описанной выше методике готовили ацетатно-пропанольный раствор с рН от 3 до рН 7 и выдерживали на кипящей бане в течение 0 мин, 60 мин, 90 мин и 120 мин, охлаждали до комнатной температуры и измеряли рН растворов. Полученные результаты показаны на рис. 2.

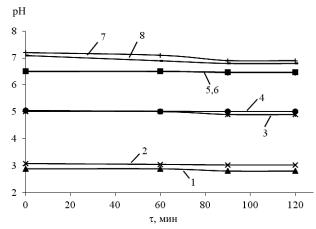


Рис. 2. Зависимость pH среды 20% или 40% содержания пропанола от времени нагревания: (1) 20% спирта, pH 2,89; (2) 40% спирта, pH 3,09; (3) 20% спирта, pH 5,02; (4) 40% спирта, pH 5,05; (5) 20% спирта, pH 6,5; (6) 40% спирта, pH 6,5; (7) 20% спирта, pH 7,2; (8) 40%, pH 7,1. Раствор сравнения — вода. Толщина оптического слоя 1 см

Fig. 2. pH dependence of 20% or 40% propanol on heating time: (1) – 20% of alcohol, pH 2.89; (2) 40% of alcohol, pH 3.09; (3) 20% of alcohol. pH 5.02; (4) – 40% of alcohol, pH 5.05; (5) 20% of alcohol, pH 6.5; (6) 40% of alcohol, pH 6.5; (7) 20% of alcohol, pH 7.2; (8) 40% of alcohol, pH 7.1. Reference solution is water; optical layer thickness is 1 sm

Из рис. 2 видно, что значения кислотности среды в области рН 3-7 практически не зависят от времени нагревания. Конечно, полученные результаты не являются строгими, но, тем не менее, мы считаем, что они позволяют сделать эти выводы.

Ранее была высказана гипотеза, что при нагревании буферных ацетатно-спиртовых систем образуются соответствующие спиртам сложные эфиры [6]. Эти предположения были сделаны на основании появления характерного запаха эфира. Мы предприняли попытку обнаружения в реакционной смеси сложного эфира методом ГЖХ. Исследовали 20%- и 40%-ные водно-этанольные растворы буферных смесей. В системе после прогревания был обнаружен этилацетат (время удерживания 2.858 мин, время удерживания стандартного образца этилацетата 2.815 мин). Таким образом, экспериментально доказано образование в реакционной смеси с содержанием спирта 20-40% соответствующих сложных эфиров.

На основании полученных данных, мы считаем, что в результате взаимодействия компонентов системы родия(III) образуется сложный

эфир. Видимо, молекула эфира распадается с выделением СО, входящего в молекулу комплексного соединения родия с одновременным восстановлением родия(III) до родия(II), который затем уже и взаимодействует с органическими реагентами групп ТАН или ПАН.

Для подтверждения высказанной гипотезы было проверено влияние спирта в цветной реакции родия(III) с реагентом ПАР (сам реагент и его комплекс с родием хорошо растворим в водных средах). Полученные результаты показаны на рис. 3

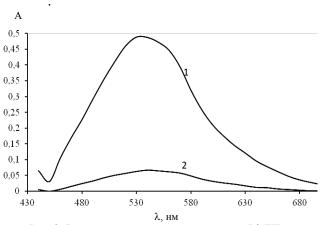


Рис. 3. Влияние спирта в цветной реакции Rh(III) в присутствии (1) и отсутствии спирта (2). С (Rh(III)) = 425 мкг/см³. Раствор сравнения – вода. Толщина оптического слоя 1см

Fig. 3. The alcohol influence in colour reaction of Rh(III) in the precense (1) and absence (2) of alcohol. C (Rh(III)) = $425 \mu g/sm^3$. Reference solution is water; optical layer thickness is 1 sm

Из рис. 3 следует, что чувствительность реакции повышается при добавлении спирта (нпропанола) в 10 раз, что подтверждает необходимость применения при определении родия ацетатно-спиртовых систем.

Как уже было отмечено выше, родий в низших степенях окисления обладаеолющей активностью. Методики восстановления родия(III) с применением карбоновых кислот, таких как молочная, муравьиная, уксусная и др., описаны преимущественно для жестких условий. Поскольку аскорбиновая кислота - достаточно сильный, и в то же время мягкий восстановитель, мы оценили ее возможности в реакции восстановления родия(III). Было найдено, что при добавлении в систему аскорбиновой кислоты наблюдается частичное восстановление родия(III) до разных степеней окисления. В результате не соблюдается постоянное равновесие между родием(I) и родием(II), что приводит к получению плохо воспроизводимых результатов (полагают, что аналитом является только родий(II)).

Ацетатно-спиртовая система является слабым и мягким восстановителем. Поэтому мы изу-

чили аналитические возможности восстановления родия(III) с помощью таких систем. Для этого аликвотную часть солянокислого раствора родия(III) нейтрализовали, добавляя по каплям раствор едкого натра до рН 2-3, добавляли 5 см³ любой ацетатно-спиртовой системы и разбавляли водой до 10 см³. Далее растворы помещали в водяную баню при температуре 80-85°C на 3-7 мин. По мере нагревания растворы приобретали светло-зеленую окраску. Затем растворы охлаждали и регистрировали электронные спектры растворов комплексных соединений. Электронные спектры поглощения родия(III) и родия(II) представлены на рис. 4, 5.

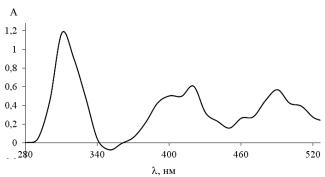


Рис. 4. Электронный спектр поглощения раствора комплекса Rh(III), pH 5,2. Раствор сравнения – вода. Толщина оптического слоя 1 см

Fig. 4. UV-Vis absorption spectrum of Ph(III) complex , pH=5.2. Reference solution is water. Optical layer thickness is $1\ \mathrm{sm}$

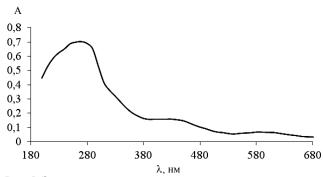


Рис. 5. Электронный спектр поглощения раствора комплекса Rh(II) в ацетатно-н-пропанольной смеси (без предварительного кипячения). Раствор сравнения – вода. Толщина оптического слоя 1 см, λ_{max} = 280 нм

Fig. 5. UV-Vis absorption spectrum of Ph(II) complex in acetaten-propanol mixture (no preliminary boiling). Reference soliton is water. Optical layer thickness is 1 sm, λ_{max} = 280 nm

Данный эксперимент показал, что восстановление до Rh(II) протекает в достаточно мягких условиях в течение 3 мин. В соответствии с брутто-схемой, образование карбонилхлорида можно представить следующим образом [8]:

$$RhCl_{3}\cdot 3H_{2}O \xrightarrow{CH_{3}COOH + CH_{3}COONa}$$

$$C_{2}H_{5}OH$$

$$[Rh(CH_{3}COO)_{4}]$$

Таким образом, показано, что чувствительность цветных реакций родия с реагентами групп ПАН в случае лабилизации его с помощью ацетатно-спиртовых систем существенно возрастает (до 10 раз, рис. 3.).

Авторы выражают благодарность фонду РФФИ, финансировавшему выполнение работы (грант № 12-03-01152-а).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В.** Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972. 616 с
 - **Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofiev I.V.** Analytical chemistry of platinum metals. M.: Nauka. 1972. 616 p. (in Russian).
- 2. Дедков Ю.М., Слотинцева М.Г. О способах активирования родия в цветных реакциях. Новые методы выделения и определения благородных элементов. Сб. ст. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1975. С. 58-68;
 - **Dedkov Yu.M., Slotintsev M.G.** On methods of rhodium activation in color reactions. New methods of isolation and determination of noble elements. Paper collection. M.: GEOKHI AN SSSR. 11975. P. 58-68 (in Russian).
- Арабова З.М., Корсакова Н.В., Торопченова Е.С., Дедков Ю.М. // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2012. Вып. 2. С. 40-43;
 - **Arabova Z.M., Korsakova N.V., Toropchyonova E.S., Dedkov Yu.M.** // Vestnik MGOU. Ser. Estestvennye nauki. 2012. N 2. P. 40-43 (in Russian).
- Пилипенко А.Т., Дьяченко Н.А., Фалендыш Н.Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. № 6. С. 51;
 Pilipenko A.T., Diachenko N.A., Falendysh N.F. // Dokl.
 - AN USSR. Ser. Б. 1989. N 6. P. 51 (in Russian). Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С., Са-
- фонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация. М.: Наука. 1987. 320 с.;
 - Krestov G.A., Novosyolov N.P., Perelygin I.S., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. Problems of solutions chemistry. Ion solvation. M.: Nauka. 1987. 320 p. (in Russian).
- 6. Радугина О.Г. Цветные реакции дибромзамещенных реагентов группы ПАР с d-элементами и их использование в анализе природных объектов. Дис. ... к.х.н. Москва. 2002. МПОУ. 2002. 217 с.;
 - **Radugina O.G.** Color reactions of dibromine substituted reagents of PAP group with d-elements and its using for analysis of natural objects. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M. MPOU. 2002. 217 p.
- Горошко Г.Г., Дедков Ю.М., Ермаков А.Н. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 6. С. 1114-1119; Goroshko G.G., Dedkov Yu.M., Ermakov A.N. // Zhurn.
- Analit. Khimii. 1978. V. 33. N 6. P. 1114-1119 (in Russian). **Половняк В.К., Михайлов О.В., Кузнецов А.М.** Комплексы 4d-платиновых металлов с фософор(III)- и мышьяк(III)-органическими лигандами. М.: ЛЕНАНД.
 - 2006. 280 c.; **Polovnyak V.K., Mikhaiylov O.V., Kuznetsov A.M.** Complexes of 4-d platinum metals with phosphorus (III) and arsenic (III) organic ligands. M.: LENAND. 2006. 280 p. (in Russian).

М.С. Парфенова, Ю.Т. Панов, Е.В. Ермолаева, В.Т. Земскова

АНАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КАРБИДИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых) e-mail: m_parf@mail.ru

Рассмотрен аналитический способ определения оптимальных технологических параметров карбидизации изделий в форме прямоугольного параллелепипеда, полого цилиндра и полого осесимметричного усеченного конуса. В отличие от ранее разработанного графоаналитического способа предложенный алгоритм позволяет автоматизировать поиск технологических параметров и избежать построения номограмм при каждом новом соотношении

Ключевые слова: пенокарбиды, карбидизация, математическая модель, скорость нагрева, градиент температуры, градиент содержания карбида титана

ВВЕДЕНИЕ

Пенокарбиды используются как теплозащитные покрытия в самолетостроении и ракетно-космической технике. В соответствии с потребностью этих отраслей особый интерес для изучения представляют изделия следующих геометрических форм:

- плоская пластина размерами $A \times B \times H$ (A- длина, B ширина, H высота), когда A и B >> H;
- прямоугольный параллелепипед размерами $A \times B \times H$, когда A, B, H соизмеримы (одного порядка);
- полый цилиндр с толщиной стенки b, высотой H и внутренним радиусом R;
- полый осесимметричный конус с размерами: R_1 внутренний радиус нижнего основания конуса, R_2 внутренний радиус верхнего основания конуса, H высота конуса, B толщина стенки конуса.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сотрудниками кафедры «Полимерные материалы» Владимирского государственного университета разработана технология получения изделий данных геометрических форм путем высокотемпературной обработки синтактных пенопластов на основе фенолоформальдегидный смолы, углеродных микросфер и карбидообразующих добавок [1]. Задача оптимизации технологического режима процесса карбидизации сформулирована следующим образом: для изделий различных геометрических размеров и форм найти такую скорость подъема температуры в печи карбидизации, при которой возникающий в изделии градиент температур не превышал бы предельно допус-

тимого значения с заданной степенью точности при выполнении следующих условий ограничения: конечная температура в печи нагрева составляет 1973 К. При найденной оптимальной скорости изменения температуры рассчитать время выдержки изделия в печи карбидизации при температуре 1973 К и полное время карбидизации. Для реализации данной технологии был предложен графоаналитический способ определения технологических параметров карбидизации (оптимальной скорости нагрева, минимальных времени выдержки изделия при постоянной температуре и времени полного цикла процесса термообработки) [2]. Этот способ базируется на построении номограмм, по которым пользователь осуществляет выбор технологических параметров. В описанном способе аналитически определяется поверхность отклика, и графически находятся оптимальные параметры, отсюда исходит название данного метода. При этом возникает необходимость построения номограмм при каждом новом соотношении входных параметров. Рассмотрен способ поиска оптимальной скорости нагрева для изделия в форме пластины [3]. Поэтому была поставлена задача разработать аналитический способ и, тем самым, автоматизировать поиск оптимальных технологических параметров процесса карбидизации изделий сложных форм.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения подобных задач можно использовать генетические алгоритмы. Принцип их работы основан на генерации новых решений путем отбора, рекомбинации и мутации множества решений с целью поиска глобального минимума (максимума) целевой функции. Главными пре-

имуществами генетических алгоритмов перед классическими оптимизационными методами являются простота в реализации, отсутствие значительных математических требований к видам целевых функций и ограничений и возможность эффективного поиска глобального оптимума.

При расчете процесса карбидизации изделий из пенокарбида титана заданных форм использовали генетический алгоритм, который носит название «поиск по образцу». Он является инерционным и осуществляется с помощью Matlab – команды «patternsearch».

Под образцом понимается набор векторов, используемых алгоритмом для поиска наилучшей точки на каждой итерации. На каждом шаге алгоритма «поиска по образцу» исследуется набор точек, называемых сеткой, для поиска точки, в которой значение целевой функции меньше ранее найденного значения. Для всех точек сетки производится вычисление целевой функции. Опрос указанных точек производится до тех пор, пока в какой-либо точке значение целевой функции не станет меньше, чем в текущей базовой. Если подобная точка находится, то опрос называется успешным, и данная точка сетки принимается за новую базовую. Если такая точка не находится, то опрос считается неудачным, и базовая точка остается таковой и на следующей итерации алгоритма [4].

При реализации аналитического способа использовались ранее полученные по результатам обработки данных машинного эксперимента зависимости максимального температурного градиента (GR_{Tmax} , град/м) и полного времени карбидизации $(\tau_{\text{полн}}, \mathbf{q})$ от геометрических размеров изделия и скорости его нагрева. Предварительные исследования показали, что максимальный температурный градиент не должен превышать 800 К/м, иначе в изделии возникают внутренние напряжения, которые приводят к нарушению целостности изделия и, в некоторых случаях, к полному его разрушению. Каждая зависимость представлена в виде полного квадратного полинома в безразмерных координатах, поскольку при использовании генетических алгоритмов для решения экстремальных задач одним из требований, предъявляемых к оптимизируемой функции, является изменение входных переменных в диапазоне от 0 до 1 или от -1 до 1.

Для изделия в форме прямоугольного параллелепипеда данные зависимости имеют вид:

$$\begin{aligned} &\text{GR}_{\text{Tmax}} = 395.90 + 112.07x_1 + 183.48x_2 + 148.03x_3 + \dots \\ &177.49x_4 + 1.11x_1x_2 + 45.35x_1x_3 + 29.83x_1x_4 + \dots \\ &+ 164.74x_2x_3 + 127.93x_2x_4 + 177.09x_3x_4 + 20.08x_1^2 - \dots \\ &- 199.22x_2^2 - 199.22x_3^2 - 199.22x_4^2 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\tau_{nonh} = 35,74 - 6,50x_1 + 7,01x_2 + 5,69x_3 + \dots$$

$$6,97x_4 - 0,55x_1x_2 + 1,09x_1x_3 + 0,17x_1x_4 + \dots$$

$$6,50x_2x_3 + 4,90x_2x_4 + 6,57x_3x_4 + 2,12x_1^2 - \dots$$

$$-3,02x_2^2 - 3,02x_3^2 - 3,02x_4^2$$
(2)

где $x_{1,}$ $x_{2,}$ $x_{3,}$ x_{4} — безразмерные значения входных переменных:

$$x_{1} = \frac{X_{1} - 0.50}{0.35}, x_{2} = \frac{X_{2} - 0.50}{0.35},$$

$$x_{3} = \frac{X_{3} - 0.50}{0.35}, x_{4} = \frac{X_{4} - 70}{20}$$
(3)

где X_1 — длина изделия в интервале от 0,15 м до 0,85 м, X_2 — ширина изделия в интервале от 0,15 м до 0,85 м, X_3 — ширина изделия в интервале от 0,15 м до 0,85 м, X_4 — скорость нагрева изделия в интервале от 50 град/ч до 90 град/ч.

Для изделия в форме полого усеченного осесимметричного конуса:

$$GR_{T \max} = 747.46 + 203.05x_1 + 303.89x_2 5.73x_3 + \dots \\ + 0.94x_4 + 0.22x_5 + 84.41x_1x_2 + 13.91x_1x_3 + \dots \\ + 0.34x_1x_4 + 0.03x_1x_5 + 44.03x_2x_3 - 0.03x_2x_4 + \dots \\ + 0.09x_3x_4 - 0.09x_3x_5 - 0.16x_4x_5 - 54.60x_1^2 - \dots \\ -58.37x_2^2 + 132.64x_3^2 - 54.39x_4^2 - 53.77x_5^2 \\ \tau_{nonn} = 29.19 - 7.55x_1 + 2.16x_2 + 0.48x_3 + \dots \\ + 0.09x_1x_2 + 0.03x_1x_3 + 0.41x_2x_3 + 2.46x_1^2 + \dots$$
 (5)
$$0.52x_2^2 - 0.63x_3^2$$

где $x_{1,}$ $x_{2,}$ $x_{3,}$ $x_{4,}$ x_{5} — безразмерные значения входных переменных:

$$x_{1} = \frac{X_{1} - 0.12}{0.05}, \ x_{2} = \frac{X_{2} - 0.8}{0.5}, x_{3} = \frac{X_{3} - 0.4}{0.2},$$

$$x_{4} = \frac{X_{4} - 0.6}{0.3}, x_{5} = \frac{X_{5} - 70}{20}$$
(6)

где X_1 — толщина стенки конуса в интервале от 0,07 до 0,17 м, X_2 — высота конуса в интервале от 0,3 до 1,3 м, X_3 — внутренний радиус верхнего основания конуса в интервале от 0,2 м до 0,6 м, X_4 — внутренний радиус нижнего основания конуса в интервале от 0,3 м до 0,9 м, X_5 — скорость нагрева изделия интервале от 50град/ч до 90град/ч.

Для изделия в форме полого цилиндра:
$$GR_{T\,\text{max}} = 723.47 + 224.01x_1 + 297.56x_2 + \dots \\ + 90.785x_3 + 16.47x_4 + 59.81x_1x_2 + 32.77x_1x_3 + \dots \\ + 23.21x_1x_4 + 25.52x_2x_3 - 19.02x_2x_4 + 24.34x_3x_4 + \dots \\ + 26.77x_1^2 + 23.52x_2^2 - 100.48x_3^2 + 26.27x_4^2 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\tau_{\textit{nonh}} = 29.13 - 7.55x_1 + 2.15x_2 + 0.47x_3 + \dots \\ + 0.10x_1x_2 + 0.03x_1x_3 - 0.011x_1x_4 + 0.41x_2x_3 - \dots \\ - 0.02x_3x_4 + 2.35x_1^2 + 0.54x_2^2 - 0.53x_3^2 - 0.03x_4^2$$
 ГДе x_1 x_2 x_3 x_4 — безразмерные значения входных

переменных:

$$x_{1} = \frac{X_{1} - 0.12}{0.05}, \ x_{2} = \frac{X_{2} - 0.8}{0.5},$$

$$x_{3} = \frac{X_{3} - 0.4}{0.2}, \ x_{4} = \frac{X_{4} - 70}{20}$$
(9)

где X_1 — толщина стенки цилиндра в интервале от 0,07 до 0,17 м, X_2 — высота цилиндра в интервале от 0,3 до 1,3 м, X_3 — внутренний радиус основания цилиндра в интервале от 0,3 м до 0,9 м, X_4 — скорость нагрева изделия в интервале от 50 град/ч до 90 град/ч.

Для решения задачи оптимизации необходимо найти такие значения входных переменных, при которых критерий оптимальности принимает заданные значения с определенной точностью. В качестве этого критерия используется функция оптимизации в виде:

$$f_{opt}(x_1, x_2, ..., x_n) = |f_z - f_r|$$
, (10) где $x_1, x_2, ..., x_n$ – безразмерные значения входных переменных (скорость нагрева, геометрические параметры изделия), f_z – заданное предельно допустимое значение градиента температур, f_r – функциональная зависимость градиента температуры от входных переменных.

Касательно поставленной задачи оптимизации требуется подобрать такую скорость нагрева изделия конкретного размера, при которой возникающий градиент температуры был бы максимально близок к предельно допустимому значению, но не превышал бы его.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате была разработана программа в среде Matlab, в которой, задав исходные геометрические размеры изделия и максимально допустимое значение градиента температуры, определяется оптимальная скорость нагрева изделия и рассчитывается полное время карбидизации.

Программа состоит из двух файлов. В первом, где заложена команда для работы генетического алгоритма — «раtternsearch», пользователем задается начальная точка поиска и значения геометрических параметров изделия в кодированном виде, при которых по зависимостям (1), (4) и (7) рассчитывается оптимальная скорость нагрева образца, а по зависимостям (2), (5) и (8) полное время карбидизации при найденной скорости нагрева. Во втором файле рассчитывается критерий оптимальности путем сравнения предельно допустимого значения температурного градиента, заданного пользователем, и температурного градиента, возникающего при оптимальной скорости нагрева.

Пример работы данной программы для из-

делий в форме полого цилиндра, усеченного осесимметричного конуса и прямоугольного параллелепипеда иллюстрируют данные, представленные в таблице. Рассмотренные в примере изделия имеют следующие геометрические размеры:

- полый цилиндр: толщина стенки 0,12 м, высота 0,8 м, внутренний радиус 0,6 м;
- усеченный осесимметричный конус: толщина стенки 0,12 м, высота 0,8 м, внутренний радиус нижнего основания 0,6 м, внутренним радиус верхнего основания 0,4 м;
- прямоугольный параллелепипед: ширина -0.5 м, высота -0.5 м, длина -0.5м.

Для сравнения в таблице представлены и результаты работы графоаналитического способа нахождения оптимальных технологических параметров процесса карбидизации для данных изделий.

Таблица

Технологические параметры процесса карбидизации изделий различных геометрических форм, определенные с помощью графоаналитического и аналитического способов

Table. The process parameters of carbidization of products of various geometric shapes defined using graph-analytical and analytical method

| | Технологический параметр | | | | |
|---------------------------------|--|---|-----------|--|--|
| Геометрическая форма изделия | Макси- мальный градиент темпера- туры, град/м | Скорость нагрева, град/ч Способ Графоанали /Аналити | итический | | |
| Полый цилиндр | 732 | 66,4/66,2 | 30,9/30,4 | | |
| Параллелепипед | 744 | 66,4/65,1 | 65,1/65,9 | | |
| Усеченный конус | 777 | 70,0/69,7 | 29,0/29,1 | | |

выводы

Таким образом, очевидно, что оба способа дают сопоставимые результаты, однако, аналитический способ позволяет автоматизировать поиск технологических параметров и уйти от построения номограмм при каждом новом соотношении исходных характеристик изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Панов Ю.Т., Моняков А.Н., Барабанов Н.Н., Земскова В.Т. // Вопросы оборонной техники 2006. Вып. 3 (144)-4 (145).С. 26-29;
 - Panov Yu.T., Monyakov A.N., Barabanov N.N., Zemskova V.T. // Voprosy oboronnoiy tekhniki. 2006. N 3 (144)-4 (145). P. 26-29 (inRussian).
- Панов Ю.Т., Моняков А.Н., Барабанов Н.Н., Земскова В.Т. // Вопросы оборонной техники. 2006. Вып. 3 (144)-4 (145). С. 22-26.;
 - Panov Yu.T., Monyakov A.N., Barabanov N.N., Zemskova V.T. // Voprosy oboronnoiy tekhniki. 2006. N 3 (144)-4 (145). P. 22-26 (in Russian).

- 3. Барабанов Н.Н., Пузырева М.С., Ермолаева Е.В., Панов Ю.Т., Земскова В.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012.Т. 55 . Вып. 9. С. 82-85; Barabanov N.N., Puzyryova M.S., Ermolaeva E.V., Panov Yu.T., Zemskova V.T. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 9. P. 82-85 (in Russian).
 - Кафедра полимерных материалов

4. Дьяконов В.П. Matlab 6.5 SP1/7 + Simulink 5/6 в математике и моделировании. М.: СОЛОН-Пресс. 2005. 576 с.; **Dyakonov V.P.** Matlab 6.5 SP1/7 + Simulink 5/6 in mathematics and simulations. M.: SOLON-Press. 2005. 576 p. (in Russian).

УДК 678.84:614.841.41:66.097

О.Г. Хелевина

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЖИДКИХ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНДИОЛОВ МЕТИЛТРИАЦЕТОКСИСИЛАНОМ

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

Реакция отверждения жидких олигодиметилсилоксандиолов метилтриацетоксисиланом описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Первый порядок реакции наблюдается также по метилтриацетоксисилану при изменении концентрации последнего в композиции 1 - 6 мас. %. Рассчитаны эффективные константы скоростей вулканизации и величины энергий активации реакции при 25-55 °C. Высказаны соображения о механизме отверждения олигодиметилсилоксандиолов.

Ключевые слова: отверждение, олигодиметилсилоксандиолы, метилтриацетоксисилан

Композиции холодного отверждения, содержащие метилтриацетоксисилан, широко используются в промышленной практике [1 - 5]. Их применяют в строительстве для уплотнения крыш сложной конструкции, расширяющихся швов между кромками керамических декоративных плит, при изготовлении строительных панелей для витражей, в авиации, автотранспорте, электро- и радиотехнической промышленности и других отраслях. Композиции хранятся в закрытых тубах и отверждаются в присутствии влаги воздуха. Их выдавливают из тубы на герметизируемую поверхность слоем 2-3 мм, через 10 – 15 мин компаунд теряет текучесть; полное отверждение композиций при комнатной температуре завершается через 24 часа [6, 7].

Отверждение жидких олигодиметилсилоксандиолов метилтриацетоксисиланом осуществляется по схеме:

Однако, несмотря на большое практическое применение отвержденных метилтриацетоксисиланом олигодиметилсилоксандиолов, в литературе отсутствуют упорядоченные данные о кинетике отверждения, что не позволяет обоснованно выбирать количество метилтриацетоксисилана для отверждения олигодиметилсилоксандиолов с различной молекулярной массой.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики отверждения метилтриацетоксисиланом жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН с различной молекулярной массой и содержанием силанольных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве олигодиметилсилоксандиолов использованы каучуки СКТН марок А, Б, В и Г. Молекулярные массы составляют для каучука СКТН-А — 20000-40000, СКТН-Б — 40000-60000, СКТН-В — 60000-80000, СКТН-Г — 80000-100000 (ГОСТ 17316-71).

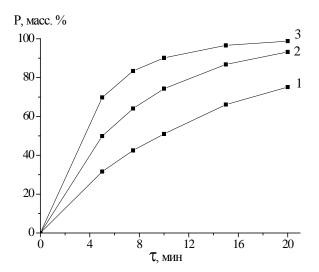


Рис. 1а. Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности отверждения силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 мас. % метилтриацетоксисилана, при температуре (°C): 1 – 25; 2 – 40; 3 – 55

Fig. 1a. Dependence of gel-fraction content on the time of siloxane rubber SKTN-A curing containing of 5 mas. % of methylacetoxysilane at temperatures: 1-25; 2-40; 3-55

Композиции готовили путем смешения олигодиметилсилоксандиола с метилтриацетоксисиланом до образования гомогенной массы. Степень отверждения определяли по содержанию гель-фракции в пленках следующим образом. Композиции наносили ножевой раклей на стекло, обработанное термофиксированными при 160 °C фторсодержащими водоотталкивающими препаратами Кратан (ТУ 2484-120-05800142) или Flurotex FO-53 (Италия), выдерживали при заданной температуре и фиксированном времени. Полученные пленки взвешивали, экстрагировали из них бензолом неотвержденную золь-фракцию в течение 12 часов при комнатной температуре, оставшуюся часть высушивали до постоянного веса при 100-120°C и определяли содержание гельфракции по отношению к взятой навеске.

Инфракрасные спектры поглощения композиций регистрировали на спектрофотометре $AVATAR^{TM}$ 360-FT-IR-E.S.P.

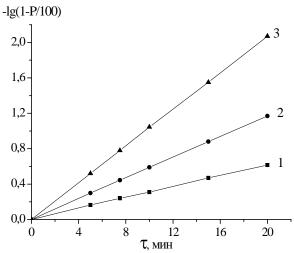


Рис. 1б. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых вулканизации силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 мас. % метилтриацетоксисилана, при температуре (°C): 1-25; 2-40; 3-55

Fig. 16. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxan rubber SKTN-A curing containing of 5 mas. % of methylacetoxysilane at temperatures (°C): 1-25; 2-40; 3-55

Кинетика отверждения метилтриацетоксисиланом жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН марок А, Б, В и Г изучена по содержанию гель-фракции в отвержденных силоксановых пленках. Установлено, что реакция отверждения при температурах 25 – 55 °C описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Интегрирование этого уравнения дает [8]:

$$-\lg(1-p/100) = \frac{k_{9\phi}}{2.303}\tau,$$
 (2)

где p — содержание гель-фракции в отверждаемых пленках, масс %; $k_{\rm э \phi}$ — эффективная константа скорости структурирования каучуков, ${\rm c}^{\text{-1}}$; ${\rm \tau}$ — продолжительность отверждения, ${\rm c}$.

На рис. 1а представлена зависимость содержания гель-фракции от продолжительности отверждения силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 3 мас. % метилтриацетоксисилана при температурах 25, 40 и 55°С. Обнаружено, что при 55°С и продолжительности отверждения 20 мин жидкий силоксановый каучук СКТН-А, содержащий 3 мас. % метилтриацетоксисилана, отверждается практически полностью. Из рис. 1б видно, что реакция отверждения каучука СКТН-А метилтриацетоксисиланом описывается кинетическим уравнением первого порядка, что характерно и для реакции отверждения метилтриацетоксисиланом жидких силоксановых каучуков других марок.

В таблице приведены эффективные константы скорости отверждения метилтриацетоксисиланом жидких силоксановых каучуков СКТН различных марок, рассчитанные по уравнению (2). Согласно табличным данным по скорости отверждения, каучуки располагаются в ряд:

 $CKTH-A > CKTH-B > CKTH-B > CKTH-\Gamma$ (3)

Снижение скоростей отверждения метилтриацетоксисиланом с увеличением молекулярной массы каучуков СКТН объясняется возрастанием вязкости каучуков и снижением в них содержания силанольных групп Si-OH, по которым происходит поликонденсация.

Величины энергий активации реакции отверждения метилтриацетоксисиланом жидких каучуков СКТН несколько возрастают с увеличением молекулярной массы каучука и по мере снижения содержания силанольных групп, по которым происходит поликонденсация жидких каучуков.

Из [1, 8-11] известно, что при низкотемпературном отверждении олигодиметилсилоксандиолов с использованием структурирующих агентов и оловоорганических катализаторов на первой стадии при смешении компонентов при комнатной температуре образуются промежуточные донорно-акцепторные комплексы:

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
Si & O & Si & OH \\
\hline
 & & & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & & \\
\hline
 & & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{$$

При смешении олигодиметилсилоксандиола с оловоорганическим катализатором в ИК спектре поглощения системы смещается положение характеристической полосы поглощения силанольной группы. Затем при отверждении донорно-акцепторный комплекс (4) подвергается перегруппировке с образованием отвержденного полисилоксана.

Таблица Эффективные константы скоростей и величины энергий активации отверждения силоксановых каучуков СКТН метилтриацетоксисиланом

Table. The effective rate constants and the activation energies of curing of siloxan rubbers SKTN by the methyltriacetoxysilane

| | methyth facetoxyshane | | | | | | | |
|----------------|-----------------------|---------------------------|--|-------|-------|-------|-------|----------|
| Марка силокса- | Температура | $k_{9\phi}\cdot 10^3$, o | $_{\rm 50}$ - 10^3 , ${\rm c}^{-1}$ при содержании метилтриацетоксисилана в каучуке СКТН, мас. % | | | | | |
| - | вулканизации, °С | | | , , | | | T - | кДж/моль |
| | -), - | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
| СКТН-А | 25 | 0,228 | 0,471 | 0,723 | 0,957 | 1,20 | 1,47 | |
| СКТН-А | 40 | 0,428 | 0,885 | 1,36 | 1,80 | 2,26 | 2,77 | 33 |
| СКТН-А | 55 | 0,760 | 1,57 | 2,41 | 3,20 | 4,01 | 4,91 | |
| | | | | | | | | |
| СКТН-Б | 25 | 0,201 | 0,405 | 0,612 | 0,819 | 1,03 | 1,20 | |
| СКТН-Б | 40 | 0,387 | 0,782 | 1,18 | 1,58 | 1,98 | 2,32 | 34 |
| СКТН-Б | 55 | 0,704 | 1,42 | 2,15 | 2,87 | 3,60 | 4,22 | |
| | | | | | | | | |
| СКТН-В | 25 | 0,169 | 0,344 | 0,519 | 0,702 | 0,880 | 1,02 | |
| СКТН-В | 40 | 0,332 | 0,676 | 1,02 | 1,38 | 1,73 | 2,01 | 35 |
| СКТН-В | 55 | 0,614 | 1,25 | 1,89 | 2,55 | 3,20 | 3,71 | |
| | | | | | | | | |
| СКТН-Г | 25 | 0,149 | 0,300 | 0,451 | 0,604 | 0,763 | 0,873 | |
| СКТН-Г | 40 | 0,229 | 0,601 | 0,904 | 1,21 | 1,53 | 1,75 | 36 |
| СКТН-Г | 55 | 0,563 | 1,13 | 1,70 | 2,27 | 2,87 | 3,30 | |

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

Note: gel fraction determination error is 5-7%

Исследование инфракрасных спектров поглощения композиций, образующихся при смешении олигодиметилсилоксандиолов с метилтриацетоксисиланом, показало, что характеристическая полоса поглощения силанольной группы также смещается (от 3690 до 3300 см⁻¹). Следовательно, и в этом случае высока возможность образования промежуточных донорно-акцепторных комплексов, перегруппировка которых является лимитирующей стадией реакции отверждения олигоди-

метилсилоксандиолов метилтриацетоксисиланом (схема 1). Это подтверждает первый порядок реакции по гель-фракции.

Эффективные константы скорости отверждения каучуков закономерно возрастают с увеличением концентрации метилтриацетоксисилана в композиции: для СКТН-А и СКТН-Б - от 1 до 6 мас. %, а для каучуков СКТН-В и СКТН –Г - от 1 до 5 мас. %; при этом наблюдается первый порядок реакции по метилтриацетоксисилану. При увели-

чении концентрации метилтриацетоксисилана в каучуках СКТН первый порядок реакции по указанному соединению не соблюдается, что, вероятно, связано со снижением содержания в силоксановой композиции силанольных групп (рис. 2).

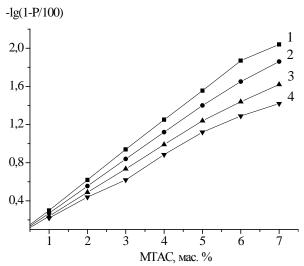


Рис. 2. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции отверждения каучука СКТН в зависимости от содержания в нем метилтриацетоксисилана (МТАС) при продолжительности вулканизации 15 мин и температуре 55°С: 1 — СКТН-А; 2 — СКТН-Б; 3 — СКТН-В; 4 — СКТН-Г

Fig. 2. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxane rubber SKTN curing on content of methylacetoxysilane at temperature of 55 °C and time of 15 min.: SKTN-A, SKTN-B, SKTN-B, SKTN-F

Таким образом, отверждение жидких олигодиметилсилоксандиолов осуществляется конденсацией метилтриацетоксисилана с концевыми силанольными группами силоксандиолов. Процесс протекает через стадию образования промежуточного донорно-акцепторного комплекса, перегруппировка которого с образованием полиси-

локсана является лимитирующей стадией реакции отверждения олигодиметилсилоксандиолов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.;

 Dolgov O.N., Voronkov M.G., Greenblat M.P. Silica
 - organic liquid rubbers and materials on its base. L.: Khimiya. 1975. 112 c. (in Russian).
- 2. **Cash C.G.** //Appl. Polimer Symposia. 1970. N 4. P. 47-50.
- 3. **Альтшуллер Е.А., Вайман Е.Д., Гольберг В.И.** // Жилищное строительство. 1970. № 10. С. 28-29; **Altshuller E.A., Vaiyman E.D., Golberg V.I.** // Zhilishnoe stroitelstvo. 1970. № 10. С. 28-29. (in Russian).
- 4. **Fabian R.J.** // Mat. Eng. 1971. V. 73. N 1. P. 20-25.
- Рябова М.С., Ковач Т.В. Патент России. 1996. № 2052475.
 Ryabova M.S., Kovach T.V. RF Patent . 1996. № 2052475 (in Russian)
- Schatz M., Svefild R. Intern. Sympos. Organosilic. Chem. Praha. 1965. P. 137-146.
- Шетц М. Силиконовые каучуки. Л.: Химия. 1975. С. 48-52;
 Schatz M. Silicone rubbers. L.: Khimiya. 1975. С. 48-52. (in
 - **Schatz M.** Silicone rubbers. L.: Khimiya. 1975. C. 48-52. (in Russian)
- 3. **Хелевина О.Г., Пухова Е.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 66-71; **Khelevina O.G., Pukhova E.I.** // Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 66-71. (in Russian).
- Нудельман З.Н. В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Материалы конференции.: Изд. АН СССР. 1961. Вып. 6. С. 210-213;
 Nudelman Z.N. In: Chemistry and practical application of silica-organic compounds. Materials of conference.: AN SSSR. 1961. N. 6. P. 210-213. (in Russian).
- 10. **Новиков А.С., Нудельман З.Н.** // Каучук и резина. 1960. №12. С. 3-7; **Novikov A.S., Nudelman Z.N.** // Kauchuk I Rezina. 1960. №12. С. 3-7. (in Russian).
- Hagy J., Borbely-Kuszman A. // Period.Polytechn. Chem. Eng. 1966. V.10. N 12. P. 365-370.

2013

УДК 677.46.494:536.46

В.И. Бесшапошникова

ОГНЕЗАЩИТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Московский государственный университет дизайна и технологии) e-mail: vibesvi@yandex.ru

Разработана технология огнезащитной модификации полиакрилонитрильных волокон фосфорсодержащими замедлителями горения под воздействием энергии лазерного излучения. Изучено влияние модификации на процессы пиролиза и горения, структуру и физико-механические и эксплуатационные свойства огнезащищенных полиакрилонитрильных волокон и текстильных материалов. Кислородный индекс возрастает до 27-29,5%.

Ключевые слова: технология, огнезащитная модификация, полиакрилонитрильное волокно, фосфор-содержащий замедлитель возгорания, лазерное излучение

ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрильное (ПАН) волокно обладает комплексом ценных свойств: высокой прочностью и эластичностью, упругостью и устойчивостью к истиранию, светостойкостью и малой теплопроводностью. Это придает изделиям из ПАН волокон хорошие теплозащитные свойства, и делает привлекательным их применение в производстве не только текстиля для одежды, но и обивочных, отделочных и других материалов технического назначения. Существенным недостатком ПАН волокон, сдерживающим их широкое применение, является горючесть (легкая воспламеняемость - кислородный индекс волокна 18-19%, высокая скорость распространения пламени, температура воспламенения 250°С). Высокая горючесть волокна обусловлена тем, что уже при низких температурах выделяются легко летучие нитрильные соединения (акрилонитрил, ацетонитрил и др.), которые, взаимодействуя с воздухом, образуют горючую газовую смесь. Поэтому для снижения горючести ПАН волокон необходимо предотвратить деполимеризацию, приводящую к образованию нитрилов, и создать условия для реакции циклизации. Это можно достичь, используя фосфорсодержащие замедлители горения. Поэтому в работе в качестве замедлителей горения (ЗГ) использовали ряд фосфорсодержащих веществ: фосдиол (ФД), диметилметилфосфонат (ДММР), метилфосфонамид (Т-2), отличающихся строением и содержанием фосфора и азота.

Известно [1, 2], что полимеры селективно поглощают энергию лазерного СО2 излучения (ЛИ) молекулами, частота колебания связей которых совпадает с частотой ЛИ, то есть при получении эффекта резонанса. Учитывая, что лазерному СО2 излучению соответствуют частоты в области 900-1100 см⁻¹, то наибольшее поглощение излучения и возбуждение получат связи C-O-, C=O и N-Н, присутствующие в структуре ПАН волокна и замедлителей горения. При многократном поглощении фотонов одной частоты молекула получает энергию, сравнимую с энергией электронного возбуждения. Это приводит к снижению энергетического барьера и уменьшению энергии активации, увеличению расстояния между колеблющимися молекулами и повышению реакционной способности волокнообразующего полимера и медлителей горения. Когда поглощенная энергия достигает энергии диссоциации связи Е1, то происходит ее распад с образованием радикалов, которые способны образовывать химические связи с замедлителем горения. Поглощенная текстильным материалом энергия распределяется в структуре неравномерно. Основная часть энергии поглощается связью, совпадающей с частотой ЛИ, вплоть до ее диссоциации на радикалы. Остальная часть поглощенной лучистой энергии превращается в тепловую и вызывает деформационные колебания связей всей молекулы, облегчая подвижность структурных элементов и диффузию ЗГ в надмолекулярную структуру волокон. Такое влияние лазерного излучения на волокнообразующий полимер и диффузионные процессы обеспечит проникновение ЗГ в объем ПАН волокна, и повысит его содержание и огнестойкость текстильных материалов. Поэтому использование ЛИ в огнезащитной модификации ПАН волокон и текстильных полотен имеет научное и практическое значение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модификацию ПАН волокон осуществляли тремя способами:

первый способ — плюсование, когда готовое (кондиционное) волокно или ткани обрабатывали раствором замедлителей горения разной концентрации при температуре 60-80°C с последующим отжимом и сушкой;

второй способ – инклюдации, при котором модификации подвергали свежесформованное (гель) волокно, которое обладает развитой пористой внутренней структурой и хорошей сорбционной способностью. В процессе сушки поры волокна закрываются и прочно удерживают ЗГ в структуре [3-5];

третий способ — модификация под воздействием энергии лазерного CO_2 излучения (ЛИ), которая отличается от 1 и 2 методов тем, что пропитанное раствором 3Γ волокно обрабатывается потоком энергии лазерного CO_2 излучения, с последующим отжимом избытка модифицирующего раствора.

Структуру волокон исследовали методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре «Дрон-3» (излучение Cu- k_{α} , λ =1,5405 Å). Взаимодействие ЗГ с волокном изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе «Specord-75JR» с приставкой «МJR-4». Поведение

волокон при воздействии повышенных температур определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «Дериватограф Q-1500» системы Паулик – Паулик – Эрдей в среде воздуха. Исследование структуры волокон и кокса проводили на электронном растровом микроскопе YSM-5300 LV фирмы JEOL (Япония). Элементный состав изучали с помощью аналитической приставки Link OXFORD (Англия). Состав продуктов пиролиза изучали методом ступенчатой пиролитической газовой хроматографии (СПГХ) с колонками с полисорбом ТЭПА. Показатели горючести определяли по ГОСТ 12.1.044-89, прочностные свойства волокон - ГОСТ 6611.2-73 на приборе РТ-3-1, «Fafegraph» и ткани на РТ-250M, воздухопроницаемость - ГОСТ 12088-77, гигроскопичность - ГОСТ 3816-81, истирание по плоскости – ГОСТ 18976-73.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали (табл. 1), что модификация ПАН волокна способом плюсования неэффективна (образцы 3, 6, 9). Модифицированные волокна характеризуются низким значением кислородного индекса, не более 25%, что меньше нормативного минимума 27%, и это не позволяет отнести материалы к трудновоспламеняемым. После стирки кислородный индекс приближается к показателям неогнезащищенного волокна, что свидетельствует о поверхностной модификации волокон по этому способу.

Модификация способом инклюдации (образцы 4, 7, 10) более эффективна, так как 3Γ адсорбируется всем объемом волокна и после сушки надежно в нем фиксируется. Кислородный индекс

Таблица 1

Свойства модифицированных ПАН волокон *Table 1*. The characteristic of modified PAN fibers

| | Соловического ЭГ в ПАЦ во | | | D | ε _{ο,} % | КИ, % об. | |
|-----------|---------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------|--------|
| № образца | Содержание ЗГ в ПАН во- | Способ огнезащиты | C _K , % | P ₀ , | | До | После |
| | JORHE, 70 Mace | | сН/текс | | | стирки | стирки |
| 1 | 0 ПАН | исходное | 39,9 | 27,4 | 35 | 19 | 19 |
| 2 | 0 ПАН | исходное+ЛИ | 48,7 | 31,8 | 34 | 19 | 19 |
| 3 | 10 ФД | 1-плюсование | 41,8 | 32,0 | 44 | 21,5 | 19,5 |
| 4 | 17 ФД | 2-инклюдация | 40,7 | 31,0 | 43 | 24 | 23 |
| 5 | 27 ФД | 3 -энергия ЛИ | 43,7 | 32,8 | 42 | 28 | 27,5 |
| 6 | 13 T-2 | 1-плюсование | 35,1 | 24,0 | 49 | 25 | 22 |
| 7 | 22 T-2 | 2-инклюдация | 34,7 | 21,0 | 50 | 28 | 27 |
| 8 | 28 T-2 | 3 -энергия ЛИ | 47,7 | 31,1 | 46 | 29,5 | 29 |
| 9 | 2 ДММР | 1-плюсование | 38,8 | 26,5 | 34 | 21 | 19,5 |
| 10 | 3 ДММР | 2-инклюдация | 38,3 | 26,1 | 34 | 22 | 21,5 |
| 11 | 6 ДММР | 3 -энергия ЛИ | 43,8 | 31,2 | 35 | 27,5 | 27 |

Примечание: P_o – относительная разрывная нагрузка, ϵ_o - относительное разрывное удлинение, C_κ - степень кристалличности, КИ - кислородный индекс. Коэффициент вариации по прочности не превышает 4,8%, удлинению – 6,2%

Note: P_0 – relative breaking load; ε_0 – relative breaking lengthening, C_κ – crystallinity degree, KII- oxygen index. Variation coefficient on strength is not exceed 4.8%, on lengthening – 6.2%

образца 7 возрастает на 9%, после стирок остается высоким 27% об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудновоспламеняемых. Все остальные исследуемые фосфорсодержащие замедлители горения неэффективны для снижения горючести ПАН волокна данным способом.

Прочность и удлинение волокон, огнезащищенных способом плюсования и инклюдации, снижается на 3-23%, за исключением фосдиола, который является для многих полимеров пластификатором, повышающим эластичность волокон.

При модификации по 3-му способу под воздействием энергии лазерного CO₂ излучения (образцы 5, 8, 11) отмечено, что из ванн растворов одинаковой концентрации замедлителей горения, под воздействием ЛИ образцы 5 и 8 сорбируют больше на 40-60%, а образец 11 в 2-3 раза сильнее, по сравнению с другими способами огнезащиты (табл. 1).

Кислородный индекс возрастает до 27,5-29,5% и незначительно на 0,5% снижается после 5 стирок. Прочность волокон образцов 5, 8, 11 возрастает на 8-16%, по сравнению с исходным волокном. Возрастание прочности при модификации под воздействием лазерного излучения обусловлено повышением упорядоченности структуры полимера волокна, о чем свидетельствует возрастание на 3-7% степени кристалличности волокнообразующих полимеров (данные PCA).

Установлено, что ткань, модифицированная до процесса крашения и нанесения аппретов, на 10-15% содержит больше замедлителя горения, чем ткань прошедшая все стадии отделки. Это обусловлено тем, что замедлители горения, красители и аппреты вступают во взаимодействие с одними и теми же реакционно-способными группами волокнообразующего полимера и стремятся занять весь свободный объем структуры волокна. Крутка нитей не оказывает существенного влияния на сорбционную способность ПАН волокна, она в большей степени зависит от концентрации модифицирующего раствора и продолжительности воздействия потока лазерного излучения.

С помощью ИК спектроскопии исследовали взаимодействие замедлителей горения с полимером ПАН волокна, и влияние лазерного излучения на этот процесс (рис. 1). В ИК спектрах образца модифицированного ДММР по 3 способу с ЛИ (рис. 1, кр. 7) полоса 3422 см⁻¹ смещается в область больших волновых чисел на 17 см⁻¹, увеличивается интенсивность полосы 1736 см⁻¹.

Полоса 1660 см⁻¹, характерная колебаниям группы СОО-, значительно уменьшается и смещается в область меньших волновых чисел на 32 см⁻¹. Появляется полоса 1574 см⁻¹, отсутствующая в

спектрах исходных образцов. Увеличивается интенсивность полос: 1452 см⁻¹, 798 и 720 см⁻¹, характерных для ДММР. Полоса 1383 см⁻¹ становится более выраженной и смещается на 17 см-1 в область меньших волновых чисел. Увеличивается площадь полосы 1088 см⁻¹, по-видимому, за счет наложения спектров колебания связей группы Р=О ДММР. Такие изменения в ИК спектрах модифицированных образцов свидетельствуют о взаимодействии ДММР с ПАН волокном. Полосы характерные для ЗГ, при модификации с ЛИ имеют большую площадь, что свидетельствует о большем содержании ЗГ, по сравнению с образцом, модифицированным по 2 способу инклюдацией, то есть лазерное излучение оказывает активизирующее влияние на процесс модификации.

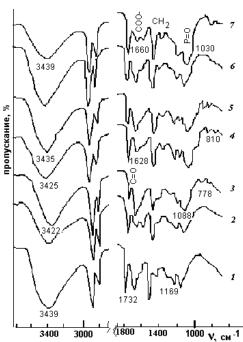


Рис. 1. Данные ИКС ПАН волокон, содержащих замедлители горения: 1 – 28 Т-2 (3 способ ЛИ); 2 – 22 Т-2 (2 способ); 3 –ПАН волокно исходное; 4 –17 ФД (2 способ); 5 –27 ФД (3 способ ЛИ); 6 – 3 ДММР (2 способ); 7 – 9 ДММР (3 способ ЛИ) Fig. 1. IR data of PAN fibers containing fire retardants: 1 - 28 Т-2 (3 method LR); 2 - 22 Т-2 (2 method); 3 – initial PAN fiber; 4 – 17 phosphor diol (PD) (2 method); 5 -27 PD (3 method LR); 6 - 3 dimethylmethylphosphonate (DMMF) (2 method); 7 - 9 DMMF (3 method LR)

В ИК спектрах ПАН волокна, модифицированного ФД под воздействием ЛИ, увеличивается площадь полосы $3425~{\rm cm}^{-1}$ и максимум смещается в область больших волновых чисел на $10-15~{\rm cm}^{-1}$. Изменяется полоса $1628~{\rm cm}^{-1}$ и исчезают полосы $1576~{\rm u}~1545~{\rm cm}^{-1}$. Выявленные изменения в спектрах обусловлены взаимодействием ФД с полиакрилонитрилом.

Изменяется интенсивность и расположение полос в ИК спектрах проб модифицирован-

ных Т-2 под воздействием ЛИ. Интенсивность полос 1400, 1168, 1091 см $^{-1}$ более выражена при модификации под воздействием ЛИ.

По данным оптической и электронной микроскопии (рис. 2), при модификации ПАН волокон 10% раствором 3Г под воздействием ЛИ, замедлители горения распределяются в виде мелкодисперсных частиц размером от 0,5 до 8 нм. В то время как при модификации инклюдацией и плюсованием замедлители горения располагаются на поверхности волокна в виде более крупных частиц размером 0,02-0,3 мм и агрегированных образований молекул 3Г.

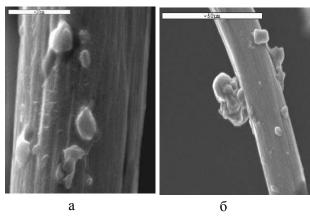


Рис. 2. Данные растровой электронной микроскопии распределения замедлителей горения на поверхности ПАН волокон модифицированных Т-2: а) 3 способом с ЛИ (увеличение 5000); б) – 2 способом - инклюдацией (увеличение 1000) Fig. 2. Data of scanning electron microscopy of distribution of fire retardants on the surface of the PAN fibers modified by T-2: a) by 3 method with LR (magnification is 5000); б) – by 2 method - uncludation (magnification is 1000)

Такое распределение ЗГ в волокне при модификации под воздействием ЛИ обусловлено большей вероятностью взаимодействия радикалов замедлителя горения с волокном, чем друг с другом, о чем свидетельствуют данные выполненных квантовохимических расчетов протекания процессов под воздействием лазерного излучения, согласно которым энергия взаимодействия молекул ЗГ друг с другом значительно больше (для Т-2 составляет 128 ккал/моль, ДММР - 132 ккал/моль и ФД - 107 ккал/моль), чем с волокном (Т-2 и ДММР с волокном - 58 ккал/моль, ФД -55 ккал/моль).

При модификации инклюдацией и плюсованием молекулы ЗГ агрегируют с образованием крупных частиц, которые, располагаясь между макромолекулами, приводят к разупорядочению структуры и уменьшению прочности волокон и текстильных материалов.

Таким образом, модификацию ПАН волокон эффективнее проводить в гель (ПАН $_{\rm F}$) состоянии, в этом случае волокно больше удерживает замедлителя горения в структуре. Под воздействием лазерного излучения замедлители горения интенсивнее сорбируются поверхностью волокна и легче проникают в его объем, что и приводит к возрастанию его привеса 3Γ в материале.

По данным ТГА, не зависимо от способа модификации, при термическом воздействии фосфорсодержащие ЗГ инициируют циклизацию волокнообразующего полимера, она начинается на $20\text{--}30^\circ$ раньше, чем у исходного полимера (табл. 2). При этом увеличивается выход карбонизованного остатка, то есть уменьшаются потери массы при температуре 500° С и выше. Снижается энергия активации (E_a) процесса.

Таблица 2

Данные ТГА модифицированных волокон Table 2. TGA data of modified fibers

| № об- | COCTAB OODASHA. $ \mathcal{L}_{\alpha}$, $ \mathcal{L}_{\gamma}$ | | Потери | Потери массы, %, при температуре, °C | | | | | |
|--------|---|----------|------------------------------|--------------------------------------|-----|------|-----|-----|------|
| раз-ца | % масс | кДж/моль | $\frac{T_H - T_K}{T_{MAKC}}$ | массы, %, при T_{κ} | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| 12 | 100 ПАН | 240 | <u>260-290</u> 270 | 15,5 | 16 | 22 | 39 | 57 | 82 |
| 13 | 78 ПАНг + 22 ФД | 171 | 220-295 285 | 14 | 18 | 25 | 35 | 49 | 56 |
| 14 | 74 ПАНг + 26 Т-2 | 193 | 218-270 250 | 9 | 19 | 29 | 35 | 46 | 61 |
| 15 | 97 ПАНг +3 ДММР | 189 | 210-253 240 | 22 | 26 | 33,5 | 42 | 65 | 84,5 |
| 16 | 66 ПАНг +34 Т-2, ЛИ | 158 | 218-268 250 | 15 | 20 | 27 | 34 | 46 | 61 |
| 17 | 94 ПАНг +6 ДММР, ЛИ | 164 | 200-263 240 | 19 | 21 | 28 | 36 | 54 | 76 |
| 18 | 73 ПАНг +27ФД, ЛИ | 142 | 220-300 250 | 12 | 19 | 27 | 38 | 56 | 73 |

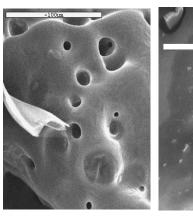
По данным СПГХ (табл. 3) уменьшается выход летучих горючих веществ, в том числе СО и HCN и увеличивается образование негорючих продуктов разложения H_2O и CO_2 , особенно при модификации с ЛИ.

Tаблица 3 Состав газов пиролиза модифицированных ПАН волокон

Table 3. The Composition of pyrolysis gases of modified PAN fibers

| 1111, 110,010 | | | | | | |
|---------------------------|--------|-----|--------|-----|---------------------|--|
| Соотор образио | H_2O | CO | CO_2 | Н | CN | |
| Состав образца, % масс | ΔS, | ΔS, | ΔS, | ΔS, | T _H , °C | |
| 70 Macc | МΓ | МΓ | МΓ | МΓ | 1 н, С | |
| ПАН исходный | 392 | 64 | 688 | 507 | 270 | |
| 17 ФД (инклюдация) | 431 | 69 | 670 | 323 | 234 | |
| 22 Т-2 (инклюдация) | 473 | 61 | 681 | 302 | 249 | |
| 3 ДММР (инклюдация) | 421 | 63 | 680 | 309 | 231 | |
| 28 Т-2 (с ЛИ) | 518 | 60 | 922 | 290 | 259 | |
| 6 ДММР (с ЛИ) | 490 | 61 | 1144 | 306 | 267 | |
| 27ФД (с ЛИ) | 485 | 62 | 1167 | 313 | 262 | |

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3) после сгорания огнезащищенных ПАН волокон образуется карбонизованный остаток плотной структуры. Такая структура кокса является барьером диффузии продуктов разложения полимера в зону пламени и окислителя (кислорода воздуха) в зону разложения полимера, что способствует подавлению процесса горения текстильных материалов. По данным элементного анализа (приставка Link) поверхность кокса содержит фосфор.



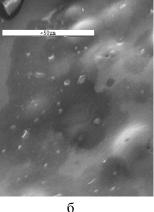


Рис. 3. Поверхность кокса после сгорания ПАН волокна: a) – исходного; б) –огнезащищенного ФД с ЛИ Fig. 3. The surface of coke after combustion of PAN fiber: a) - initial; б) - fire-resistant by PD with LR

Разработанный способ модификации под воздействием энергии лазерного излучения [6, 7] и технологическая установка позволили получить огнезащищенные материалы для одежды с высокими эксплуатационными свойствами. Кислородный индекс тканей из смеси волокон составляет 29,5-42%, в зависимости от волокнистого состава. Прочность тканей при разрыве возрастает на 8,5-21%, устойчивость к истиранию на 5-12% без ухудшения гигроскопичности и воздухопроницаемости. Метод позволяет проводить огнезащитную модификацию из низкоконцентрированных растворов замедлителей горения.

Таким образом, установлена высокая эффективность огнезащитной модификации ПАН волокон фосфорсодержащими замедлителями горения под воздействием энергии лазерного CO_2 излучения. Лазерное излучение активизирует процессы сорбции и взаимодействия замедлителей горения с ПАН волокном и способствует формированию структуры, обладающей высокими физико-механическими свойствами и пониженной горючестью.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Летохов В. С.** // Успехи физических наук. 1978. Т. 125. Вып. 1. С. 57-96;
 - **Letokhov V.S.** // Uspekhi phyzicheskikh nauk. 1978. V. 125. N 1. P. 57-96 (in Russian).
- Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. // Механика композиционных материалов. 1992. № 6. С. 723-734;
 Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N. // Mechanics of composites material. 1992. № 6. Р. 723-734 (in Russian).
- Геллер А.А., Геллер А.Н. // Химические волокна. 1990.
 № 3. С. 8-11;
 Geller A.A., Geller A.N. // Fibre Chemistry. 1990. N 3.
 Р. 8-11
- 4. **Бесшапошникова В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 67-70; **Besshaposhnikova V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 67-70 (in Russian).
- 5. **Павлов Н.Н., Баранцев В.М., Дегтярев С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 73-76;
 - **Pavlov N.N., Barantsev V.M., Degtyarev S.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 73-76 (in Russian).
- Бесшапошникова В.И., Куликова Т.В. Патент РФ. № 2275449. 2005;
 Besshaposhnikova V.I., Kulikova T.V. RF Patent N 2275449. 2005 (in Russian).
- 7. **Бесшапошникова В.И., Куликова Т.В.** Патент РФ. № 2281992. 2005;
 - **Besshaposhnikova V.I., Kulikova T.V** RF Patent N 2281992. 2005 (in Russian).

Осипов Н.Н.*, Клюев М.В.*, Разумов А.А.*, Наумов А.Г.*, Скворцов К.В**, Хорьков К.С. ** ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(*Ивановский государственный университет, **Владимирский государственный университет) e-mail: nicolay-00@yandex.ru

Проведена модификация углеродных нанотрубок различными функциональными группами. Полученные материалы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа и использованы в качестве присадок к СОТС при сверлении. Показано, что применение в качестве присадки модифицированных додециламином углеродных нанотрубок приводит к уменьшению крутящего момента сверла на 35-40 %.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, химическая модификация

Развитие и удешевление производства углеродных наноматериалов (УНМ), позволяет расширить область их применения. Новые возможности использования УНМ открываются при модификации их поверхности разнообразными функциональными группами [1,2]. Например, модифицированные УНМ способны закреплять на своей поверхности переходные металлы и полученные таким образом материалы могут являться катализаторами реакций органического синтеза [3-6]. В настоящей работе изучена химическая модификация углеродных нанотрубок (УНТ).

УНТ получены пиролизом пропан-бутановой смеси на медно-никелевом катализаторе, при температуре 600°С. По данным электронной микроскопии размеры УНТ в диаметре 20 – 40 нм, а в длину около 100 нм (рис. 1).

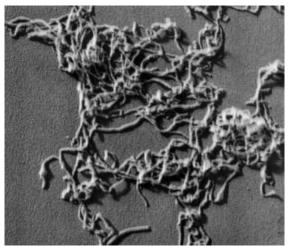


Рис. 1. УНТ на угольной подложке (увеличено в \times 70 000) Fig. 1. CNTs on the carbon substrate (magnification \times 70 000)

Площадь удельной поверхности материала составляет 232 м 2 /г, насыпная плотность в сухом виде 0,03 г/см 3 , а содержание УНТ в нем — около 90%.

Карбоксилирование УНТ осуществляли обработкой исходного материала концентрированной серной кислотой при 70°C и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Полученный материал был исследован комплексом физико-химических методов (ИК- и КР-спектроскопия, РФЭС, рентгеноструктурный анализ). При этом использовали инфракрасный Фурье-спектрометр «Perkin-Elmer Spectrum 100, Perkin-Elmer (CIIIA, 2006 Γ.)», атомно-силовой микроскоп (АСМ) с конфокальной КР/флуоресцентной микроскопией и спектроскопией «НаноЛаборатория ИНТЕГРА Спектра», а также рентгеновский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE (BrukerAXS, Germany) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом, при параметрах: мощность 1,6 кВт, геометрия Брэгг-Брентанно, углы сканирования 20 ~15 – 90°. шаг 0,02, экспозиция 0,3 с на точку, база PDF-2/Release 2011. Анализ поверхности образцов с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен на приборе LAS-3000 ("Riber"), оснащенном полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK_α, 1486,6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составил $5x10^{-9}$ торр. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода С 1s с энергией связи (E_{cr}) 285 эВ.

В ИК спектрах функционализированных УНВ появляется сигнал в области 1713 см⁻¹, подтверждающий наличие карбоксильных групп [7, 8], при этом в исходном образце (до функционализации) этого пика нет.

В КР-спектрах УНТ, модифицированных алкильной, гидроксильной, карбоксильной и азогруппами наблюдается увеличение интенсивности D и G мод в области 1362 см⁻¹ и 1584 см⁻¹, что свидетельствует о нарушении гексагональной симметрии графена вызванной появлением ковалентной связи на боковой стенке нанотрубок [7,8]. В КР-спектрах УНТ модифицированных этилендиамином, наблюдается уменьшение интенсивности D и G мод в области 1362 см⁻¹ и 1584 см⁻¹, что, вероятнее всего, связано с упорядочиванием гексагональной симметрии графеновых слоев УНТ после модификации этилендиамином.

Методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что модификация различными функциональными группами УНТ приводит к изменению интенсивности пиков углерода (26,15°), что свидетельствует об изменении хиральной симметрии и диаметра образцов модифицированных УНТ, связанных с пришивкой различных функциональных групп.

В РФЭС-спектрах С 1s имеется пик в области 285 эВ, свидетельствующий что углерод находится в sp²-гибридизации, типичной для плоских сеток графита, графена и нанотрубок [9], а также сигнал в области 288 эВ, свидетельствующий о наличии карбоксильной группы на поверхности УНТ. На это же указывают пики линии О 1s в области 532 и 534 эВ. Таким образом, подтвержден факт образования карбоксильных групп на поверхности УНТ.

Хлорангидридную группу получали путем обработки карбоксилированных УНТ хлористым тионилом при 70°С и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После чего УНТ отфильтровывали и сушили на воздухе до воздушно сухого состояния.

Модификацию УНТ этилендиамином, производили путем обработки УНТ, содержащих хлорангидридную группу этилендиамином при 70°С и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

Введение в УНТ азогрупп осуществляли путем обработки УНТ, содержащих хлорангидридную группу раствором 4-аминоазобензола в толуоле при 70°С и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно этанолом, водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. На дифрактограмме обработанных УНТ (рис. 2) в области от 0 до 25° видны четкие пики 4-аминоазобензола отсутствующие в дифрактограмме исходного образца. Согласно рент-

геновской дифрактометрии в образце модифицированных УНТ содержится 10% азобензола.

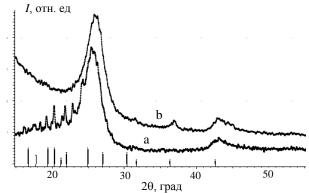


Рис. 2. Дифрактограмма УНТ модифицированных азобензолом (а) в сравнении с дифрактограммой исходного образца (b) Fig. 2. Diffractogram of CNT-modified with azobenzene (a) in comparison with the diffractogram of the initial sample (b)

Введение в УНТ достаточно длинных алкильных групп проводили путем обработки УНТ, содержащих хлорангидридную группу, раствором додециламина в додекане при 70°С и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно этанолом, водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

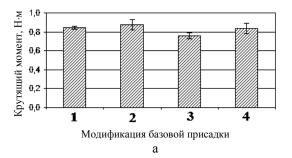
Для получения на поверхности УНТ гидроксильных групп использовали механохимический метод. Навески УНТ и щелочи (КОН) в соотношении 1:1 помещали в шаровую мельницу и перемалывали в течение часа. После чего УНТ извлекали из мельницы, промывали водой и сущили до воздушно-сухого состояния.

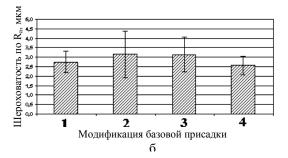
Согласно данным термического анализа, окисление модифицированных образцов начинается при 550°С и заканчивается при 650°С. Это на 100°С выше чем окисление немодифицированных УНТ, которое начинается при 450°С и заканчивается при 650°С, что подтверждает литературные данные [1].

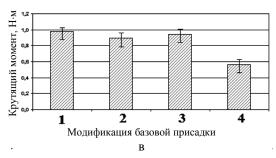
Модифицированные УНТ в настоящее время исследуются в качестве носителей для катализаторов тонкого органического синтеза [10-12], в качестве присадок к смазочно-охлаждающим технологическим средам, а также в качестве полупроводников.

В трибологическом эксперименте использовались две методики диспергирования присадок в базовой СОЖ (индустриальное масло И-40A, ГОСТ 20799-88 68): гидродинамическая кавитация (механическое разбиение) и акустическая кавитация (ультразвуковое разбиение).

Оценка эффективности полученной СОЖ, проводилась на операции сверления на стенде,







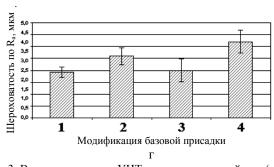


Рис.З. Влияние присадок УНТ на смазочные свойства (а и в) и качество обработанной поверхности (б и г) СОТС на базе смазочной композиции И-40А. (Механический способ диспергирования присадки а и б, где 1 — базовый СОТС, 2 — СОТС с присадкой УНТ/4-аминоазобензол, 3 — СОТС с присадкой УНТ/додециламин, 4 — СОТС с присадкой карбоксилированных УНТ. Ультразвуковой способ диспергирования присадки в и г, где 1 —базовый СОТС, 2 —СОТС с присадкой УНТ, 3 — СОТС с присадкой УНТ/СІ, 4 — СОТС с присадкой УНТ/додециламин)

Fig. 3. Effect of additives on the lubricating properties (a and β) and the quality of the treated surface (6 and Γ) of COTS-based lubricant composition of I-40A. (The mechanical method of dispersing additives a and 6, where 1 is the base coolants, 2 - is doped with SOTS UNT/4-aminoazobenzol, 3 - SOTS is doped with CNTs / dodecylamine, 4 - SOTS is doped with carboxylated CNTs. Ultrasonic method of dispersing additives β and Γ, where 1 is the base coolants, 2 - SOTS is doped with carbon nanotubes, 3 - SOTS is doped with CNTs / Cl, 4 - SOTS is doped with CNTs / dodecylamine)

описанном в [13]. Данная операция обработки в машиностроении является самой распространенной после точения. Кроме того, эффективность СОТС при сверлении, по сравнению с точением, заметно повышается. Режим резания: инструментальный материал — Р6М5, диаметр сверла 6,7 мм, частота вращения — 1040 об/мин (21,9 м/мин), осевая нагрузка F=270 Н. Образец обрабатываемого материала — диски из стали Ст45, то лициной 10 мм. В качестве интегральной характеристики смазочной способности СОТС использовали крутящий момент. Подача СОЖ осуществлялась капельным методом с расходом 2 мл/мин.

Качество обработанной поверхности оценивалось ее шероховатостью, которую измеряли на профилографе-профилометре «Абрис ПМ-7» с радиусом закруглении иглы 5 мкм на базовой длине интегрирования — 0.8 мм. Оценочным параметром шероховатости служило среднеарифметическое отклонение профиля (R_a).

Для механического способа диспергирования полученные в ходе эксперимента результаты (рис. 3а) не показывают значительного изменения крутящего момента. Помимо этого, существенный разброс по значениям R_a шероховатости поверхности (рис. 3б) дает возможность судить об образовании агломератов наночастиц, которые в процессе резания, по-видимому, оказывают абразивное действие.

В случае ультразвукового разбиения модифицированных УНТ в базовой СОТС следует отметить общую тенденцию к уменьшению крутящего момента в присутствии присадок. Наиболее существенное уменьшение крутящего момента дала СОТС с модифицированными додециламином УНТ (уменьшение крутящего момента на 35-40 %, рис. 3 в), однако, эта же присадка приводит к ухудшению шероховатости поверхности на 30-35% (рис. 3 г).

Авторы выражают благодарность Ваганову В.Е. – директору научно-образовательного и инновационного центра «Нанотехнологии и наноматериалы», Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ) за предоставление образцов углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

- Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в ЖТФ. 2010.
 Т. 36. Вып. 19. С. 174-178;
 - **Glebova N.V., Nechitaiylo A.A.** // Pis'ma v ZhTF. 2010. T. 36. N. 19. C. 174-178 (in Russian).
- Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945-971;
 - **Eletskiy A.V.** // Uspekhi Phyzicheskikh Nauk. 1997. T. 167. N 9. P. 945-971 (in Russian).

- Магдалинова Н.А, Клюев М.В., Волкова Т.Г. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т. 10. № 78. С. 89-93:
 - **Magdalinova N.A., Klyuev M.V., Volkova T.G.** // Alternativnaya energetika i ekologiya. 2009. V. 10. N 78. P. 89-93 (in Russian).
- 4. Украинцев В.Б., Хохряков К.А. // Журн. Рос. хим. обва им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. 50. № 4. С. 154-156; Ukraintsev V.B., Khokhryakov K.A. // Zhurn. Ross. Khim. Obshestva im. D. Mendeleev. 2006. Т. 50. N 4. P. 154-156 (in Russian).
- 5. **Hongkun He, Chao Gao.** // Journal of Nanomaterials Volume 2011. Article ID 193510. 10 p.
- 6. Steven Crossley, Jimmy Faria, Min Shen, Daniel E. Resasco // Science. 2010. V. 327. P. 68-72.
- Damian C.-M., Pandalene A.M., Iovu H. // U.P.B. Sci. Bull. Series B. 2010. V. 72. N 3. P.163-174.
- Prasomsri T., Shi D., Resasco D.E. // Chem. Phys. Letters. 2010. V. 497. P. 103–107.
- Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D. // Carbon. 2005. V. 43. P. 153–161.
- Осипов Н.Н., Магдалинова Н.А., Чесноков В.В., Чичкань А.С., Клюев М.В. // Вестник ИГУ. Серия Естественные, общественные науки. 2011. Вып. 2. С. 61-63;

- Osipov N.N., Magdalinova N.A. Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Klyuev M.V. // Vestnik Ivanovo State University. Ser. Estesstvennye, obshchestvennye nauki.. 2011. V. 2. P. 61-63 (in Russian).
- Osipov N.N., Klyuev M.V. // IV Nanotechnology International Forum (Rusnanotech 2011). Journal of Physics: Conference Series 345 (2012) 012027 http://dx.doi.org/ 10.1088/1742-6596/345/1/012027.
- Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 98-101;
 - Volkova T.G., Magdalinova N.A., Klyuev M.V // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 98-101 (inRussian).
- 13. **Маршалов М.С.** Улучшение технологических свойств СОТС для сверления конструкционных сталей за счет присадок мезогенных соединений холестерола. Дис. ... к.т.н. Иваново. ИГУ. 2011. С. 70-96;
 - Marshalov M.S. Improvement of technological properties of metalworking fluids for drilling structural steels due to additives of cholesterol mesogenic compounds. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo. ISU. 2011. P. 70-96 (in Russian).

УДК 532.529

П.В. Мишта, Г.И. Лепехин, А.П. Семерня, Е.А. Беднарская

ИСПАРЕНИЕ ТОНКОЙ ТОПЛИВНОЙ ПЛЕНКИ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ТЕПЛООТВОДА СО СТОРОНЫ ГАЗА

(Волгоградский государственный технический университет) e-mail: mapt@vstu.ru

Получена зависимость для определения температуры поверхности топливной пленки со стороны воздушного потока для расчета процесса испарения, осуществляющегося в тепловых явлениях современных дизелей.

Ключевые слова: топливная пленка, испарение, массообмен, пленочный аппарат

Для исследования процесса испарения тонких топливных пленочных жидкостей и определение коэффициента массообмена необходимо знание достаточно точных значений темпа испарения жидкости в зависимости от температуры поверхности испаряющейся жидкости, температуры воздушного потока и его скорости, а также теплофизических свойств жидкости.

В пленочных аппаратах при высоких скоростях движения воздушного потока режим раздельного движения фаз [1-5] может проходить в режиме брызгоуноса.

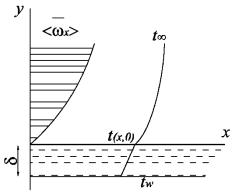
Расчеты процесса брызгоуноса по данным [3] показали, что при создании на поверхности

испарительной камеры тонких углеводородных пленок жидкостей толщиной $= (10\div 20)\cdot 10^{-6}$ м можно проводить исследования процесса испарения при скоростях воздушного потока до 100 м/с без появления процесса брызгоуноса.

Распределение температуры в тонком слое жидкости при ее испарении получены в работе [4] для капиллярно-пористого тела и при решении задачи определения температуры поверхности топливной пленки можно решить подобную задачу при определенных физических условиях.

Для упрощения поставленной задачи принято, что скорость движения топливной пленки равна нулю, что ведет за собой постоянство тол-

щины пленки (условие прилипания). Скорость потока воздуха является постоянной величиной, равной средней скорости потока в пограничном слое [6]. Переносом тепла за счет диффузии пренебрегается (рисунок).



Puc. К вопросу испарения тонкой пленки Fig. On the evaporation of a thin film

Дифференциальное уравнение переноса тепла, используемого при решении, имеет вид

$$\langle \omega_x \rangle \frac{\partial t}{\partial x} = a \frac{\partial^2 t}{\partial y^2}$$
 (1)

с граничными условиями

при
$$x=0$$
 $t_{(0, y)}=t_{\infty}$; (2)

при
$$y=\infty$$
 $t_{(x, \infty)}=t_{\infty};$ (3)

при
$$y = -\delta$$
 $t_{(x, -\delta)} = t_w;$ (4)

$$-\lambda_1 \frac{\partial t_{(x,0)}}{\partial y} = -\lambda_2 \frac{\partial t_{(x,0)}}{\partial y} \tag{5}$$

Принимаем, что распределение температуры в тонкой пленке порядка 10^{-6} м происходит по линейному закону и тогда граничное условие (5) принимает вид

$$\frac{-\partial t_{(x,0)}}{\partial y} + H\left(t_{(x,0)} - t_{w}\right) = 0, \tag{6}$$

где $H = \lambda_2/(\lambda_1\delta)$ — коэффициент, учитывающий теплопроводность жидкости и газа, а также толщину пленки; $t_{(x.0)}$ —температура поверхности пленки, как функция координаты x.

Используя преобразование Лапласа к дифференциальному уравнению (1), относительно переменной x, запишется в виде

$$L\left(\frac{\partial t_{(x,y)}}{\partial x}\right) = L\left(\frac{a}{\langle w_x \rangle} \cdot \frac{\partial^2 t_{(x,y)}}{\partial y^2}\right) \tag{7}$$

Тогда уравнение (1) с учетом (7) принимает вид обыкновенного дифференциального уравнения для изображения, т.к. $t_{(p,y)}$ не зависит от координаты x:

$$\frac{\partial^2 t_{(p,y)}}{\partial y^2} - \frac{\langle w_x \rangle}{a} \cdot Pt_{(0,y)} + \frac{\langle w_x \rangle}{a} \cdot t_{(0,y)} = 0, \qquad (8)$$

или

$$t_{(p,y)}^{"} - K^2 t_{(p,y)} + c = 0,$$
 (9)

где
$$t_{(0, y)} = t_{\infty}$$
; $K^2 = \frac{P\langle w_x \rangle}{a}$; $c = \frac{t_{\infty} \langle w_x \rangle}{a}$.

Решением уравнения (9) является выражение вида

$$t_{(p,y)} = c_1 e^{K \cdot y} + c_2 e^{-K \cdot y} + \frac{c}{K^2}$$

или

$$t_{(p,y)} - \frac{t_{\infty}}{P} = c_1 e^{K \cdot y} + c_2^{-K \cdot y},$$
 (10)

где c_1 и c_2 – константы, определяемые из граничных условий.

Применяя преобразования Лапласа к граничному условию (3) и преобразованному (5) в виде уравнения (6), они принимают вид

$$t_{(p,\infty)} = \frac{t_{\infty}}{P} \tag{11}$$

$$\frac{dt_{(p,y)}}{\partial y} = H\left(t_{(p,0)} - \frac{t_w}{P}\right) \tag{12}$$

и позволяют определить константы c_1 и c_2 , т.е.

$$t_{(p,\infty)} = c_1 e^{K\cdot\infty} + c_2 e^{-K\cdot\infty} + \frac{c}{K^2} = \frac{t_\infty}{P},$$

откуда следует c_1 =0.

Так как
$$\frac{dt_{(p,0)}}{dy} = -Kc_2 = H\left(c_2 + \frac{c}{K^2} - \frac{t_\infty}{P}\right),$$

постоянная

$$c_2 = \frac{t_{\infty} - t_{w}}{P} \cdot \frac{H}{H + K}$$

С учетом полученных констант c_1 и c_2 решение для изображения (8) имеет вил

шение для изображения (8) имеет вид
$$t_{(p,y)} = -\frac{H}{P}\frac{t_{\infty} - t_{w}}{H + K} \cdot e^{-K \cdot y} + \frac{t_{\infty}}{P}$$

и в окончательном виде

$$t_{(h,y)} = -\frac{H\left(t_{\infty} - t_{w}\right)}{\left(H + \sqrt{\frac{\left(w_{x}\right)}{a}P}\right)} e^{-y\sqrt{\frac{\left(w_{x}\right)}{a}P}} + \frac{t_{\infty}}{P}$$
(13)

Решение (13) входит в табличное изображение [5], поэтому решение для оригинала имеет вид

$$\frac{t_{(x,y)} - t_{w}}{t_{\infty} - t_{w}} = erf \frac{y}{2} \sqrt{\frac{\langle w_{x} \rangle}{ax}} + \exp\left(Hy + H^{2} \frac{ax}{\langle w_{x} \rangle}\right) \times erf \frac{t_{\infty} \langle w_{x} \rangle}{a} \left(\frac{y}{2} \sqrt{\frac{\langle w_{x} \rangle}{ax}} + H\sqrt{\frac{ax}{\langle w_{x} \rangle}}\right)$$

При условии y=0 температура на поверхности пленки будет изменяться по закону вдоль оси x

$$\frac{t_{(x,0)} - t_{(w)}}{t_{\infty} - t_{w}} = \exp\left(H^{2} \frac{ax}{\langle w_{x} \rangle}\right) erf\left(\frac{t_{\infty} \langle w_{x} \rangle}{a}\right) \left(H \sqrt{\frac{ax}{\langle w_{x} \rangle}}\right) \tag{14}$$

Результаты теоретических расчетов для тонких топливных пленок с толщиной порядка $(10-20)\cdot 10^{-6}$ м в первом приближении показали,

что температура поверхности тела определяет температуру всего профиля по толщине топливной пленки и требует своего экспериментального подтверждения.

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев Г.Т. // Инженерно-физический журнал. 1961.
 Т. IV. № 2.С. 58-62;
 - **Sergeev G.T.** // Inzhenerno-phyzicheskiy zhurnal. 1961. V. IV. N 2. 1961. P. 58-62 (in Russian).
- Вайнберг Р.Ш // Инженерно-физический журнал. 1967.
 Т. XIII. № 1. С. 51-58;
 - **Weiynberg R.Sh.** // Inzhenerno-phyzicheskiy zhurnal. 1967. V. XIII. N 1. P. 51-58 (in Russian).
- 3. **Живайкин Л.Я., Волгин Б.П.** // Инженерно-физический журнал. 1961. Т. IV. № 8.С. 111-116;
 - **Zhivaiykin L.Ya., Volgin B.P** // Inzhenerno-phyzicheskiy zhurnal. 1961. V. IV. N 8. P. 111-116 (in Russian).

- Мишта П.В., Осокин В.А., Рябчук Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 9. С. 117; Mishta P.V., Osokin V.A., Ryabchuk G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 9.P. 117 (in Russian).
- 5. **Ковалев Н.С.,Мишта П.В., Беднарская Е.А., Лепехин** Г.**И., Рябчук Г.В.** // Изв. Волгоградскогогос. техн. ун.та. 2010. Т. 1. № 3. С. 99-101;
 - Kovalev N.S., Mishta P.V., Bednarskaya E.A., Lepekhin G.I., Ryabchuk G.V. // Izv. Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2010. V. 1. N 3. P. 99-101 (in Russian).
- Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия. 1968. 471 с.; Lykov A.V. Drying theory. М.: Energiya. 1968. 471 р. (in Russian).
- Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 599 с.;
 - **Lykov A.V.** Heat conductivity theory. M.: Vysshaya shkola. 1967. 599 p. (in Russian).

А.О. Семенов, А.Н. Лабутин, Д.В. Тараканов

АЛГОРИТМЫ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПРИ ТУШЕНИИ ПОЖАРОВ НА ОБЪЕКТАХ ХИМИ-ЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Ивановский институт Государственной противопожарной службы МЧС России) e-mail: ao-semenov@mail.ru

Предложены алгоритмы выявления информации об относительной важности критериев, необходимых для принятия решений о расстановке сил и средств при тушении пожаров на объектах химической промышленности.

Ключевые слова: принятие решений, тушение пожаров, алгоритмы формализации оперативнотактической информации

Одним из важных направлений повышения эффективности действий по тушению пожаров на объектах химической промышленности является разработка и внедрение формализованных процедур принятия решений о расстановке сил и средств пожарных подразделений.

Практика принятия решений при тушении пожаров на рассматриваемых объектах показала, что окончательный выбор тактики действий пожарных подразделений производится на основе нескольких показателей (критериев) результативности действий пожарных подразделений, что, в свою очередь, влечет необходимость использования в процессе принятия решений формализованных процедур многокритериального выбора.

В настоящее время в работах, посвященных данной проблеме, предлагается использование нормированных коэффициентов относитель-

ной важности критериев как математической основы для реализации многокритериального выбора. Для получения такой информации используется способ парного сравнения парето-оптимальных вариантов решений.

Сравнение пары парето-оптимальных вариантов, является наиболее достоверным способом выявления информации об относительной важности критериев. Однако множество Парето может содержать большое количество вариантов решения и выбрать из этих вариантов два достаточно проблематично [5].

Для решения данной проблемы предложен метод, позволяющий получить значения коэффициентов с помощью имитационного моделирования. Существуют различные виды имитационного моделирования информации о предпочтениях лица принимающего решение (далее – ЛПР), в дан-

ном методе использованы модели случайных процессов. Суть применения имитационного моделирования для получения информации об относительной важности заключается в реализации трудоемких многоэтапных алгоритмов парного сравнения всех парето-оптимальных вариантов на ЭВМ. Сам процесс выявления предпочтений ЛПР со всеми присущими ему особенностями, отражен и воспроизведен в данных алгоритмах.

В общем случае имитационное моделирование можно осуществить и без ЭВМ (вручную), но решение достаточно сложных задач, включающих более трех критериев и более пяти вариантов решений, предполагает обязательное использование ЭВМ.

Основная идея предлагаемого способа заключается в том, чтобы моделировать то или иное явление, представляющее собой элемент изучаемого процесса, посредством аналитических зависимостей, с помощью которых осуществляется формализованное описание этого явления на основе специальной процедуры, дающей случайный результат.

Для моделирования информации о предпочтениях ЛПР, выраженной набором нормированных коэффициентов относительной важности, использовался нормальный закон распределения.

Рассмотрев принципы организации некоторых видов розыгрыша, необходимых для имитации случайных факторов разработаны:

- алгоритм выявления информации об относительной важности критериев на предварительном этапе тушения пожаров на объектах химической промышленности;
- алгоритм выявления информации об относительной важности критериев при тушении пожаров на объектах химической промышленности;
 - алгоритм выявления информации об отно-

сительной важности критериев при исследовании пожаров на объектах химической промышленности [3,4,6].

Для практической реализации данных методов необходимо также располагать информацией об эффективности пожарных подразделений, прибывших на пожар. Алгоритмы выявления информации об относительной важности критериев, реализованные в системах поддержки принятия решений, позволяют ЭВМ представить лицу, принимающему решение варианты расстановки сил и средств на участках тушения пожара с учетом специфики объекта (объекта химической промышленности).

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов О.П. // Проблемы управления. 2009. № 3.1. С. 64-72:
 - **Kuznetsov O P.** // Problemy upravleniya. 2009. N 3.1. P. 64-72 (in Russian).
- Кульба В.В., Косяченко С.А., Лебедев В.Н. // Проблемы управления. 2009. № 3.1. С. 73-86;
 - Kulba V.V., Kosyachenko S.A., Lebedev V.N. // Problemy upravleniya. 2009. N 3.1. P. 73-86 (in Russian).
- Лабутин А.Н., Семенов А.О., Тараканов Д.В. // Современные наукоемкие технологии. 2012. Вып. 2 (30). С. 95–97;
 - **Labutin A.N., Semenov A.O., Tarakanov D.V.** // Sovremennye naukoemkie tehnologii. 2012. N 2 (30). P. 95-97 (in Russian).
- Лабутин А.Н., Лотарев В.В., Щеглов С.П. // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2011. Вып. 1. С. 102–108;
 - **Labutin A.N., Lotarev V.V., Shcheglov S.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ekonomika, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2011. N 1. P. 102–108 (in Russian).
- 5. **Подиновский В.В., Ногин В.**Д. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 256 с.;
 - **Podinovskiy V.V., Nogin V.D.** Pareto-optimal solutions of of multi criteria tasks. M: FIZMATLIT. 2007. 256 p. (in Russian).
- $6. \quad http//ipb.mos.ru/ttb/2011-4.-0421100050/0058;\\$

2013

УДК 372.854

О.М. Балашова, О.А. Брагазина, Г.М. Курдюмов

ПОЛИВАРИАНТНОЕ ЭКСПРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЕ НА ЛЕКЦИЯХ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС») e-mail: olyabalashova@yandex.ru

По результатам сопоставительного анализа различных способов контроля знаний лекционного материала предложено поливариантное экспресс-тестирование с конструируемыми ответами (ПЭТКО). Описана методика тестирования, даны подробные рекомендации для организации ПЭТКО на лекциях, приведены примеры заданий по курсу общей химии.

Ключевые слова: ПЭТКО, поливариантное экспресс-тестирование, конструируемые ответы, альтернативные ответы

В высшей школе лекция была и остается основной, ключевой формой учебного процесса. Однако недостаточно хорошо прочитать лекцию, используя современные мультимедиа технологии, демонстрационные материалы и т.п. Необходимо обеспечить контроль усвоения полученной информации, в том числе, путем тестирования слушателей. В этом случае удается добиться перехода от пассивного фиксирования содержания лекции в студенческом конспекте к его активному восприятию, оптимизировать обратную связь между лектором и слушателями, наконец, просто повысить посещаемость лекций. Подобного рода тестирование во избежание списывания должно быть поливариантным и, чтобы не отнимать у лектора много времени, оперативным. Желательно также, чтобы и для студентов проведение такого контроля по отдельным темам читаемого курса стало делом привычным и в то же время стохастическим. Естественно, лекционное тестирование имеет смысл, если его результаты так или иначе учитываются при анализе текущей успеваемости студента.

В настоящем сообщении излагается опыт, накопленный авторами при проведении экспресстестирования на лекциях по общей химии. Описываемая методика представляет интерес и для других химических дисциплин.

Особенности поливариантного тестирования. Всей аудитории последовательно предлагают одинаковые вопросы, относящиеся, однако, к варьируемым объектам — атомам, молекулам, ве-

ществам, химическим реакциям, а также к их разнообразным характеристикам. Количество варьируемых объектов или вариантов тестирования зависит от численности лекционного потока и должно быть большим. Опыт показывает, что для аудитории численностью в 50-60 человек число вариантов должно составлять от семи и более. В этом случае вероятность попадания одного и того же варианта рядом сидящим студентам будет минимальной. Задания вариантов тестирования по содержанию должны соответствовать определенной тематике курса и могут быть самыми различными, например: решение задач, составление уравнений реакций, написание химических формул соединений и т.п. Каждому заданию соответствует свой конкретный ответ, который удобнее всего выражать в виде числа. Это число возникает в результате определенной мыслительной деятельности, анализа имеющейся информации, составления уравнения реакции, проведения несложного расчета. Таким образом, тесты, в которых задания имеют определенный ответ, получаемый при решении задач или выполнении задания, называются тестами с конструируемыми ответами. Они отличаются от широко распространенных тестов с так называемыми альтернативными ответами (вспомним ЕГЭ), в которых одновременно с заданием предлагается несколько ответов, включающих в себя один верный. Учащиеся могут либо угадать интуитивно правильный ответ, либо прийти к нему путем формальнологических операций. В случае использования тестов с конструируемыми ответами угадать ответ практически невозможно. Оба вида тестов использовались авторами при создании обучающих компьютерных программ «ПОСОХ» [3].

Таким образом, предлагаемая методика контроля охарактеризована авторами как *поливариантное экспресс-тестирование с конструируемыми ответами* (ПЭТКО) [1, 2].

Чтобы понять различие тестов с конструируемыми и альтернативными ответами, приведем примеры заданий по теме «Строение атома» (табл.1 и 2).

Таблица 1
Пример задания ПЭТКО
Table 1. Example of a poly variant testing task

| Table 1. Example of a poly variant testing task | | | | | | | |
|---|-------|---------------------------------------|----|----|--|--|--|
| R | опрос | Определите, сколько электронов на по- | | | | | |
| Б | onpoc | следнем энергетическом уровне у атом | | | | | |
| ва | риант | I II III | | | | | |
| 0 | бъект | Cs | Cl | Ca | | | |

Для ответа на вопрос студент должен составить электронную формулу элемента или вспомнить, что положение элемента в группе Периодической системы элементов определяется числом электронов на последнем энергетическом уровне. И только после этого ответить на вопрос.

Пример задания к тесту с альтернативными ответами *Table 2.* Example of a task for the test with alternative answers

| | | 11 61 5 | | |
|---------|-----------------------|----------------|-----|--|
| Вопрос | | сколько электр | | |
| | ном подуровне у атома | | | |
| вариант | I | II | III | |
| объект | 3d | 2s | 3p | |
| | Mg | Cu | Cr | |
| ответы | 0 | 3 | 5 | |
| | 2 | 2 | 4 | |
| | 1 | 1 | 3 | |
| | 3 | 4 | 6 | |

При ответе на вопрос теста с *альтерна- тивными* ответами студент выбирает правильный ответ из нескольких, предложенных в строке «ответы». Это может быть случайный ответ.

В педагогике существует мнение о том, что числовые ответы применимы только для расчетных задач, умение решать которые составляет лишь часть (причем не самую большую) формируемых у студентов навыков. Это не так. Формулы соединений и уравнения реакций, являющиеся основным языком химии, открывают поистине безграничные возможности для выражения ответа в виде числа.

Таблица 2

Таблица 3

Задание ПЭТКО по теме «Комплексные соединения» Table 3. Poly variant testing task on the topic "Complex chemical compounds"

Вопрос 1. Для данного комплексного иона укажите число неспаренных электронов у атома комплексообразователя с учетом его магнитных свойств.

Вопросы 2 и 3. Определите координационное число, степень окисления комплексообразователя и заряд комплексной частицы в данном соединении (с указанием знака).

Вопрос 4. Составив формулу координационного соединения, определите заряд комплексной частицы.

Вопрос 5. Найдите, сколько молей ионов образуется при электролитической диссоциации одного моля данного комплексного соединения.

| | | Объекты варианта | | |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------|
| I | II | III | IV | V |
| $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ | $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ | $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |
| парамагн. | парамагн. | парамагн. | диамагн. | диамагн. |
| $K_2[TaF_7]$ | $Na[CdI_3]$ | $K[BH_4]$ | $Ba_2[Zn(OH)_6]$ | $K_2[PtCl_6]$ |
| PtCl ₄ ·3NH ₃ | $2Ba(OH)_2 \cdot Zn(OH)_2$ | 3CsF⋅TaF ₅ | NaF∙NbF5 | $2Sn(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$ |
| Нитрат гексааква- | Гексахлоро- | Дихлородиаммин- | Тетраиодо- | Гидроксиддиаммин |
| хрома(III) | станнат(IV) | платина | меркурат(II) | серебра(І) |
| | калия | | калия | |
| $K_3[Fe(CN)_6]$ | $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$ | $K[Cr(SO_4)_2]$ | $[Ag(NH_3)_2]Br$ | $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ |

Легче всего получить числовые ответы на вопросы, связанные с положением идентифицируемого элемента в периодической системе, электронным строением атомов и молекул, степенью окисления, изомерией и др. («Укажите порядковый номер самого электроотрицательного элемен-

та»). Если при работе над вопросом нужно составить формулу соединения, то в ответе могут быть указаны число атомов в молекуле, молекулярная масса, число определенных химических связей. Правильность составленного уравнения реакции может быть проконтролирована суммой его коэф-

фициентов, в том числе, для одной из его частей (левой или правой), а также коэффициентом, относящимся к одному из участников реакции.

При использовании ПЭТКО допустимы символьные ответы (например, при описании типа гибридизации орбиталей атома комплексообразователя в координационных соединениях), а также ответы в виде кратких терминов.

Таким образом, отличительной особенностью предлагаемой методики является то, что в ней используются задания преимущественно невычислительного характера. Это дает возможность проверить знания студентов по большинству тем лекционного курса, а не только установить, умеют ли они решать химические задачи. Выполнение данных тестов требует от испытуемых напряженной умственной работы, концентрации внимания, активности мышления, грамотного использования определенных разделов курса.

В качестве иллюстрации приведем задание ПЭТКО (табл. 3) по одной из тем курса общей химии, посвященной комплексным соединениям.

Процедура тестирования. ПЭТКО проводят следующим образом. Вначале необходимо внимательно ознакомиться со списочным составом лекционного потока и подобрать подходящий параметр, позволяющий равномерно распределить студентов по группировкам, чье число совпадает с числом предлагаемых вариантов. Таким параметром может быть первая буква фамилии тестируемого, его день рождения, суммарное количество букв в полном имени и фамилии, последние цифры в номере студенческого билета и т.п. Чтобы избежать образования устойчивых кластеров, работающих над одинаковым вариантом, при очередном ПЭТКО следует изменить указанный параметр.

Обычно мы используем задания с пятью вопросами, состоящие из 7–10 вариантов. Увеличить число вариантов при неизменной базе данных можно путем перестановки объектов вопроса в различных заданиях.

Вопросы и объекты доводят до студентов любым доступным способом. Например, вопросы диктуют (с интервалом 3–5 мин), а таблицу с объектами изготавливают в виде плаката, слайда или раздаточного материала, высвечивают на экране компьютера, наконец, просто заранее рисуют на доске. Процедура выдачи поливариантных заданий значительно облегчается, если аудитория ос-

Кафедра общей и неорганической химии

нащена индивидуальными дисплеями. Последнее позволяет также резко повысить вариативность заданий, доведя ее в пределе до уровня «каждому студенту – свой вариант».

При первом тестировании, когда правила игры студентами не вполне усвоены, на контроль уходит до получаса, однако впоследствии это время удается сократить до 15–20 мин. Еще быстрее проходит ПЭТКО, если снизить число предлагаемых вопросов. Лучше проводить тестирование в конце лекции, чтобы синхронизировать окончание работы над заданиями всех учащихся, сдающих лектору листочки с решениями и числовыми ответами.

Обработка результатов. Она осуществляется путем сопоставления полученных ответов с эталонными и протекает очень быстро (совсем просто эта задача решается с привлечением компьютерной техники). Полезно периодически анализировать результаты ПЭТКО, что позволяет упрощать слишком трудные или усложнять слишком легкие задания, корректировать методику обучения по отдельным темам, делать заключение о характере работы всего лекционного потока над изучаемым материалом.

Необходимо подчеркнуть, что описанная мето дика ПЭТКО ни в ко ей мер е не может претендовать на исключительность. Каждый педагогпрактик может трансформировать ее по своему усмотрению и, конечно, разумно сочетать с контрольными работами, коллоквиумами и другими традиционными методами контроля знаний и умений студентов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Курдюмов Г.М., Брагазина О.А.** // Высшее образование в России. 2011. № 1. С. 147-149;
 - **Kurdyumov G.M., Bragazina O.A.** // Vysshee obrazovanie v Rossii. 2011. N 1. P. 147-149 (in Russian
- Курдюмова Т.Н., Новошинская Н.С., Лапшина Н.Ф. Сборник контрольных работ и тестов по химии. М.: Просвещение. 2000;
 - **Kurdyumova T.N., Novoshinskaya N.S., Lapshina N.F.** Collection of control tasks and tests on chemistry. M.: Prosveshchenie. 2000. (in Russian).
- 3. **Балашова О.М., Курдюмов Г.М., Лобанова В.Г., Це- ревитинова Т.С., Чернова О.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 133–135;
 - Balashova O.M., Kurdyumov G.M., Lobanova V.G., Tserevitinova T.S., Chernova O.P. // Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 133-135 (in Russian).

2013

К ЮБИЛЕЮ МИХАИЛА ВАСИЛЬЕВИЧА КЛЮЕВА

22 ноября 2012 г. Михаилу Васильевичу Клюеву – заслуженному работнику высшей школы Российской Федерации, декану биолого-химического факультета Ивановского государственного университета, заведующему кафедрой органической и физической химии, доктору химических наук, профессору, чл.-корр. Российской инженерной академии – исполни-

Выпускник Ивановского химико-технологического института, он был распределен в Ивановский госуниверситет (1975), откуда был направлен в целевую ас-

лось 60 лет.

пирантуру филиала Института химической физики АН СССР (г. Черноголовка), где под руководством профессора М.Л. Хидекеля выполнил и успешно защитил кандидатскую диссертацию в 1979 г.

Вернувшись в ИвГУ в 1979 г., М.В. Клюев стал работать ассистентом, а затем доцентом кафедры органической и биологической химии. К середине 1980-х годов М.В. Клюев с учениками создал коллекцию катализаторов гидрогенизационного аминирования карбонильных соединений, ставшую основой его докторской диссертации на тему «Каталитический синтез аминов гидрированием и гидроаминированием», которую он завершил (1991) в докторантуре химического факультета Московского государственного университета, под руководством профессора Э.А.Караханова. Затем М.В. Клюев работал доцентом, профессором, а с 1995 года – заведующим кафедрой органической и биологической химии ИвГУ. М.В. Клюев трижды становился Соросовским профессором (1995-96 гг., 1999, 2000 гг.), что позволило ему, одним из первых в стране использовать кван-



тово-химические расчеты для установления взаимосвязи между реакционной способностью молекул и их строением.

В апреле 2000 г. Михаил Васильевич был избран деканом биолого-химического факультета ИвГУ. Он много времени уделяет организации и совершенствованию учебного процесса на факультете, первым в университете вводит рейтинговую систему знаний студентов, оценки много внимания уделяет профориентационной и воспитательной работе. По его инициативе совместным приказом ректора ИвГУ, профессо-

ра В.Н.Егорова и директора Института проблем химической физики РАН, академика С.М.Алдошина в 2005 году создается НОЦ «Химическая физика», в рамках которого в ИПХФ РАН прошли завершающий этап обучения более 50 студентов биолого-химического факультета ИвГУ, большинство из которых впоследствии стали аспирантами и защитили кандидатские диссертации, а в ИвГУ прошли 11 конференций студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы химической физики», а также три Всероссийские школы-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы».

Михаил Васильевич Клюев – автор и соавтор более 500 работ, среди которых 27 книг (монографии, главы в коллективных монографиях, курсы лекций, учебные пособия), 14 обзоров, 22 изобретения. Им подготовлены 20 кандидатов и два доктора наук.

Михаил Васильевич обладает незаурядными организаторскими способностями. Он участвовал в организации и проведении более 30 крупных конференций и конгрессов как председа-

тель или член оргкомитетов. М.В. Клюев на протяжении многих лет является членом редакционной коллегии нашего журнала, издания «Вестник ИвГУ», а также ряда других периодических изданий. Михаил Васильевич является членом специализированных советов по защитам диссертаций, председателем ученого совета биолого-химического факультета и членом ученого совета ИвГУ.

Михаил Васильевич Клюев награжден Почетными грамотами Министерств образования СССР и РСФСР, Дипломом АН СССР за лучшую научную работу, Знаком «Изобретатель СССР», двумя бронзовыми медалями ВДНХ, премией имени академика А.И. Мальцева и др. В 2005 г. ему присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации», а в 2010 году он первым из работников вузов Ивановской области удостоен звания «Почетный работ-

ник образования Ивановской области».

Михаил Васильевич требователен в руководстве и прост в общении с коллегами. Он умеет видеть и раскрывать творческие возможности студента, аспиранта, ненавязчиво направлять их по новому, стратегически важному пути, побуждать к самостоятельному решению трудной прикладной задачи, реализовать порою смелые замыслы в проведении сложного эксперимента.

Преподаватели и сотрудники биологохимического факультета ИвГУ, коллеги из Ивановского государственного химико-технологического университета и редакционная коллегия журнала от души поздравляют Михаила Васильевича с юбилеем и желают достижения новых высот в науке, талантливых учеников, благополучия и удачи.

2013

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

| Душина С.В., Шарнин В.А. Влияние растворителя на устойчивость координационных соединений витаминов группы В | .3 |
|--|----|
| ХИМИЯ (неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений) | |
| Карманова О.Г., Козьминых В.О., Муковоз П.П., Козьминых Е.Н. | |
| Синтез и структурное разнообразие 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов | 13 |
| Коншин В.В., Андреев А.А., Турмасова А.А., Коншина Дж.Н. | |
| Синтез диалкинилсиланов | 17 |
| Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р., Атаев М.Б. | |
| Состав, структура и свойства литийалюминиевого концентрата, выделенного из геотермальной | |
| минерализованной воды | 21 |
| Улитин М.В., Филиппов Д.В., Меркин А.А., Захаров О.В., Шаронов Н.Ю. | |
| Кинетика реакции жидкофазной каталитической гидрогенизации с учетом процесса параллельного | |
| дегидрирования растворителя | 26 |
| Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. | |
| Устойчивость калий-цезиевых ферритных систем, легированных редкоземельными металлами | 31 |
| Иванова Т.Е., Исмагилова А.В. | |
| Каталитическое влияние таллия на электровосстановление Cu(II) из нитратных электролитов | 35 |
| Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Тупицына Е.А. | |
| Химическое осаждение никеля на углеродном волокне с использованием | |
| гидроксиметансульфината натрия | 39 |
| Козырин В.А., Флеров В.Н. | |
| Влияние цинката на обратимость разных видов оксидно-никелевых электродов в щелочно-цинкат- | |
| ных электролитах | 13 |
| Мальцев Г.И., Романова В.В. | |
| Кинетика экстракции арсенит-ионов алкиламинами | 17 |
| Муксинова Д.А., Гусев В.Ю., Радушев А.В. | |
| Экстракция меди(II) N',N'-диизобутил- <i>пара</i> -третбутилбензогидразидом | 52 |
| Гаркушин И.К., Радзиховская М.А., Данилушкина Е.Г. | |
| Исследование четырехкомпонентной системы KF-KBr-K ₂ WO ₄ -K ₂ MoO ₄ | 55 |
| Силкин С.В. | |
| Кинетика распыления графитового анода в подводном торцевом разряде | 59 |
| Баринов С.М., Светцов В.И., Ефремов А.М. | |
| Спектральное исследование плазмы тлеющего разряда в метане и его смесях с аргоном | 52 |
| Захаров А.В., Журко Г.А., Гиричев Е.Г., Жабанов Ю.А., Гиричев Г.В. | |
| Методики обработки электронографических данных и их программные реализации. Часть I. | |
| Первичная обработка электронографических данных | 55 |
| Захаров А.В., Журко Г.А., Гиричев Г.В. | |
| Методики обработки электронографических данных и их программные реализация. Часть II. | |
| Расчет среднеквадратичных амплитуд колебаний и колебательных поправок к межъядерным | |
| расстояниям. МНК-анализ | 71 |

| Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Соловьева И.В. |
|--|
| Влияние концентрации поли(N -винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации |
| пиррола в водном растворе |
| Захаров О.В., Улитин М.В., Немцева М.П., Осипов И.К., Комаров А.А. |
| Кинетика реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах |
| 2-пропанола. ІІ. Константы скорости и энергии активации реакции при различных давлениях |
| водорода |
| Арабова З.М., Дедков Ю.М., Корсакова Н.В. |
| Лабилизация родия(III) в процессах проведения цветных реакций |
| Парфенова М.С., Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Земскова В.Т. |
| Аналитический способ определения оптимальных технологических параметров процесса |
| карбидизации с использованием генетического алгоритма |
| Хелевина О.Г. |
| Отверждение жидких олигодиметилсилоксандиолов метилтриацетоксисиланом |
| ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ |
| (неорганических и органических веществ, |
| теоретические основы) |
| Бесшапошникова В.И. |
| Огнезащитная модификация полиакрилонитрильных волокнистых материалов |
| Осипов Н.Н., Клюев М.В., Разумов А.А., Наумов А.Г., Скворцов К.В, Хорьков К.С. |
| Химическая модификация углеродных нанотрубок |
| Мишта П.В., Лепехин Г.И., Семерня А.П., Беднарская Е.А. |
| Испарение тонкой топливной пленки в условиях интенсивного теплоотвода со стороны газа |
| Семенов А.О., Лабутин А.Н., Тараканов Д.В. |
| Алгоритмы принятия решений при тушении пожаров на объектах химической промышленности105 |
| НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ |
| Балашова О.М., Брагазина О.А., Курдюмов Г.М. Поливариантное экспресс-тестирование на лекциях по общей химии |
| ПЕРСОНАЛИИ |
| К юбилею Михаила Васильевича Клюева |
| |

2013

CONTENTS

REVIEWS

| Dushina S.V., Sharnin V.A. | |
|---|----|
| Solvent effect on stability of group «B» vitamins coordination compounds | 3 |
| CHEMISTRY | |
| (inorganic, organic, analytical, physical, colloid | |
| and high-molecular compounds) | |
| Karmanova O.G., Koz'minykh B.O., Mukovoz P.P., Koz'minykh E.N. | |
| Synthesis and structural variety of 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6 dion | 13 |
| Konshin V.V., Andreev A.A., Turmasova A.A., Konshina Dzh.N. | |
| Synthesis of dialkynylsilanes | 17 |
| Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Ataev D.R., Ataev M.B. | |
| Composition, structure and properties of lithium-aluminium concentrate isolated from geothermal | |
| mineralized water | 21 |
| Ulitin M.V., Filippov D.V., Merkin A.A., Zakharov O.V., Sharonov N.Yu. | |
| Liquid phase catalytic hydrogenation kinetics considering solvent parallel dehydrogenation | 26 |
| Anikanova L.G., Dvoretskiy N.V. | 21 |
| Stability of potassium-cesium ferrite systems doped with rare-earth metals | 31 |
| Ivanova T.E., Ismagilova A.V. | 25 |
| Catalytic influence of thallium on electro-reduction of Cu (II) from nitrate electrolytes | 33 |
| Polenov Yu.V., Egorova E.V., Tupitsina E.A. Nickel chemical deposition on carbon fibre using sodium hydroxymethanesulfinate | 20 |
| Kozyrin V.A., Flerov V.N. | 39 |
| Influence zincate on reversibility of different kinds of oksidno-nickel electrodes in alkalines - zincates | |
| electrolits | 43 |
| Maltsev G.I., Romanova V.V. | |
| Extraction kinetics of arsenit–iones with alkylamines | 47 |
| Muksinova D.A., Gusev V.Yu., Radushev A.V. | |
| Copper (II) extraction with N', N'-diisobutyl para-tertbutylbenzohydrazide | 52 |
| Garkushin I.K., Radzikhovskaya M.A., Danilushkina E.G. | |
| Study of quternary system KF-KBr-K ₂ WO ₄ -K ₂ MoO ₄ | 55 |
| Silkin S.V. | |
| Kinetic of sputtering of graphite anode in underwater face discharge | 59 |
| Barinov S.M., Svettsov V.I., Efremov A.M. | |
| Spectral investigation of glow discharge in methane and in its mixtures with argon | 62 |
| Zakharov A.V., Zhurko G.A., Girichev E.G., Zhabanov Yu.A., Girichev G.V. | |
| Metods for processing electron diffraction data and their software implementations. Part I. Initial data | |
| processing | 65 |
| Zakharov A.V., Zhurko G.A., Girichev G.V. | |
| Methods for processing electron diffraction data and their software implementations. Part II. Calculation | |
| of root-mean-square amplitudes of vibrations and vibrational corrections to internuclear distances. | 71 |
| Least-squares analysis | /1 |
| Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Piskareva A.I., Solovyova I.V. | |
| Influence of poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidone) concentration on rate of oxidative polymerization of pyrrole in aqueous solution | 71 |
| 111 aquodus sotutioii | /+ |

| Zakharov O.V., Ulitin M.V., Nemtseva M.P., Osipov I.K., Komarov A.A . | |
|--|-----|
| Reaction kinetics of 4-nitrotoluene hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol aqueos solutions. | |
| II. Rate constants and activation energy of reaction at different hydrogen pressures | 79 |
| Arabova Z.M., Dedkov Yu.M., Korsakova N.V. | |
| Rhodium (III) labialization in processes of colour reaction carrying out | 84 |
| Parfyenova M.S., Panov Yu.T., Ermolaeva E.V., Zemskova V.T. | |
| Analytical method for determining optimal technological parameters of carbidization using genetic | |
| algorithm | 88 |
| Khelevina O.G. | |
| Curing of liquid oligodimethylsiloxandiols by methyltriacetoxysilane | 91 |
| CHEMICAL TECHNOLOGY (inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals) | |
| Besshaposhnikova V.I. Fire protectiive modification of polyacrylonitrile fiber materials | 05 |
| Osipov N.N., Klyuev M.V., Razumov A.A., Naumov A.G., Skvortsov K.V., Khor'kov K.S. | 93 |
| | |
| | 100 |
| Chemical modification of carbon nanotubes | 100 |
| Chemical modification of carbon nanotubes | |
| Chemical modification of carbon nanotubes | |
| Chemical modification of carbon nanotubes | 103 |
| Chemical modification of carbon nanotubes | 103 |
| Chemical modification of carbon nanotubes | 103 |
| Chemical modification of carbon nanotubes Mishta P.V., Lepyokhin G.I., Semernya A.P., Bednarskaya E.A. Evaporation of thin fuel film at conditions of intensive heat sink from gas side Semenov O.A., Labutin A.N., Tarakanov D.V. Algorithms of decision-making at suppression of fires on objects of chemical industry | 103 |
| Chemical modification of carbon nanotubes | 103 |

2013

ABSTRACTS

S.V. DUSHINA, V.A. SHARNIN

SOLVENT EFFECT ON STABILITY OF GROUP «B» VITAMINS COORDINATION COMPOUNDS

The generalization of the experimental data on the thermodynamics of the coordination equilibria of Ag ⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ ions with nicotinate-ion, nicotinic acid and its amide in water and water-organic solvents was presented. The application of solvation-thermodynamic approach for description of a solvent role in the complex formation reactions showed the determinative role of solvation contribution of ligand and its donor center in stability changing complex compounds at replace of one solvent on another.

Key words: thermodynamics, complexation, stability constant, Gibbs energy transfer, solvation, nicotinamide, nicotinic acid

O.G. KARMANOVA, B.O. KOZ'MINYKH, P.P. MUKOVOZ, E.N. KOZ'MINYKH SYNTHESIS AND STRUCTURAL VARIETY OF 1,6-DIALKYL-3,4-DIHYDROXY-2,4-HEXADIENE-1,6 DION

1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6 diones were obtained with the condensation of alkylmethylketones with diethyloxalate in the presence of sodium methylate. The seven tautomeric forms were revealed with spectral methods. Annular-chain and annular-annular interconversions are discussed in the solutions of synthesized compounds.

Key words: alkylmethylketones, oxalyl condensation, 1,6-dialkyl-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6 diones, tautomeric forms

V.V. KONSHIN, A.A. ANDREEV, A.A. TURMASOVA, Dzh.N. KONSHINA SYNTHESIS OF DIALKYNYLSILANES

With the silylation of 1-alkynes by bis(amino)diorganosilanes and aminodimethyl(phenyle-thynyl)silanes in the presence of zinc chloride the dialkynylsilanes were obtained with the yield of 28 - 74%.

Key words: aminosilanes, 1-alkynes, alkynylsilanes, zinc chloride, silylation

A.Sh. RAMAZANOV, M.A. KASPAROVA, I.V. SARAEVA, D.R. ATAEV, M.B. ATAEV COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF LITHIUM-ALUMINIUM CONCENTRATE ISOLATED FROM GEOTHERMAL MINERALIZED WATER

The chemical and phase composition of lithium-aluminum concentrate (LAC) isolated from a geothermal mineralized water was studied. The specific surface, porosity and pore size distribution in the concentrate were determined. The effect of heat treatment conditions on the composition, structure and properties of the LAC was established. The process flowsheet of LAC treatment was proposed. The flowsheet provides the lithium carbonate obtaining and return of aluminum compound on a step of sorbent synthesis.

Key words: lithium-aluminum concentrate, composition, properties, geothermal mineralized water

M.V. ULITIN, D.V. FILIPPOV, A.A. MERKIN, O.V. ZAKHAROV, N.Yu. SHARONOV LIQUID PHASE CATALYTIC HYDROGENATION KINETICS CONSIDERING SOLVENT PARALLEL DEHYDROGENATION

The possibility of the mathematical description of liquid phase catalytic hydrogenation in the closed system with parallel course of solvent dehydrogenation process was shown. The offered kinetic model was established to describe all basic regularities of 2-propanol parallel dehydrogenation in the liquid phase hydrogenations reactions of nitrobenzene, 4-nitroaniline, diethyl ether of maleic acid and acetoacetic ether on skeletal nickel in binary solvents 2- propanol-water.

Key words: liquid phase catalytic hydrogenation, dehydrogenation, solvent

L.G. ANIKANOVA, N.V. DVORETSKIY

STABILITY OF POTASSIUM-CESIUM FERRITE SYSTEMS DOPED WITH RARE-EARTH METALS

The method of the increase of (poly) ferrite stability to action of catalytic poisons based on the doping the potassium-cesium (poly) ferrites with the rare-earth metal oxides was offered. The doping the mixed potassium-cesium (poly) ferrites with scandium, yttrium, cerium and a samarium oxides leads to the reduction of mobility of ions of alkaline metals in inter block space of unit cell of β "- phases.

Key words: potassium-cesium (poly) ferrite, doping, cation conductivity, catalyst, stability, catalytic poison

T.E. IVANOVA, A.V. ISMAGILOVA

CATALYTIC INFLUENCE OF THALLIUM ON ELECTRO-REDUCTION OF Cu (II) FROM NITRATE ELECTROLYTES

The thallium adatoms was established to act as catalyst at electro-reduction of copper ions from nitrate electrolytes. The nature of thallium enhancement influence depends on the electrode potential and electrolyte composition.

At potentials of copper deposition starting the thallium additions increase the rate constants of copper electro deposition and inhibit a side reaction of nitrate ions reduction in the range of limit currents.

Key words: thallium, copper, catalysis, electro deposition

Yu.V. POLENOV, E.V. EGOROVA, E.A. TUPITSINA NICKEL CHEMICAL DEPOSITION ON CARBON FIBRE USING SODIUM HYDROXYMETHANESULFINATE

The possibility of sodium hydroxymethanesulfinate application for chemical method of obtaining the nickel cover on carbon fibre based on the viscose was studied. The choice of metallization conditions allowing to obtain the nickel cover without sulfur was carried out. The existence of Roentgen amorphous, non-homogeneous on thickness coating and its island character was established.

Key words: carbon fibre, metallization, sodium hydroxymethanesulfinate, X-ray patterns, ACM

V.A. KOZYRIN, V.N. FLEROV

INFLUENCE ZINCATE ON REVERSIBILITY OF DIFFERENT KINDS OF OKSIDNO-NICKEL ELECTRODES IN ALKALINES - ZINCATES ELECTROLITS

Considerable deterioration of reactive capacity of graphitize oxide-nickel electrodes (ONE) in zincate electrolyte is explained by catalytic formation of active cathodic zinc perhydrol, which is masking of active material parts, with less positive potential over graphite parts. This product generation leads to two-steps discharge curve of oxide-nickel electrodes. Graphitic components of oxide-nickel electrode limitations have been overcome by using metal powder oxide-nickel electrodes, they was not poisoned by zincate, because they had difficulties of zinc perhydrol intermediate formation.

Key words: zinc peroxide, air-depolarized electrode, oxidation -nickel electrode, alkaline-zincate solution, nickel-zinc accumulator

${\it G.I.~MALTSEV,~V.V.~ROMANOVA}\\ {\it EXTRACTION~KINETICS~OF~ARSENIT-IONES~WITH~ALKYLAMINES}\\$

Limiting stages of extraction process of arsenit-ions with the surface-active alkylamines from sulphatic solutions of various concentrations were revealed. Recommendations on intensification of process of clearing of technological solutions from an arsenic impurity were made.

Key words: extraction, arsenit–iones, alkylamines, sulphatic solutions

D.A. MUKSINOVA, V.Yu. GUSEV, A.V. RADUSHEV

COPPER (II) EXTRACTION WITH N',N'-DIISOBUTYL para-TERTBUTYLBENZOHYDRAZIDE

A new reagent - N',N'-diisobutyl *para*-tertbutylbenzohydrazide – was synthesized. Copper (II) extraction with this reagent in the range of pH 6-9.5 is equal to 98-99 %. The extraction isotherm was plotted and extraction constant of copper (II) from ammonia medium was calculated. The branch of N',N'-alkyl radicals was established to result in the sharply decrease of extraction ability towards copper (II) in comparison with hydrazides with unbranched N',N'-alkyl radicals.

Key words: N',N'-diisobutyl *para*-tertbutylbenzohydrazide, extraction, copper(II)

$\begin{array}{l} \textit{I.K. GARKUSHIN, M.A. RADZIKHOVSKAYA, E.G. DANILUSHKINA} \\ \textit{STUDY OF QUTERNARY SYSTEM KF-KBr-K}_2WO_4\text{-}K}_2MoO_4 \end{array}$

The quaternary system $KF-KBr-K_2WO_4-K_2MoO_4$ was investigated by the method of differential thermal analysis (DTA). The fields of crystallization volumes of the system's components were determined. The phase transformations were described.

Key words: differential thermal analysis, quaternary system, non-variant equilibrium point, mono-variant equilibrium line, permanent set of solid solution, crystallization volume

S.V. SILKIN

KINETIC OF SPUTTERING OF GRAPHITE ANODE IN UNDERWATER FACE DISCHARGE

The kinetic of graphite anode sputtering under the action of underwater discharge on pulsed current in the range of 0.6-100 mA was study. Sputtering rates of anode material were found to be in direct proportion to discharge current. The sputtering coefficient was estimated to be one atom of carbon per one ion passing the system. The distribution of disperse particles on sizes was studied. It was shown that the discharge current increase results in the decrease in the size of disperse particles.

Key words: underwater discharge, dispersing, kinetic, particles size distribution

S.M. BARINOV, V.I. SVETTSOV, A.M. EFREMOV

SPECTRAL INVESTIGATION OF GLOW DISCHARGE IN METHANE AND IN ITS MIXTURES WITH ARGON

The emission spectra of 50% $CH_4 + 50\%$ Ar DC glow discharge plasma were investigated. The main emission bands and lines were identified. It was proposed that the CH 431 nm emission band results from the dissociative excitation of CH_4 while both H atomic lines and H_2 bands appear due to the direct electron impact excitation of corresponding ground-state neutral species.

Key words: methane, emission spectra, plasma

A.V. ZAKHAROV, G.A. ZHURKO, E.G. GIRICHEV, Yu.A. ZHABANOV, G.V. GIRICHEV METODS FOR PROCESSING ELECTRON DIFFRACTION DATA AND THEIR SOFTWARE IMPLEMENTATIONS. PART I. INITIAL DATA PROCESSING

The present work is dedicated to procedures of processing electron diffraction data used in the Laboratory of molecular parameters of the Department of Physics at ISUCT. It reports techniques, equipment and software for initial data processing (photometering and scanning). Methods of isolating molecular component of the scattering intensity are described.

Key words: gas-phase electron diffraction, data reduction, microdensitometer, scanner

A.V. ZAKHAROV, G.A. ZHURKO, G.V. GIRICHEV

METHODS FOR PROCESSING ELECTRON DIFFRACTION DATA AND THEIR SOFTWARE IMPLEMENTATIONS. PART II. CALCULATION OF ROOT-MEAN-SQUARE AMPLITUDES OF VIBRATIONS AND VIBRATIONAL CORRECTIONS TO INTERNUCLEAR DISTANCES. LEAST-SQUARES ANALYSIS

The present work is dedicated to procedures of processing electron diffraction data used in the Laboratory of molecular parameters of the Department of Physics at ISUCT. Methods of computing vibration corrections used in electron diffraction and corresponding software are described. The information on software for least-squares analysis of electron diffraction data is presented.

Key words: gas-phase electron diffraction, vibration corrections, r.m.s. amplitudes, least-squares analysis

Ya.O. MEZHUEV, Yu.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, A.I. PISKAREVA, I.V. SOLOVYOVA INFLUENCE OF POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) CONCENTRATION ON RATE OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF PYRROLE IN AQUEOUS SOLUTION

The kinetics of oxidative polymerization of pyrrole in an aqueous solution with poly(N-vinylpyrolidone) was studied. It was shown that autocatalysis takes place. The influence of poly (N-vinylpyrolidone) concentration on the rate of oxidative polymerization of pyrrole in an aqueous solution was discovered and explained.

Key words: pyrrole, poly (N-vinylpyrrolidone), polymerization

O.V. ZAKHAROV, M.V. ULITIN, M.P. NEMTSEVA, I.K. OSIPOV, A.A. KOMAROV REACTION KINETICS OF 4-NITROTOLUENE HYDROGENATION ON SKELETAL NICKEL IN 2-PROPANOL AQUEOS SOLUTIONS. II. RATE CONSTANTS AND ACTIVATION ENERGY OF REACTION AT DIFFERENT HYDROGEN PRESSURES

The kinetic parameters of 4-nitrotoluene hydrogenation reaction on skeletal nickel catalyst in binary solvents 2-propanol-water were determined. The internal mass transfer stepes were shown to influence essentially on the observed reaction rates. The action of binary solvent composition and hydrogen pressure on rates and rate constants of 4-nitrotoluene hydrogenation on the catalyst equally accessible surface was connected with the peculiarities of hydrogen adsorption interactions with the surface active sites of skeletal nickel.

Key words: 4-nitrotoluene, skeletal nickel catalyst, hydrogen pressure, hydrogenation

Z.M. ARABOVA, Yu.M. DEDKOV, N.V. KORSAKOVA

RHODIUM (III) LABIALIZATION IN PROCESSES OF COLOUR REACTION CARRYING OUT

The optimal ways of rhodium (III) labialization at its determination by means of heterocyclic azocompounds were discussed. In the case under consideration the rhodium (III) labialization achieves by the decrease of its oxidation degree. The carbonyl chlorides were studied as possible labile compounds. The availability of mild carbonylation of rhodium (III) was shown using acetate-alcohol systems. The further its interaction with heterocyclic azocompounds was described.

Key words: rhodium, labialization, rodium carbonyl halogenation, acetate-alcohols media

M.S. PARFYENOVA, Yu.T. PANOV, E.V. ERMOLAEVA, V.T. ZEMSKOVA ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINING OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF CARBIDIZATION USING GENETIC ALGORITHM

An analytical method for determining the optimal process parameters of carbidization products in the form of a rectangular parallelepiped, a cylinder and a hollow axial symmetric truncated cone. In contrast to previously developed graph-analytical method the proposed algorithm automates the search process of technological parameters and to avoid the construction of nomograms at each new relationship.

Key words: foam carbides, carbidization, mathematical model, rate of heating, temperature gradient, gradient of the content of titanium carbide

O.G. KHELEVINA

CURING OF LIQUID OLIGODIMETHYLSILOXANDIOLS BY METHYLTRIACETOXYSILANE

Curing kinetics of liquid oligodimethylsiloxanediols with the methyltriacetoxysilane is described with the kinetic equation of the first order for irreversible reactions. The first order is observed on methyltriacetoxysilane at the change of its concentration on composition from 1 to 6 weight %. The effective rate constants of vulcanization and values of activation energy were calculated at 25-55 0 C. Considerations on curing mechanism of olygodimethylsiloxanediols were delivered.

Key words: curing, oligodimethylsiloxanediols, methyltriacetoxysilane

V.I. BESSHAPOSHNIKOVA

FIRE PROTECTIIVE MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBER MATERIALS

The technology of fire-resistant modification of (poly) acrylonitrile fibers with phosphorus-containing fire retarders under the action of laser radiation was developed. Effect of modifying on the processes of the pyrolysis and combustion, physical-mechanical and operating properties of fire-resistant polyacrylonitrile fibers and textile materials were studied. Oxygen index is increased to 27-29.5%.

Key words: technology, fire-resistant modification, (poly) acrylonitrile fiber, phosphorus-containing fire retarder, laser radiation

N.N. OSIPOV, M.V. KLYUEV, A.A. RAZUMOV, A.G. NAUMOV, K.V. SKVORTSOV, K.S. KHOR'KOV CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES

The modification of carbon nano tubes with various functional groups was carried out. The obtained materials were characterized with the complex of physical-chemical methods of analysis and it was used as additives for metalworking fluids at drilling. The use as additives dodecylamine-modified carbon nano tubes were shown to result in the torsion torque reduce of drill by 35-40%.

Key words: carbon nanotubes, chemical modification

P.V. MISHTA, G.I. LEPYOKHIN, A.P. SEMERNYA, E.A. BEDNARSKAYA EVAPORATION OF THIN FUEL FILM AT CONDITIONS OF INTENSIVE HEAT SINK FROM GAS SIDE

Dependence for determination of surface temperature of fuel film from the side of air flow was obtained for calculation of evaporation process which is carried out in the thermal phenomena of modern diesel engines.

Key words: fuel film, evaporation, mass exchange, film device

O.A. SEMENOV, A.N. LABUTIN, D.V. TARAKANOV ALGORITHMS OF DECISION-MAKING AT SUPPRESSION OF FIRES ON OBJECTS OF CHEMICAL INDUSTRY

In article the algorithms of detection of information on relative importance of the criteria necessary for decision-making on alignment of forces and means at suppression of fires on objects of the chemical industry were offered.

Key words: decision-making, fires suppression, algorithms of formalization of operational and tactical information

O.M. BALASHOVA, O.A. BRAGAZINA, G.M. KURDYUMOV POLYVARIANT EXPRESS TESTING AT LECTURES ON GENERAL CHEMISTRY

The poly variant express testing based upon the results of the comparative analysis of various ways of the lectures material knowledge with the constructible answers was proposed. Technique of testing was described. Detailed recommendations to organize polyvariant express testing during lectures and examples of tasks on general chemistry are given.

Key words: polyvariant express testing, designed answers, alternative answers

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 заголовок 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:

- <u>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!)</u>
- 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).

(cm. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> 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).
- <u>Для книг</u> 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 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: 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.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepeвodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: 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 ВИНИТИ 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. **<u>HE ДОПУСКАЕТСЯ</u>:** 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.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией</u> не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru