

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXI**

**№ 4**

Москва  
2017

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXI,  
У78 № 4 (185). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 98 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССhТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ**

Митрофанов М.С., Сергиевский В.В.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР УРАВНЕНИЯМИ  
КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ**..... 7

Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.

**ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОННОМ КОНТИНУУМЕ КАК ИНДИКАТОР  
СВЯЗЫВАНИЯ В ЦВИТТЕР-ИОНЕ, КЛАСТЕРЕ И КРИСТАЛЛЕ СЕРИНА**..... 10

Мазеина Г.С., Сухоруков А.Ю.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП ДЛЯ БОРОНОВЫХ КИСЛОТ НА  
ОСНОВЕ БОРАДАМАНТАНОВ** ..... 13

Бойцова А.А., Кондрашева Н.К.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АКТИВАЦИИ  
ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ** ... 16

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л.,

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ  
БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ** ..... 19

Захаров Н.А., Демина Л.И., Захарова Т.В., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В.,  
Киселёв М.Р.

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ОКСИДА ГРАФЕНА НА РАЗМЕР, МОРФОЛОГИЮ И  
РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В СОСТАВЕ  
НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ / ОКСИД ГРАФЕНА** ..... 22

Казимир А.Р., Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.

**НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМЕРАХ C5 ДИАМИДА  
ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА**..... 25

Бойцова А.А., Кондрашева Н.К.

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ Н-АЛКАНА С НАФТЕНОВЫМИ И  
АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ**..... 28

Непомнящая К.В., Хлопецкая О.Г., Мазитова Г.Т., Киенская К.И.

**ЗАВИСИМОСТЬ АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА  
ОТ ИХ ФОРМЫ** ..... 31

Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Аминов М.М., Демаков А.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W В ИМИТИРОВАННЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ..... 34**

Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДОВ РЗЭ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ..... 37**

Наговицына О.А., Рудаков А.М.

**АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ОСМОТИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТАМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  $\text{HClO}_4$  НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ ..... 40**

Тележкина А.В., Аминов М.М., Кузнецов В.В., Демаков А.Г.

**ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ Cr-P-W И ЕГО СВОЙСТВА ..... 43**

Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЛАНТАНОИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИЙДОМЕТАНА И ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ ..... 46**

Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... 49**

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕВОЛОКНА И ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ..... 52**

Аминов М.М., Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Демаков А.Г.

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Co-Cr-W И Cr-P-W, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ..... 55**

Щепкина М.М., Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Малышева К.А., Курьяков В.Н.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭРБИЯ..... 58**

Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  ..... 61**

Харламова Д.В., Иванова Н.К., Жилина О.В., Курьяков В.Н.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ..... 64**

Куприна А.Г., Румянцева Ю.В., Гаврилова Н.Н.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ ИСХОДНОЙ СОЛИ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА..... 67**

Иванова Н.К., Жилина О.В., Харламова Д. В.

**АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ  
ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КИСЛОЙ СРЕДЕ ..... 70**

Борисовская А.Е., Ачкасов М.Г., Колесников В.А.

**ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ  $\text{CaCl}_2$  ОТ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ..... 73**

Кленова А.О., Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Деркачева И.В., Курьяков В.Н.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДА  
САМАРИЯ ..... 76**

Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Костюченко И.О., Щербаков В.В.

**ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ НИТРАТА  
ЛИТИЯ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГЦ ..... 79**

Штында А.О., Жилина О.В.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НИТРАТОМ ЦЕРИЯ ..... 82**

Фигурина И.В., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

**НЕСТЕХИОМЕРИЯ И СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
СЕЛЕНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ ..... 85**

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ПАРАФИНОВ  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$  И  $\text{C}_{23}\text{H}_{58}$  И ИХ СМЕСЯХ ..... 88**

Хатунцева Е.А., Сухоруков А.Ю.

**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ НИТРОЗОАЛКЕНОВ ..... 91**

Шакуров Р.И., Кузнецов В.В.\* , Филатова Е.А., Кузнецов В.В.\*\*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПУТЕМ ЕГО  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОСОЗДАНИЯ В СПЛАВ С КОБАЛЬТОМ ..... 94**

# **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ**

УДК 54-145.2:544.32

Митрофанов М.С., Сергиевский В.В.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР УРАВНЕНИЯМИ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ****Митрофанов Михаил Сергеевич**, соискатель, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия.**Сергиевский Валерий Владимирович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия, vserg@mail333.com

*В работе представлено уравнение обоснованной ранее кластерной модели, связывающее давление пара над раствором с составом жидкой фазы. Модель применима для бинарных растворов неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, в неидеальность которых основной вклад вносит ассоциация одного из компонентов. На примере смесей некоторых алифатических спиртов с алканами и ароматическими углеводородами установлена адекватность описания экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** равновесие жидкость-пар, молекулярная ассоциация, кластерная модель, спирт, углеводород.

**VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA MODELING BY THE CLUSTER MODEL EQUATION**

Mitrofanov M.S., Sergievskii V.V.

National Nuclear Research University "MEPhI", Moscow, Russia

*In this work grounded earlier cluster model equation relating vapor pressure to its composition is presented. The model can be used for binary mixtures of non-electrolytes, which exhibit positive deviations from Raoult's law because of the association of one of the components. On the example of mixtures of some aliphatic alcohols with alkanes and aromatic hydrocarbons adequacy of the description of experimental data is established.*

**Keywords:** vapor-liquid equilibria, molecular association, cluster model, alcohol, hydrocarbon

**Введение**

Исследование равновесия жидкость-пар широко используется для оптимизации различных физико-химических процессов. Вследствие этого сохраняется актуальность развития моделей реальных растворов. Ранее в [1] для бинарных растворов полностью смешивающихся неэлектролитов в аналитическом виде обоснованы уравнения, устанавливающие зависимость давления насыщенного пара над раствором и некоторых избыточных свойств раствора от состава жидкой фазы. Модель применима для бинарных растворов неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, в неидеальность которых основной вклад вносит ассоциация одного из компонентов. Настоящая работа является частью систематических исследований, проводимых на кафедре химии НИЯУ МИФИ по исследованию и описанию свойств растворов на основе кластерных представлений. В статье представлены результаты проверки адекватности модели для некоторых смесей алифатических спиртов с алканами и ароматическими углеводородами.

**Уравнения модели**

В [2] приводится вывод коэффициентов активности для уравнения кластерной модели. Для коэффициента активности растворителя получено следующее уравнение:

$$\ln f_s = A_1 x_1^{r_1+1}, \quad (1)$$

где  $r_1 = D_1/A_1$ ,  $D_1 = D(X=1)$ ,  $A_1 = A(X=1)$  – дисперсия и среднее распределения ассоциатов по числам ассоциации в стандартном состоянии при мольной доле растворенного вещества  $x = 1$ .

При совместном рассмотрении уравнения Гиббса-Дюгема и уравнения (1) получено следующее выражение для коэффициента активности растворенного вещества:

$$\ln f = \frac{A_1}{r_1} (1 + r_1 x_s) x_1^{r_1}, \quad (2)$$

Выражение зависимости давления пара над раствором имеет вид

$$P = P^0_a + P^0_s a_s, \quad (3)$$

где  $P^0$  и  $P^0_s$  – давление пара над чистым веществом и растворителем,  $a = fx$  и  $a_s = f_s x_s$  – активности соответствующих компонентов. Подстановка (1) и (2) в (3) приводит к выражению, описывающему давление пара над раствором в рамках кластерной модели.

**Моделирование экспериментальных данных** проводили минимизацией функции среднеквадратичной ошибки. В качестве критерия оптимизации использовали величину стандартного отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^v (Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}})^2}{v - b - 1}}, \quad (4)$$

где  $Y_{j,\text{exp}}$  и  $Y$  – экспериментальное и расчетное значения давления пара в  $j$ -ой точке,  $v$  – количество экспериментальных точек,  $b$  – число эмпирических параметров  $\theta$  в уравнении модели. Средняя относительная погрешность определялась по формуле:

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^v \left| \frac{Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}}}{Y_{j,\text{exp}}} \right|}{v} \cdot 100, \% \quad (5)$$

В общем случае целевая функция может иметь несколько экстремумов. Для предотвращения связанных с этим ошибок, минимизацию проводили методом мултистарта.

Проверка адекватности модели включает в себя сопоставление результатов моделирования с приведенными в литературе данными, проверку симметричности уравнения модели. В настоящей работе проводился анализ некоторых смесей алифатических спиртов с алканами и ароматическими углеводородами. Для таких систем в литературе надежно установлено, что их неидеальность связана в первую очередь с ассоциацией спиртов.

Для рассмотренных в [3] систем вида алифатический спирт + алкан приведены концентрационные зависимости давления пара над раствором при различных температурах. С помощью уравнения (3) производилась идентификация параметров кластерной модели. Результаты моделирования давления пара над раствором для некоторых систем приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты моделирования давления пара в системах алифатический спирт + алкан в рамках кластерной модели при различных температурах

Т, К	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %
	Ассоциирован спирт					Ассоциирован алкан				
Этанол + гексан										
298.15	2.14	1.46	0.69	0.75	2.63	2.55	3.16	1.24	1.10	3.80
313.15	1.99	1.33	0.67	0.83	1.30	2.41	3.08	1.28	1.31	2.13
Этанол + гептан										
303.15	2.08	1.31	0.63	0.44	2.05	2.54	3.24	1.27	0.64	2.76
323.15	2.02	1.34	0.66	1.14	2.26	2.52	3.37	1.34	1.71	3.23
Этанол + октан										
313.15	2.12	1.60	0.76	0.70	2.92	2.40	2.68	1.11	0.41	3.79
338.15	1.92	1.40	0.73	1.43	2.41	2.29	2.93	1.28	2.09	3.38
Пропанол + гексан										
298.15	1.73	0.90	0.52	0.31	1.20	2.36	3.60	1.53	0.73	2.94
313.15	1.67	0.85	0.51	0.51	1.29	2.35	3.77	1.61	1.22	3.13
Пропанол + гептан										
278.16	1.95	1.21	0.62	0.04	1.40	2.46	3.32	1.35	0.08	2.67
313.15	1.76	0.94	0.54	0.29	1.56	2.41	3.65	1.52	0.56	2.97
333.15	1.72	1.02	0.59	0.61	1.38	2.25	3.16	1.40	1.17	2.53
Бутанол + гексан										
288.15	1.55	0.66	0.42	0.18	2.17	2.22	3.5	1.58	0.44	4.53
313.15	1.50	0.69	0.46	0.39	1.49	2.09	3.22	1.54	1.04	3.41
333.15	1.42	0.67	0.47	0.56	0.70	2.04	3.45	1.69	1.72	2.20
Бутанол + гептан										
313.15	1.61	0.86	0.53	0.16	1.29	2.18	3.23	1.48	0.35	2.77
333.15	1.54	0.86	0.56	0.27	0.95	2.04	2.96	1.45	0.66	2.26
363.15	1.42	0.87	0.61	0.54	0.61	1.83	2.61	1.42	1.31	1.49
Пентанол + гексан										
303.15	1.38	0.51	0.37	0.18	1.37	2.12	3.79	1.79	0.71	5.63
323.15	1.31	0.52	0.40	0.29	0.94	1.99	3.51	1.76	1.30	4.48
Пентанол + гептан										
313.15	1.41	0.61	0.43	0.10	1.09	2.08	3.55	1.71	0.34	3.46
348.15	1.35	0.73	0.54	0.25	0.59	1.83	2.77	1.51	0.85	2.10
368.15	1.28	0.78	0.61	0.26	0.29	1.66	2.38	1.43	1.06	1.30

Таблица 2. Результаты моделирования давления пара в системах алифатический спирт + ароматический углеводород в рамках кластерной модели при различных температурах

T, K	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %
	Ассоциирован спирт					Ассоциирован алкан				
Метанол + толуол										
293.15	1.90	1.16	0.61	0.36	2.34	2.42	3.41	1.41	0.63	3.91
313.15	1.82	1.10	0.60	0.91	2.17	2.43	3.75	1.55	1.75	4.44
333.15	1.83	1.32	0.72	1.71	1.77	2.15	2.69	1.25	2.70	2.80
Этанол + бензол										
303.15	1.52	0.74	0.48	0.11	0.41	2.17	3.52	1.62	0.37	1.30
318.15	1.46	0.73	0.50	0.18	0.37	2.10	3.49	1.66	0.73	1.46
333.15	1.44	0.81	0.57	0.25	0.22	1.97	3.10	1.57	0.94	1.04
1-бутанол + бензол										
298.15	1.20	0.48	0.41	0.08	0.56	1.86	3.60	1.94	0.30	1.95
338.15	1.01	0.45	0.44	0.05	0.06	1.52	2.76	1.82	0.70	1.38
1-бутанол + 1,4-диметилбензол										
313.15	1.38	0.76	0.55	0.02	0.45	1.91	3.05	1.59	0.06	1.20
333.15	1.35	0.95	0.71	0.06	0.43	1.63	2.10	1.29	0.11	0.76
353.15	1.25	0.94	0.76	0.12	0.35	1.45	1.78	1.23	0.21	0.61
1-бутанол + этилбензол										
313.15	1.38	0.76	0.55	0.02	0.45	1.91	3.05	1.59	0.06	1.20
333.15	1.35	0.95	0.71	0.06	0.43	1.63	2.10	1.29	0.11	0.76
353.15	1.25	0.94	0.76	0.12	0.35	1.45	1.78	1.23	0.21	0.61

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что при выборе углеводорода в качестве ассоциированного компонента для всех систем и при всех температурах существуют решения задачи идентификации. Тем не менее, при предположении об ассоциации алкана погрешности существенно возрастают. Кроме этого, дисперсия числа ассоциации при выборе алкана превышает само значение числа ассоциации. Аналогичные расчеты были проведены для систем вида алифатический спирт + ароматический углеводород, рассмотренных в [4].

Для систем с ароматическими углеводородами наблюдается аналогичное соотношение погрешностей и дисперсий числа ассоциации. Таким образом, уравнение модели симметрично и результаты моделирования для обоих классов систем согласуются с установленными в литературе фактами.

#### Заключение

Рассмотрены бинарные смеси полностью смешивающихся неэлектролитов, в неидеальность которых определяющий вклад вносит ассоциация одного из компонентов. Установлено, что кластерная модель с хорошей точностью описывает давление пара над растворами спиртов в алканах и

ароматических углеводородах. Показана симметричность уравнения модели. Показано, что результаты моделирования согласуются с приведенными в литературе данными.

#### Список литературы

1. Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Митрофанов М.С. Определение констант ассоциации в бинарных смесях неэлектролитов по данным равновесия жидкость-пар // Конденсированные среды и межфазные границы 2012. Т. 14. №. 2. С. 233-238.
2. Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Митрофанов М.С. Анализ равновесий жидкость-пар на основе кластерной модели растворов // IV Международная конференция «Проблемы математической и теоретической физики и математическое моделирование»: сборник докладов – М: НИЯУ МИФИ, 2016. С. 213-215.
3. Goral M. et al. Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol – n-Alkane Systems // Journal of physical and chemical reference data. 2002. Т. 31. №. 3. С. 701-748.
4. Goral M. et al. Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 3: Binary Alkanol – Aromatic Hydrocarbon Systems // Journal of physical and chemical reference data. 2004. Т. 33. №. 3. С. 959-997.

УДК 544.18

Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.

**ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОННОМ КОНТИНУУМЕ КАК ИНДИКАТОР СВЯЗЫВАНИЯ В ЦВИТТЕР-ИОНЕ, КЛАСТЕРЕ И КРИСТАЛЛЕ СЕРИНА****Коротенко Василий Николаевич**, магистрант 1 курса факультета естественных наук.**Егорова Анна Николаевна**, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии, e-mail: [anegor@muctr.ru](mailto:anegor@muctr.ru)**Цирельсон Владимир Григорьевич**, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой химии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9.

*По распределению кинетической составляющей давления неоднородного электронного газа, полученной из теоретической и экспериментальной электронных плотностей, охарактеризованы ковалентные и нековалентные внутримолекулярные взаимодействия в изолированном цвиттер-ионе, кластере и кристалле серина.*

**Ключевые слова:** серин; давление электронного газа; внутримолекулярные нековалентные взаимодействия; метод функционала плотности.

**THE INTERNAL PRESSURE IN THE ELECTRONIC CONTINUUM AS AN INDICATOR OF CHEMICAL BINDING IN ZWITTER-ION, CLUSTER AND CRYSTALLINE SERINE**

Korotenko V.N., Egorova A.N. \*, Tsirelson V.G.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The distribution of the kinetic part of the pressure of the inhomogeneous electron gas, obtained from the theoretically calculated and experimental electron densities, is used to characterize the covalent and non-covalent intramolecular interactions in a zwitter-ion, a cluster and a crystal of serine.*

**Keywords:** serine; the pressure of the electron gas; intramolecular noncovalent interactions; density functional method

Трехмерная организация молекулярных систем и особенности внутримолекулярных химических связей определяются пространственным распределением электронов в валентных электронных оболочках атомов и их взаимодействием. При образовании молекул и кристаллов возникают локальные области концентрации и деконцентрации электронов, картину которых позволяет установить анализ локального давления внутри неоднородного электронного континуума [1]. Результирующая картина распределения давления электронов, зависит от типа химического связывания. Распределение изотропного внутреннего давления неоднородной электронной среды  $p(\mathbf{r})$  связано с электростатическими  $p^M(\mathbf{r})$  и квантовыми - кинетическим  $p^S(\mathbf{r})$  и обменным  $p^X(\mathbf{r})$ - эффектами:

$p(\mathbf{r}) = p^M(\mathbf{r}) + p^S(\mathbf{r}) + p^X(\mathbf{r})$ . Эти составляющие зависят от электронной плотности (ЭП), градиента ЭП и лапласиана ЭП и могут быть получены как из рассчитанных волновых функций, так из прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента; соответствующие формулы получены в [1].

Цель данной работы - охарактеризовать ковалентные и нековалентные внутримолекулярные взаимодействия в изолированном цвиттер-ионе,

кластере и кристалле серина по распределению кинетической составляющей давления неоднородного электронного газа, полученному из теоретически рассчитанной и экспериментальной электронных плотностей. Серин - заменимая аминокислота, которая в газовой фазе существует в неионизированной форме, а в конденсированном состоянии (раствор, кристалл) трансформируется в цвиттер-ион. Входя в состав почти всех природных белков, серин представляет собой важный модельный объект для анализа различных внутримолекулярных взаимодействий в элементах живых систем, доступный неэмпирическим квантово-химическим расчетам высокого уровня.

Конформационный анализ нейтральной молекулы серина выявил существование 51 конформера. Из них к путем искусственного переноса атома водорода COOH-группы в область неподелённой электронной пары атома азота NH<sub>2</sub>-группы при неявном учете воды как растворителя в рамках метода SMD/B3LYP/6-311++G\*\* получен 51 стабильный конформер цвиттер-иона серина. Анализ этих конформеров и цвиттер-иона в кристалле серина [2] показал, что геометрия одного из наиболее устойчивых конформеров ( $\Delta E = 4.4$  кДж/моль, рис.1) очень близка к таковой в кристалле. Этот конформер был выбран в качестве основного объекта исследования. Экспериментальная ЭП получена из прецизионных

рентгенодифракционных данных (измерения при 20 К) для молекулярного кристалла DL-серина в виде параметров мультипольной модели [2]. Теоретическую ЭП получили квантово-химическим моделированием кластера из семи молекул, «вырезанного» из элементарной ячейки кристалла серина. Оптимизацию геометрии выбранного конформера цвиттер-иона и кластера проводили методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) по программе GAMESS (версия PC/2003US) [3] до локализации стационарного состояния. Отсутствие мнимых частот колебаний ядер подтвердило достижение минимума энергии найденных структур. Полученные многоэлектронные волновые функции использовали для расчета теоретической ЭП и ее характеристик. Распределение кинетической компоненты внутреннего давления неоднородного электронного континуума из волновых функций вычислено с использованием программы MULTIWFN [4], а из экспериментальной ЭП – по программе WinXPRO [5].

Совместное применение квантово-топологического анализа электронной плотности (теория QTAIMС) [6] и методов приведенного градиента электронной плотности (RDG) [7] и взаимодействующих атомов (IQA) [8] показало ранее, что кроме ковалентных связей в изолированном цвиттер-ионе, кластере и в кристалле серина могут присутствовать латентные (энергетически возможные) нековалентные взаимодействия O2...H1/H3, O3...H3 и O1...H7, не сопровождающиеся образованием связевых путей между атомами [9]. Возможность образования таких взаимодействий между атомами O2 и H1 и O2 и H3 отмечена во всех трех изученных системах, а их появление или исчезновение между атомами O3 и H3 (присутствуют в цвиттер-ионе и в кластере) и атомами O1 и H7 (присутствуют в цвиттер-ионе и в кристалле) связано с изменением межатомных расстояний при переходе молекулы в кластер или кристалл. Парные межатомные энергии  $E_{\text{int}}$ , рассчитанные методом IQA для указанных на рис. 1 пар атомов, в цвиттер-ионе ( $E_{\text{int}} = -50,3 \div -350,4$  кДж/моль) и молекулярном кластере ( $E_{\text{int}} = -33,2 \div -319,9$  кДж/моль), сравнимы по величине, отрицательны и отвечают связыванию.

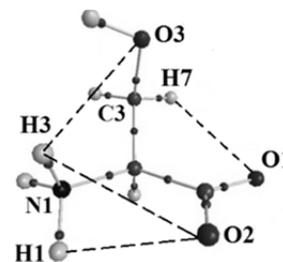


Рис. 1. Цвиттер-ион серина: показаны атомы и критические точки ковалентных связей; пунктиром обозначены возможные (латентные) взаимодействия.

Кинетическая составляющая распределения изотропного внутреннего давления неоднородного электронного газа  $p^S(\mathbf{r})$  во внутримолекулярных фрагментах, включающих указанные пары атомов, представлена на рисунке 2. В расчетах использовались как теоретическая (цвиттер-ион, кластер), так и экспериментальная (кристалл серина) ЭП. Электронный континуум сжат вдоль ковалентных N1-H1/H3 и C3-H7 связей, образуя локальные мостики, отвечающие электронным концентрациям связывающих электронных пар; они разделены седловыми точками в функции  $p^S(\mathbf{r})$  на линиях связей. Видны также максимумы  $p^S(\mathbf{r})$ , соответствующие несвязывающим (неподеленным) электронным парам атомов N1 и C3. Их взаимное расположение отвечает  $sp^3$ -гибридации атома N1 и  $sp^2$  – атома C3. В кластере, и особенно в кристалле, значения  $p^S(\mathbf{r})$  между атомами O2...H1/H3, O3...H3 и O1...H7, которые не соединены линиями связей, становятся менее отрицательными. В противоположность ковалентным связям, распределение давления здесь не показывает седловой точки. Между парами атомов O2...H1 и O2...H3, где RDG во всех исследованных нами системах устойчиво указывает на возможность образования латентных связей, распределение  $p^S(\mathbf{r})$  практически идентично. Для случаев, когда по данным RDG возможность образования латентных взаимодействий между атомами отсутствует (O3 и H3 – кристалл; O1 и H7 – кластер), кинетическая компонента давления более положительна, а ее распределение в пространстве между атомами более однородно.

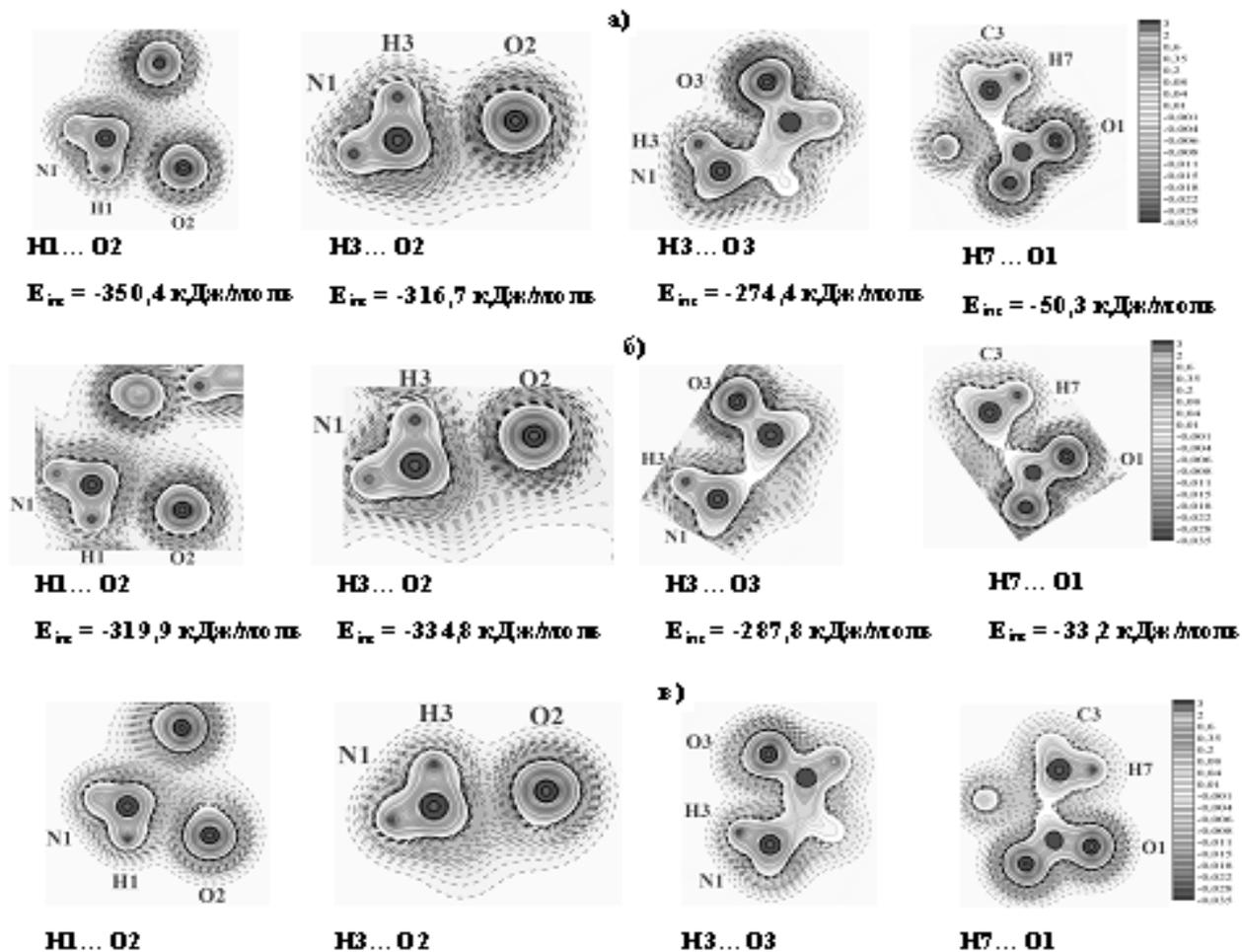


Рис. 2. Распределение кинетической части  $p^S(r)$  внутреннего электронного давления в серине: а) цвиттер-ион; б) кластер, в) кристалл. Плоскости сечений проведены через указанные атомы. Изолинии представлены в интервалах:  $-0,034 \div -0,020$  а.е. с шагом  $0,002$  а.е.;  $-0,020 \div 0$  а.е. с шагом  $0,001$  а.е.;  $0 \div 0,10$  с шагом  $0,02$  а.е.;  $0,1 \div 1,0$  а.е. с шагом  $0,1$  а.е.;  $1,0 \div 3,0$  а.е. с шагом  $0,2$  а.е. Положительным значениям отвечают непрерывные линии, отрицательным – пунктирные.  $E_{int}$  - парные межатомные энергии в цвиттер-ионе и молекулярном кластере (указаны рассматриваемые пары атомов)

Таким образом, внутреннее давление в электронном континууме является дескриптором химического связывания, образуя локальные мостики, отвечающие электронным концентрациям связывающих электронных пар, которые в случае возникновения линий связи между атомами, разделены седловыми точками, тогда как для латентных взаимодействий такая деталь структуры не проявляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 16-03-00057а).

#### Список литературы

1. Tsirelson V.G., Stash A.I. and Tokatly I.V. Bonding in Molecular Crystals from the Local Electronic Pressure Viewpoint // *Mol. Phys.* 2016. Vol. 114. P. 1260-1269.
2. Dittrich B., Hübschle C. B., Messerschmidt M., et. al. The invariom model and its application: refinement of DL-serine at different temperatures and resolution // *Acta Cryst.* 2005. A61. P. 314–320.
3. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

4. <http://multiwfn.codeplex.com> (дата обращения: 10.04.2017).
5. Stash A., Tsirelson V. Developing WinXPRO - A Software for Determination of the Multipole-Model Based Properties of Crystals // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 2086–2089.
6. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
7. Zupan A., Burke K., Ernzerhof M., et. al. Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. № 24. P. 10184-10193.
8. Pendas A.M., Blanco M.A., Francisco E.J. A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules // *J. Chem. Theory Comput.* 2006. № 2. P. 90–98.
9. Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г. Анализ нековалентных внутримолекулярных взаимодействий в кристалле серина: совместное применение квантово-химического расчета и рентгеновского дифракционного эксперимента // *Успехи в химии и химической технологии.* 2015. Т.29. №1. С.46-48.

УДК 547.1

Мазеина Г.С., Сухоруков А.Ю.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП ДЛЯ БОРОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ БОРАДАМАНТАНОВ**

**Мазеина Галина Сергеевна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: mmvi5444@gmail.com

**Сухоруков Алексей Юрьевич**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории функциональных органических соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

*В статье предлагается новый тип защитных групп для бороновых кислот, устойчивых в щелочных условиях. Показана возможность применения предложенной стратегии защитных групп для модулярного синтеза полиарильных соединений из 4-бромфенилбороновой кислоты.*

**Ключевые слова:** защитные группы, реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура, бородаммантаны

**DESIGN OF NEW PROTECTIVE GROUPS FOR BORONIC ACIDS BASED ON BORADAMANTANES**

Mazeina G.S., Sukhorukov A.Yu.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

The paper proposes a new type of protective groups for boronic acids that are stable under alkaline conditions. The possibility of using the proposed protective groups strategy for the modular synthesis of polyaryl compounds from 4-bromophenylboronic acid has been shown.

**Keywords:** protective groups, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, boradamantanes

**Введение**

Катализируемое палладием сочетание производных борорганических кислот с органическими галогенидами – реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура – является одним из самых удобных и надежных способов формирования С-С связи. Эффективность этой реакции, а также стабильность исходных борорганических кислот на воздухе способствуют самому широкому ее применению. В настоящее время совершенствуются используемые каталитические системы, что позволяет эффективно синтезировать множество органических соединений, включающих в себя

полиарильные фрагменты, с их дальнейшим использованием в науке и технологии.

В последние годы практикуется использование галогенсодержащих борорганических кислот в качестве бифункционального реагента в реакциях кросс-сочетания. Для этого применяется стратегия введения защитных групп: бороновая кислота дезактивируется защитной группой, что позволяет соединению вступать в реакцию кросс-сочетания в качестве галогенидного реагента [1], а дальнейшее снятие защитной группы дает возможность проводить реакцию с противоположного конца (Схема 1).

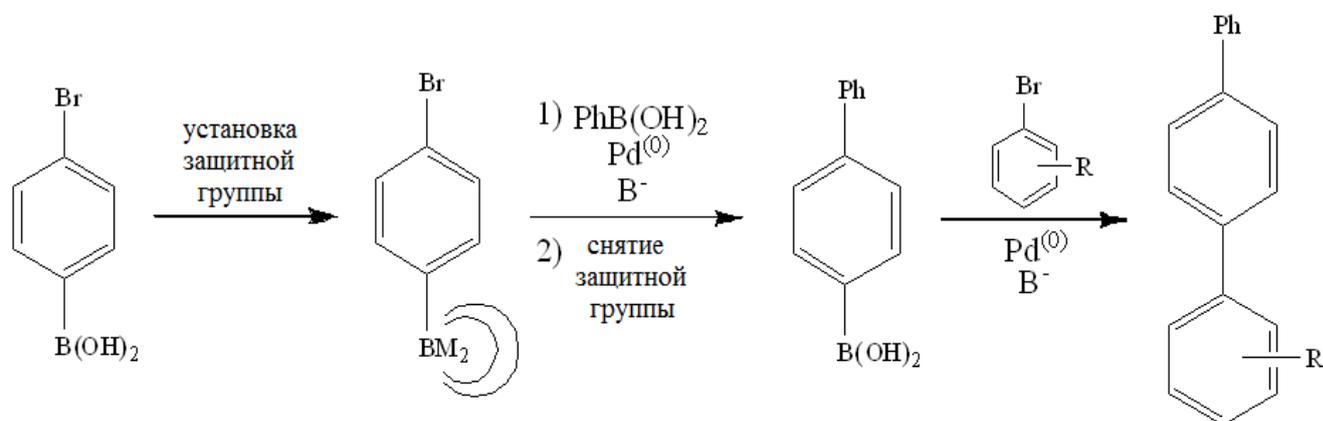


Схема 1. Общая схема синтеза

Однако, несмотря на ключевую роль бороновых кислот в этих реакциях, их разложение в условиях реакции (отрыв борсодержащей группировки, окисление и палладий-катализируемое гомосочетание) накладывает значительное ограничение на область их применения. Кроме того, присущая бороновым кислотам неустойчивость усложняет их применение при обычных условиях (воздух, влажность, кислород и температура) и методиках очистки (силикагель). Для решения этих проблем были разработаны различные защитные группы, охватывающие широкий диапазон физических, химических и реакционных характеристик, которые можно использовать в различных ситуациях.

Циклические эфиры широко используются в роли защитных групп для бороновых кислот. При взаимодействии бороновых кислот с диолами или дикарбоновыми кислотами (например, MIDA) [2] происходит образование диэфиров [3], а также (из-за наличия еще одной свободной орбитали у бора) орто-эфиров. Однако, такие защитные группы нестабильны в щелочной среде, в которой проводятся реакции Сузуки-Мияура, и, соответственно, не могут быть использованы для реализации последовательности, показанной на Схеме 1. В литературе [4] имеется пример образования устойчивого в щелочной среде триоксоборадамантана, который применяется исследователями в качестве защитной группы в реакции кросс-сочетания. Однако, высокие выходы продуктов достигаются лишь при трехкратном избытке бороновой кислоты и при использовании достаточно сложных комплексов палладия, таких как комплекс [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) с дихлорметаном, дихлорид бис(трифенилфосфин)палладия (II) и др. Нашей научной группой недавно было опубликовано исследование, касающееся получения оксозаборадамантанов и диадамантанов из оксимов

и бороновых кислот [5]. Аддукты бороновых кислот и оксимов устойчивы при нагревании в щелочной среде, и, следовательно, совместимы с условиями реакции Сузуки. Таким образом, цель нашей работы заключается в применении тримеров оксимов как защитных групп для бороновых кислот в реакции Сузуки-Мияура на примере получения триаренов из 4-бромфенилбороновой кислоты с использованием более доступного катализатора и минимального избытка бороновой кислоты.

## Результаты и их обсуждение

На первой стадии осуществлялось введение защитной группы – 2,4,10-триокса-1,5,7-триаза-3-борадамантана и диадамантана. Далее была проведена реакция Сузуки с фенилбороновой кислотой и последующее снятие защитной группы. На конечном этапе получали триарены посредством наращивания цепи с другого конца (Схема 1).

На первом этапе осуществляется введение защитной группы для бороновой кислоты путем конденсации 4-бромфенилбороновой кислоты с оксимом формальдегида или трис-оксимом  $Ox_3H_3$ . в присутствии поташа (Схема 2). В результате с выходами, близкими к количественным, были получены аддукты *1a* и *1b*, представляющие собой ат-комплексы исходной бороновой кислоты адамантановой (диадамантановой) структуры. Строение обоих продуктов было подтверждено с помощью методов ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{11}B$ , а также данными масс-спектрометрии высокого разрешения. В  $^1H$ -спектре *1a* присутствуют сигналы, характерные для  $CH_2$ -групп – два дублета, соответствующие аксиальным и экваториальным протонам. В  $^{13}C$  ЯМР спектре также присутствуют характерные сигналы  $CH_2$ -фрагментов в 73,9 м.д. Аддукты *1a* и *1b* стабильны вплоть до температуры плавления и разрушаются лишь при действии сильных кислот.

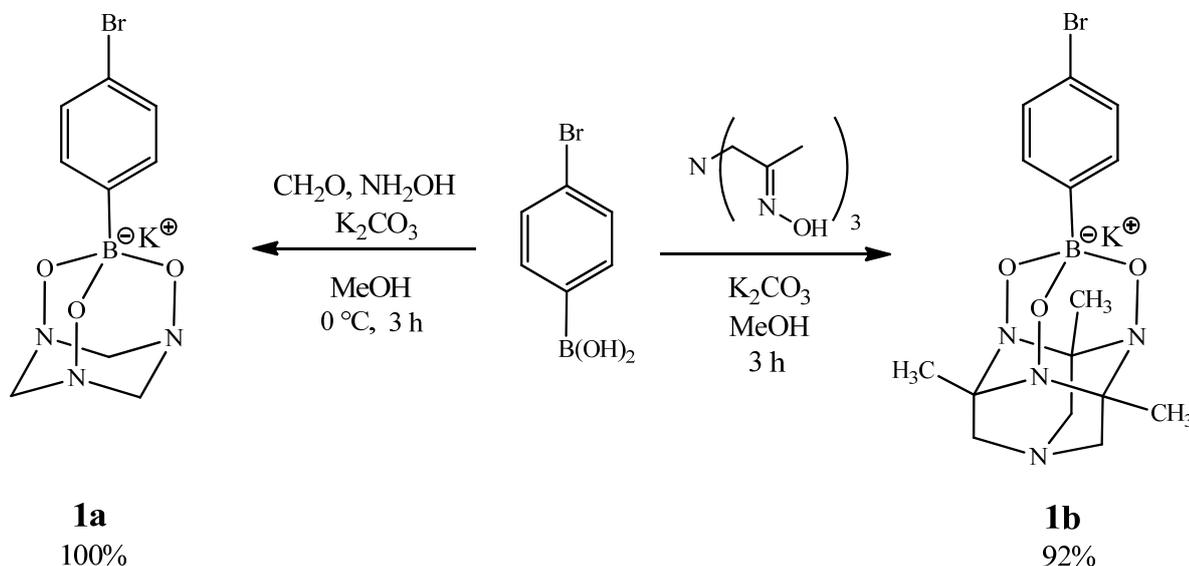


Схема 2. Установка защитных групп на бороновую кислоту

Реакция Сузуки проводилась взаимодействием соединения **1a** с фенолбороновой кислотой (1,1 эк.) в различных растворителях с выходами до 86% (Схема 3). В качестве катализатора использовался ацетат палладия (5 mol. %), в качестве основания – фосфат калия. В результате скрининга условий реакции было найдено, что максимальный выход продукта 86% достигается при использовании смеси этанол-вода в соотношении 5:1 в качестве растворителя.

Строение продукта реакции – соединения **2** – подтверждено данными масс-спектрометрии высокого разрешения, ПМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В  $^1\text{H}$ -спектре присутствуют сигналы, характерные и для  $\text{CH}_2$ -групп, и для ароматических

протонов – два мультиплета и два дублета со сходной константой спин-спинового взаимодействия. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре наблюдаются характерные сигналы  $\text{CH}_2$ -фрагментов в 72,6 м.д. Соединение **1b** также вводилось в реакцию Сузуки, что приводило к соответствующему продукту кросс-сочетания **2b**, хотя и с меньшим выходом, чем **2a**.

Полученное на предыдущей стадии соединение **2** обрабатывалось водным раствором соляной кислоты (Схема 3). После снятия защитной группы была проведена реакция Сузуки с полученной бифенилбороновой кислотой путем ее взаимодействия с 4-нитробромбензолом, в результате чего был получен нитротрифенил **4**.

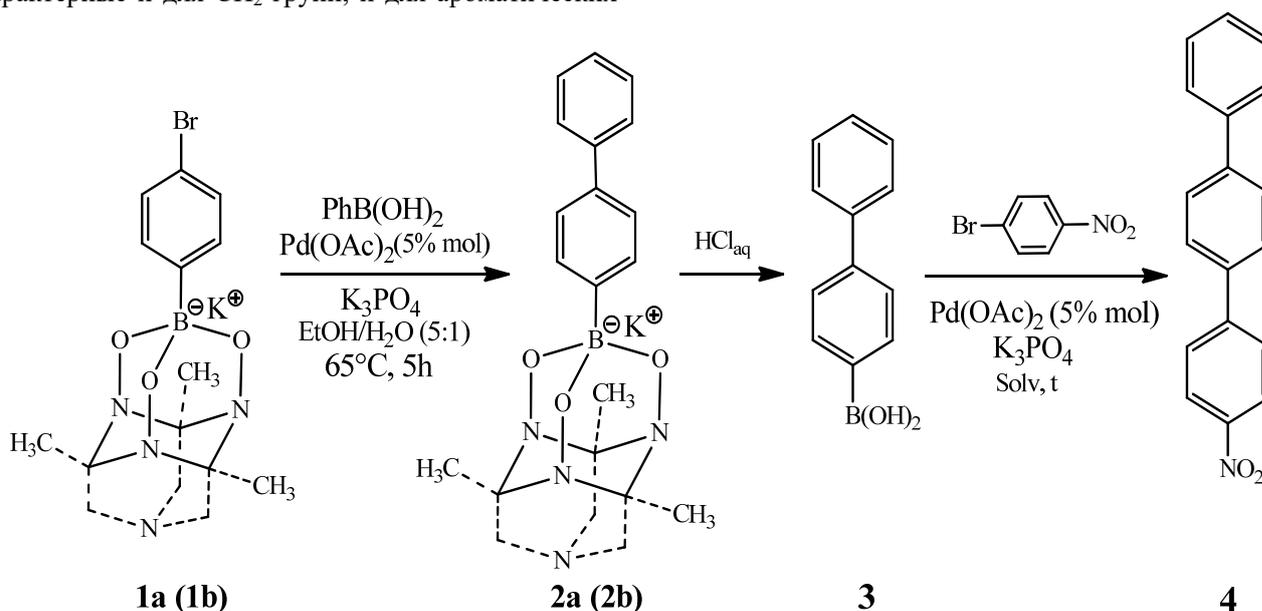


Схема 3. Получение целевого соединения

В настоящее время нами исследуется возможность получения других полиарильных продуктов на основе предложенной синтетической последовательности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-50-00126.

#### Список литературы

1. H. Noguchi, K. Hojo, M. Suginome. Boron-Masking Strategy for the Selective Synthesis of Oligoarenes via Iterative Suzuki-Miyaura Coupling. // J.A.C.S., 2007, 758-759.
2. E. P. Gillis, M. D. Burke. A Simple and Modular Strategy for Small Molecule Synthesis: Iterative Suzuki-

Miyaura Coupling of B-Protected Haloboronic Acid Building Blocks. // J.A.C.S., 2007, 6716-6717.

3. J. Yan, S. Jin, B. Wang. A novel redox-sensitive protecting group for boronic acids, MPMP-diol. // Tetrahedron Lett., 2005, 8503-8505.

4. Sh. Kuno, T. Kimura, M. Yamaguchi. Scyllo-inositol as a convenient protecting group for aryl boronic acids in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. // Tetrahedron Lett., 2014, 720-724.

5. I. Golovanov, A. Sukhorukov, Yu. Nelyubina, Yu. Khomutova, S. Ioffe, V. Tartakovsky. Synthesis of B,O,N-Doped Adamantanes and Diamantanes by Condensation of Oximes with Boronic Acids. // J. Org. Chem., 2015, 6728-6736.

УДК 665.637.566

Бойцова А.А., Кондрашева Н.К.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**Бойцова Александра Александровна, аспирант 3 года обучения, e-mail: [cadaga@mail.ru](mailto:cadaga@mail.ru),

Кондрашева Наталья Константиновна, профессор, заведующий кафедрой «Химические технологии и переработка энергоносителей»,

Санкт-Петербургский горный университет, г.Санкт-Петербург, Россия

199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2

*Серьезной проблемой современной нефтяной отрасли является повышение уровня добычи тяжелой нефти, которая содержит значительное количество примесей (асфальтены, сера, металлы). Представлены физико-химические свойства тяжелой нефти Ярегского месторождения и ее атмосферного остатка. На основании проведенных исследований структурно-механических свойств нефти и атмосферного остатка определена свободная энергия, энтальпия и энтропия активации вязкого течения, а также зависимость частоты перескока молекул от температуры.*

**Ключевые слова:** реология, тяжелая нефть, структурно-механические свойства, квазитермодинамические параметры активации вязкого течения

**RESEARCH OF QUASI-THERMODYNAMIC PARAMETERS OF VISCOUS FLOW ACTIVATION OF MULTICOMPONENT HYDROCARBON SYSTEMS**

Boytsova A.A., Kondrasheva N.K.

Saint. Petersburg Mining University, Saint. Petersburg, Russia

*A serious problem in modern oil industry is the increase of heavy oil recovery, which contains a significant amount of impurities (asphaltenes, sulfur, metals). The physical and chemical properties of Yarega heavy oil and its atmospheric residue are presented. Based on the studies of structural and mechanical properties of oil and atmospheric residue, it was determined the free energy, enthalpy and entropy of activation of a viscous flow, as well as the dependence of the hopping frequency of molecules on temperature.*

**Keywords:** rheology, heavy oil, structural and mechanical properties, quasi-thermodynamic parameters of viscous flow activation

Серьезной проблемой современной нефтяной отрасли является повышение уровня добычи тяжелой нефти, основные проблемы при использовании которой создаются ее низкой подвижностью как в пластовых условиях, так и на поверхности [1].

Необходимым этапом предварительных исследований при реализации того или иного технологического процесса является проведение специальных реологических испытаний этих жидкостей, которые позволят прогнозировать реологические свойства разрабатываемых нефтяных компаундированных систем, а также выбирать эффективные методы регулирования этих свойств [2].

С целью выявления изменения структуры нефти в результате ректификации объектом исследования является тяжелая нефть Ярегского месторождения [3], а также атмосферный остаток этой нефти, полученный при перегонке, основные физико-химические свойства которых приведены в таблице 1.

Создание эффективных методов регулирования реологических характеристик нефтей невозможно без изучения структурных превращений и количественной оценки межмолекулярного взаимодействия в них [2]. Такие исследования могут быть проведены на основе активационной теории течения Френкеля Я.И и Эйринга Г. [4] и материалах реологических исследований нефтей.

**Таблица 1. Физико-химические свойства тяжелой ярегской нефти и атмосферного остатка**

Показатель	Ярегская нефть	Атмосферный остаток
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	939,8	964
°API	19	15
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	562,18	-
Кинематическая вязкость при 80°C, мм <sup>2</sup> /с	-	150,53
Температура застывания, °C	-18	-10
Содержание серы, %	1,232	1,251

Частота перескока молекул определяется из соотношения:

$$J = \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

где  $\tau = \tau_0 e^{E_a/RT}$  - время релаксации (формула Френкеля);  $E_a$  - энергия активации;  $R$  - газовая постоянная;  $\tau_0 = 10^{-13}$ ;  $T$  - температура.

Энергия активации вязкого течения системы определяется в соответствии с формулой 2:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

Свободная энергия и энтропия активации вязкого течения определялись по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_a = E_a - T\Delta S, \quad (3)$$

Энтальпия активации вязкого течения определяется из соотношения (4):

$$\Delta H = E_a, \quad (5)$$

Значения энергии, энтальпии и энтропии активации вязкого течения для многокомпонентных сред определяются как среднее по всем компонентам. Таким образом, далее речь пойдет об этих усредненных значениях.

Для определения реологических характеристик ярегской нефти и атмосферных остатков была определена зависимость динамической вязкости от температуры (рис. 1) с использованием ротационного вискозиметра RN 4.1. Получены значения энергии активации вязкого течения для нефти и мазута (таблица 2). При построении зависимости логарифма вязкости от обратной температуры (рис. 2) выявлено, что полученная кривая для нефти имеет практически линейный вид, что подтверждается коэффициентом корреляции, равным 0,9949, что, возможно, обусловлено незначительным содержанием парафина в исследуемых углеводородах, а значения, полученные для мазута хорошо аппроксимируются двумя прямыми с точкой пересечения, соответствующей 60°C с коэффициентами корреляции 0,9978 и 0,9943. На основании полученных результатов можно предполагать об изменении структуры атмосферного остатка при данной температуре, возможно, о выпадении парафинов, то есть при 60°C наблюдается фазовый переход среды. Таким образом последующие расчеты для мазута следует проводить для двух участков отдельно - до и после температуры фазового перехода.

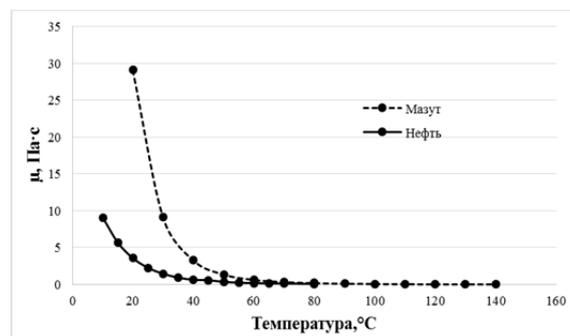


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости ярегской нефти и атмосферного остатка от температуры

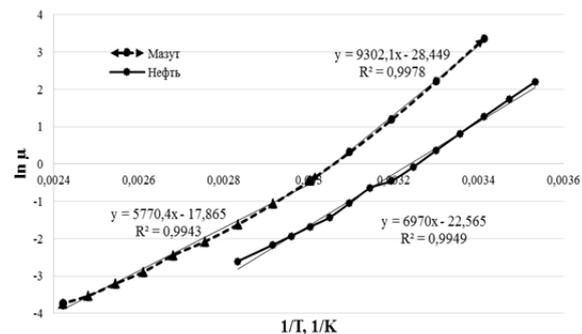


Рис. 2. Зависимость логарифма динамической вязкости ярегской нефти и ее атмосферного остатка от обратной температуры

Таблица 2. Энергия активации вязкого течения

Показатель	Ярегское месторождение		
	Нефть	Мазут (20-60°C)	Мазут (60-140°C)
Энергия активации, кДж/моль	57,92	77,31	47,95

Приложенное напряжение сдвига  $\tau$  может вызвать разрушение структур и ориентацию макромолекул, что сопровождается изменением их конформаций. Эти процессы должны по-разному сказываться на величинах энтальпии и энтропии активации вязкого течения, при этом энтальпия активации должна отражать прочность структуры, а энтропия активации - степень ее упорядоченности.

Из таблицы 2 видно резкое снижение энергии активации вязкого течения атмосферной фракции после фазового перехода, что может быть следствием разрушения структуры нефти и снижения прочности связей при отделении светлых фракций (таблица 2).

Зависимость свободной энергии и энтропии активации вязкого течения от температуры приведена на рисунках 3 и 4. Для нефти графики исследуемых показателей имеют линейный вид, в то время как для атмосферного остатка значения энтропии имеют резкий сброс при температуре фазового перехода, что говорит о происходящих изменениях в структуре исследуемой системе.

Изменение свободной энергии активации и энтропии активации вязкого течения с температурой

связано с самим механизмом течения, который представляет собою одновременно происходящие процессы разрушения структуры системы и ориентации макромолекул и элементов разрушенных структур.

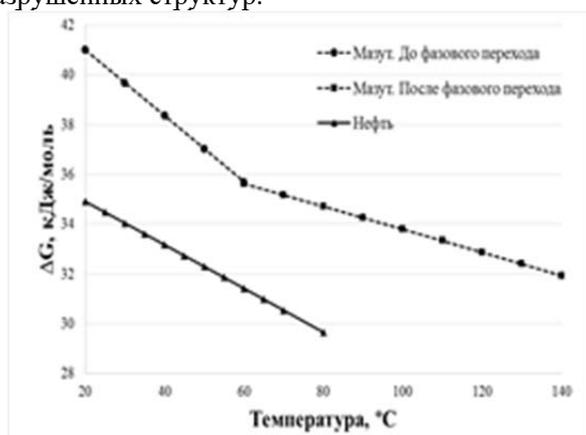


Рис. 3. Зависимость свободной энергии активации вязкого течения ярегской нефти и атмосферного остатка от температуры

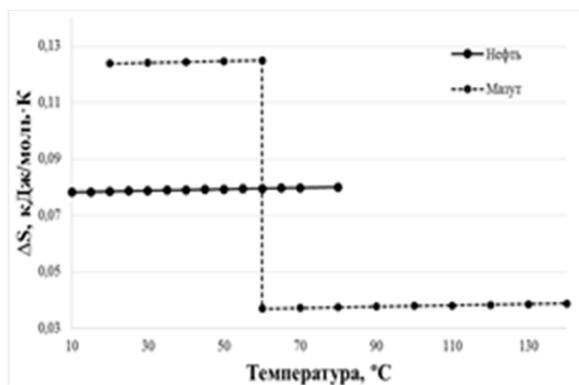


Рис. 4. Зависимость энтропии активации вязкого течения ярегской нефти и атмосферного остатка от температуры

Положительные значения энтропии активации вязкого течения нефти и мазута свидетельствуют о том, что доминирующее значение при течении имеет процесс разрушения структуры. По мере увеличения температуры под влиянием теплового движения происходит разрушение существующей в системе упорядоченности, поэтому разность между

энтропией активированного и исходного состояния уменьшается.

Следует отметить резкое снижение значений энтропии после температуры фазового перехода, что говорит о процессе упорядочивания структуры системы после 60°C.

По результатам исследований и формулы 1 была определена зависимость частоты перескоков от вязкости для нефти Ярегского месторождения (формула 6) и ее атмосферного остатка до и после температуры фазового перехода (формула 7 и 8). Установлено, что зависимость имеет степенной характер, что подтверждается коэффициентами корреляции 0,9949; 0,9978 и 0,9939 соответственно.

$$J = 1589,2\mu^{-0,995}, \quad (6)$$

$$J = 4,4014 + 7\mu^{-0,998}, \quad (7)$$

$$J = 168056\mu^{-1,011}. \quad (8)$$

Таким образом, на основании значительного различия реологических характеристик ярегской нефти и ее атмосферного остатка можно сделать вывод о концентрировании твердых парафиновых углеводородов в высококипящей фракции ярегской нефти, которые при температуре 60°C резко меняют реологические свойства тяжелого остатка. Следует отметить, что при повышении температуры структура исследуемых объектов становится более упорядоченной и менее прочной.

#### Список литературы

1. Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. CRC Press, 2013, 555 p.
2. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учеб. пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000 – 89 с.
3. Кондрашева Н.К., Бойцова А.А. Переработка тяжелой нефти Ярегского месторождения с использованием внешних полей. «Neftegaz.ru», №4, М., 2016. – С. 62-66.
4. Тагер А.А., Ботвинник Г.О., Древаль В.Е. Энергия и энтропия активации вязкого течения концентрирования растворов полимеров. – М.: Химия, 1970. – 296 с.

УДК 541.133

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л.,

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**Акимова Ирина Алексеевна, студент факультета естественных наук, e-mail: [akimoshal@yandex.ru](mailto:akimoshal@yandex.ru);Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [yulyart@muctr.ru](mailto:yulyart@muctr.ru);Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: [shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Плешкова Наталья Владимировна, кандидат химических наук, научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей, e-mail: [nataplecha@mail.ru](mailto:nataplecha@mail.ru);

Седдон Кеннет Ричард, профессор, директор Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета; Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия.

Чумак Виталий Луквич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, e-mail: [chumak.vl@gmail.com](mailto:chumak.vl@gmail.com) ;

Национальный авиационный университет Украины, Киев, Украина.

*В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность разбавленных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. По данным кондуктометрических измерений с использованием уравнения Ли-Уитона рассчитаны термодинамические параметры ассоциации. Установлено, что с ростом температуры ионная ассоциация исследованной ионной жидкости усиливается, а удельная электропроводность увеличивается прямо пропорционально величине предельной высокочастотной проводимости растворителя.*

**Ключевые слова:** 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид, ацетонитрил, диметилсульфоксид, электропроводность, ассоциация.

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ASSOCIATION OF 1-BUTYL-3-METHYL PYRIDINE BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULPHONYL}IMID IN ACETONITRILE AND DIMETHYLSULPHOXIDE**Akimova I.A.<sup>1</sup>, Artemkina Yu.M.<sup>1</sup>, Shcherbakov V.V.<sup>1</sup>, Plechkova N.V.<sup>2</sup>, Seddon K.R.<sup>2</sup>, Chumak V.L.<sup>3</sup>,<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,<sup>2</sup>Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK,<sup>3</sup>National Aviation University of Ukraine, Kiev, Ukraine.

*In the temperature range 20-65 °C, the specific electric conductivity of dilute solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in acetonitrile and dimethylsulfoxide (DMSO) was measured. According to conductometric measurements using the Li-Wheaton equation, the thermodynamic parameters of the association are calculated. It was found that with temperature increase the ionic association of the investigated ionic liquid is enhanced, and the specific electric conductivity increases in direct proportion to the value of the limiting high-frequency conductivity of the solvent.*

**Keywords:** 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide, acetonitrile, dimethylsulfoxide, electrical conductivity, association.

Большое число химических процессов протекают в индивидуальных или смешанных растворителях. «Зеленая химия» предъявляет повышенные требования к этим растворителям, которые касаются высокой термической устойчивости, воспламеняемости и токсичности. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют ионные жидкости (ИЖ). ИЖ являются хорошими растворителями различных неорганических и органических веществ. Они очень удобны для проведения в них различных физико-химических процессов, поскольку остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются и термически очень устойчивы [1]. Несмотря на то, что ионные жидкости и их растворы уже начинают находить применение в различных химических процессах [2,

3], строение ионных жидкостей и их растворов, а также их физико-химические свойства мало изучены. Имеющиеся в литературе малочисленные данные по свойствам ионных жидкостей не всегда согласуются между собой из-за различной степени чистоты одних и тех же ИЖ, а физико-химические свойства растворов ионных жидкостей систематически практически не изучены.

Важнейшим вопросом химии ИЖ является изучение их ион-молекулярного состояния в растворах. Особенность ИЖ заключается в том, что они одновременно являются растворителями и электролитами, растворенными в этих растворителях. В настоящее время, не существует четкого ответа на вопрос, в каком ион-молекулярном состоянии находятся ионные жидкости в чистом виде, а также в своих растворах, будут ли они

проявлять закономерности, характерные для растворов слабых [4] или сильных [5] электролитов. Поэтому актуальным является проведение комплексных исследований ионных жидкостей и их растворов различными физико-химическими методами.

В работах [6 – 8] кондуктометрический метод был использован для изучения ассоциации некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. В результате этих исследований было установлено, что в разбавленных ацетонитрильных растворах 1-бутил-3-метилимидазолий

бис{(трифторметил)сульфонил}амид, 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметан сульфонат (трифлат) и 1-октил-3-метилимидазолий трифлат являются слабо ассоциированными электролитами (константа ассоциации составляет 20 – 30 л/моль). При этом ионная ассоциация с ростом температуры усиливается ( $\Delta H^{\circ}_{\text{асс.}} > 0$ ) [6]. В работе [7] на основе кондуктометрических исследований разбавленных растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида в ацетонитриле (АН) нами были определены термодинамические характеристики ассоциации этой ИЖ. В результате проведенных в этой работе исследований установлено, что данная ИЖ в разбавленных ацетонитрильных растворах также является слабо ассоциированной (степень ассоциации не превышает 15 – 20 % при  $C < 0,01$  моль/л), однако в отличие от результатов работы [6], константа ассоциации растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида в ацетонитриле (АН) не увеличивается, а уменьшается с повышением температуры ( $\Delta H^{\circ}_{\text{асс.}} < 0$ ). В ДМСО повышение температуры приводит к возрастанию константы ассоциации этой ИЖ [8].

В настоящей работе были проведены кондуктометрические исследования растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле и ДМСО. Исследуемые растворы

готовились весовым методом. Ионная жидкость высушивалась в сушильном шкафу при температуре 90 – 100 °С под вакуумом в течение трех часов, поскольку все ионные жидкости гигроскопичны. Электрическое сопротивление  $R$  растворов измерялось с использованием автоматического цифрового моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Точность термостатирования растворов в кондуктометрической ячейке составляла  $\pm 0,02$  °С. Для повышения точности измерений и с целью устранения влияния поляризационных процессов на электродах искомое сопротивление растворов определялось экстраполяцией его измеренного значения  $R$  к бесконечной частоте в координатах  $R - 1/F$  [9]. Константа кондуктометрической ячейки определялась путем измерения сопротивления калибровочных растворов КСl, удельная проводимость которых определена с высокой точностью [10]. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

Термодинамические параметры ассоциации – константа ионной ассоциации ( $K_A$ ), предельная молярная электрической проводимости ( $\Lambda_0$ ) и параметр наибольшего сближения ионов ( $R$ ) рассчитывались с использованием второго приближения теории Дебая—Хюккеля и уравнения Ли-Уитона [11-12]. Обработка экспериментальных данных проводилась по методике, описанной в работе [13]. Результаты расчетов представлены в таблице.

С ростом температуры наблюдается тенденция увеличения константы ассоциации. Следует отметить, что в разбавленных растворах ДМСО исследуемая ионная жидкость также является слабо ассоциированным электролитом. Полученные термодинамические параметры ассоциации исследованной ионной жидкости согласуются с результатами исследований ассоциации неорганических электролитов в неводных растворителях [14].

Таблица. Результаты обработки кондуктометрических данных исследованной ИЖ в ацетонитриле и ДМСО

t, °C	Ацетонитрил			ДМСО		
	$\Lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$K_A$ л/моль	$R$ , Å	$\Lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$K_A$ л/моль	$R$ , Å
20	166, ±0,5	17,8±1,5	3,6±0,1	30,6±0,1	1,46±0,50	8,2±0,2
25	171,9±0,7	18,5±1,5	3,5±0,1	34,5±0,1	1,60±0,50	7,6±0,2
30	179,6±0,8	18,9±1,6	3,6±0,1	38,3±0,2	1,72±0,50	8,4±0,2
35	188,5±0,9	19,3±1,7	3,6±0,1	42,2±0,2	1,85±0,50	7,8±0,2
40	197,5±0,9	19,9±1,6	3,7±0,1	46,0±0,2	2,00±0,50	6,8±0,2
45	207,9±1,0	21,0±1,7	3,4±0,1	49,8±0,2	2,15±0,50	6,8±0,2
50	216,3±1,1	21,7±1,8	3,6±0,1	53,7±0,3	2,30±0,50	6,9±0,2
55	225,9±1,2	22,2±1,9	3,6±0,1	57,5±0,3	2,42±0,50	5,6±0,2
60	234,5±1,3	22,6±2,0	3,7±0,1	61,4±0,3	2,56±0,50	4,9±0,2
65	244,3±1,4	23,5±2,2	3,5±0,1	65,2±0,3	2,80±0,50	4,2±0,2

Как следует из таблицы молярная ЭП при бесконечном разведении растворов ИЖ в ацетонитриле существенно выше, чем в растворах ДМСО. Этот факт можно объяснить аномальными диэлектрическими свойствами ацетонитрила, в частности отношением абсолютной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon_s \epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  – абсолютная ДП вакуума,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м) к времени дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$  [15]:

$$\kappa_{\infty} = \epsilon_s \epsilon_0 / \tau. \quad (1)$$

Предельная высокочастотная (ВЧ) ЭП  $\kappa_{\infty}$  растворителя определяет проводимость растворов электролитов в данном растворителе [15]. Проведенные расчеты показывают, что при температуре 25 °С  $\kappa_{\infty}$  ацетонитрила (76.7 См/м) в ~3.5 раз больше  $\kappa_{\infty}$  ДМСО (21.6 См/м) [15]. При повышении температуры увеличивается предельная высокочастотная (ВЧ) ЭП растворителя ( $\kappa_{\infty}$ ). Пропорционально ей возрастает и удельная ЭП раствора исследованной ИЖ, рис. При этом на единую прямолинейную зависимость:

$$\kappa = K \kappa_{\infty} \quad (2)$$

укладываются экспериментальные значения удельной ЭП в ацетонитриле (1) и в ДМСО (2).

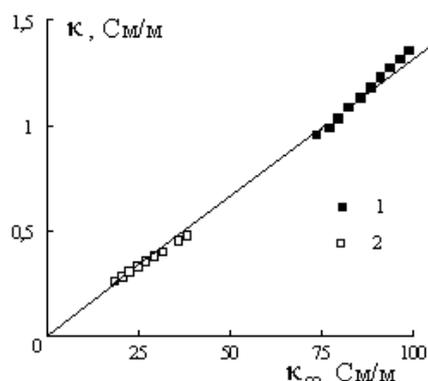


Рис. Зависимость удельной электропроводности 0,1 М растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле (1) и ДМСО (2) от предельной высокочастотной проводимости растворителя

Рассматриваемая пропорциональность выполняется для всех разбавленных растворов исследованной ионной жидкости в ацетонитриле и ДМСО. Таким образом, при увеличении температуры удельная ЭП раствора ИЖ увеличивается прямо пропорционально отношению абсолютной диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации, уравнение (2) [15, 16].

#### Список литературы

1. Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry. Eds. R.D. Rogers and K.R. Seddon, ACS Symp. Ser, Vol. 818, American Chemical Society, Washington D.C., 2002.
2. Асланов Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей. /Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Р.Л. Абрамычева. –М.: Изд-во МГУ, 2005. –272 с.

3. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 123-150.
4. Понамарева Т.Н., Артемкина Ю.М., Барботина Н.Н., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот // В сборнике: Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2008. С. 91-98.
5. Щербаков В.В. Закономерности электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394-1397.
6. Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. 22. № 3. С. 11-15.
7. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2. С. 100-102.
8. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде по данным кондуктометрических измерений. // В сб. научн. Трудов «Успехи в химии и химической технологии». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. Т. 29. № 1 (152). С. 34 – 56.
9. Wachter R., Barthel J. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1979. V. 83. –P. 634.
10. Wu Y. C., Koch W.F., Pratt K.W. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1991. V. 96. P. 191.
11. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. Vol. 74. No. 4. P. 743. No. 8. P. 1456.
12. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1979. Vol. 75. No. 8. P. 1125.
13. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. № 2/5 (62). С. 59–63.
14. Barthel J., Gores H.-J. In: G. Mamontov, A.I. Popov Eds. Chemistry of Nonaqueous Electrolyte solutions. Current Progress. N.Y.: VCH, 1994. Ch. 1. P. 1 – 147.
15. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей /Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing, 2012. 132 с.
16. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Демина Л.И., Захарова Т.В., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Киселёв М.Р.

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ОКСИДА ГРАФЕНА НА РАЗМЕР, МОРФОЛОГИЮ И РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В СОСТАВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ / ОКСИД ГРАФЕНА

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: [zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр., 31;

Демина Людмила Ивановна, к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Захарова Татьяна Владимировна, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Орлов Максим Андреевич, обучающийся ОЗ-ЗО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва;

лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Шелехов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Алиев Али Джавадович, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

Матвеев Владимир Васильевич, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.

Фрумкина РАН, Москва, Россия

Киселёв Михаил Романович, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*Определено влияние состава композиционного материала и типа наноуглеродного материала (НУМ) (оксид графена (ГО), криоэтендированный оксид графена (ГОК)) на размеры, морфологию и растворимость нанокристаллов биосовместимого гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГА) (НКА) в составе КМ ГА/НУМ.*

**Ключевые слова:** гидроксиапатит кальция; оксид графена; композиционные материалы; синтез; свойства

## INFLUENCE OF GRAPHENE OXYDE ON DIMENSIONS, MORPHOLOGY AND SOLUBILITY OF CALCIUM HYDROXYAPATITE IN COMPOSITION OF CALCIUM HYDROXYAPATITE / GRAPHENE OXYDE NANOCOMPOSITES

Zakharov Nikolay Alekseevich <sup>\*1</sup>, Demina Ludmila Ivanovna <sup>1</sup>, Zakharova Tatiana Vladimirovna <sup>1</sup>, Orlov Maxim Andreevich <sup>1,2</sup>, Sheleckov Evgeniy Vladimirovich <sup>3</sup>, Aliev Aly Dhavadovich <sup>4</sup>, Matveev Vladimir Vasilievich <sup>4</sup>, Kisilev Michail Romanovich <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>3</sup> NITU "MISIS", Moscow, Russia

<sup>4</sup> Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The composition influence of composite material and nanocarbon material (NCM) type (grapheme oxide (GO), kryoextended grapheme oxide (KGO)) on dimensions, morphology and solubility of biocompatible calcium hydroxyapatite nanocrystals  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (HA) (NCHA) in CM HA/NCM composition.*

**Keywords:** calcium hydroxyapatite; grapheme oxide; composite materials; synthesis; properties

Перспективы использования наноуглеродных материалов (НУМ) (нанотрубок, оксида графена (ГО)) для получения композиционных материалов медицинского назначения делают актуальной задачу определения особенностей взаимодействия НУМ с костной тканью [1]. Стехиометрический гидроксиапатит кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты костной ткани. Создание композиционных материалов ГА/НУМ представляется перспективным подходом для

улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния НУМ (в частности, ГО) на минерализованные нативные ткани.

Для синтеза были использованы образцы ГО двух типов. Образцы, обозначенные как ГО, были получены из природного графитового порошка с использованием модифицированного метода, описанного в [2] (г. Тамбов, РФ, ООО «ТИТЦМ», А.Г. Ткачев). Образцы, обозначенные как ГОК, получали по методике [3] с последующей

обработкой в виде криорасширения, приводившей к измельчению пластин ГОК (г. Минск, Беларусь, ООО «НаноБел», В.П. Новиков). По данным ЭСХА содержание углерода в исходном ГО составляло ~90 масс. %, кислорода ~10 масс. %. Слои ГО на картинах сканирующей электронной микроскопии имели типичный вид сморщенных листов микронного размера (рис. 1, слева). Образцы ГОК на картинах просвечивающей электронной микроскопии отображались в виде наноразмерных объектов (рис. 1, справа) с меньшими (порядка 500-800 нм), по сравнению с ГО, размерами.

Синтез композита ГА/НУМ проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$  по методике [4]. Для предварительной обработки (0.5 ч, комнатная температура) водной суспензии НУМ и синтеза композиционных материалов использовали ультразвук (УЗ) (Ультразвуковая ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 КГц).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании в обоих случаях в составе композита ГА/НУМ однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Как видно (рис. 2), тип НУМ (прежде всего, его размеры) влияет на размеры и морфологию НКГА в составе композитного материала ГА/НУМ. Если в случае ГО происходит удлинение НКГА вдоль направления гексагональной оси "с" с ростом содержания ГО в составе композита, то для ГОК характерно уменьшение длины вдоль "с" с увеличением содержания ГОК. При этом влияние содержания НУМ в композитном материале на изменение размеров в перпендикулярном направлении (вдоль гексагональной оси "а") сказывается не столь значительно.

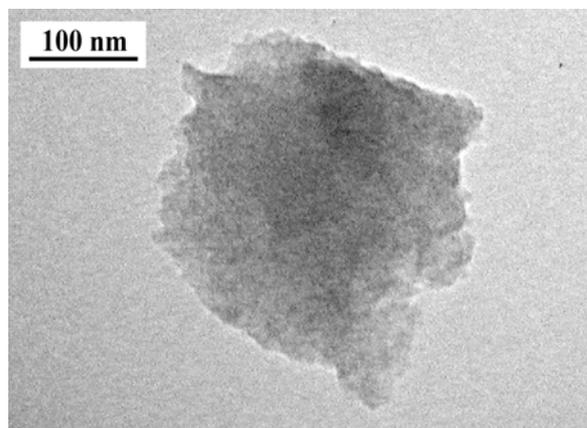
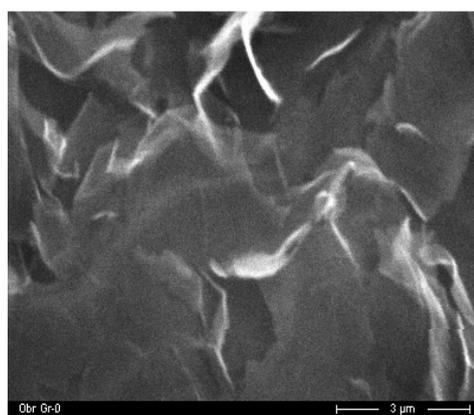


Рис. 1. Картины СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) с разным увеличением использованных для синтеза образцов ГО (слева) и ГОК (справа).

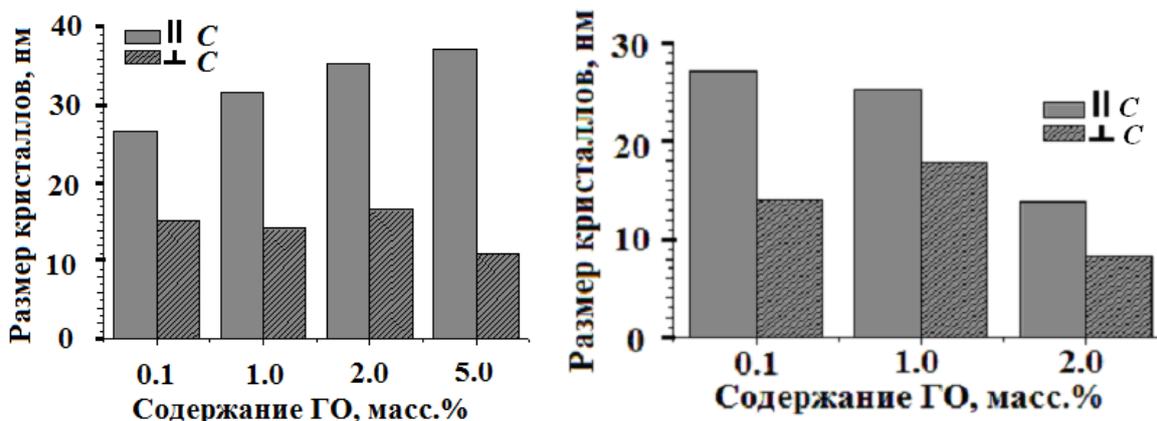


Рис. 2. Зависимость размеров НКГА в составе композита ГА/ГО (слева) и ГА/ГОК (справа) в зависимости от содержания НУМ.

Оценку влияния содержания и типа НУМ на свойства композиционного материала ГА/НУМ проводили на основе анализа их влияния на растворимость НКГА в составе композита – важнейшую характеристику биосовместимости гидроксиапатита. Определение растворимости НКГА в составе композита ГА/НУМ проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде

методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  - ионов в растворе комплексонометрическим титрованием. Как видно, для обоих типов композиционных материалов ГА/НУМ происходил рост растворимости НКГА (рис. 3) несмотря на различия в изменении морфологии НКГА с ростом содержания НУМ в составе композита ГА/НУМ.

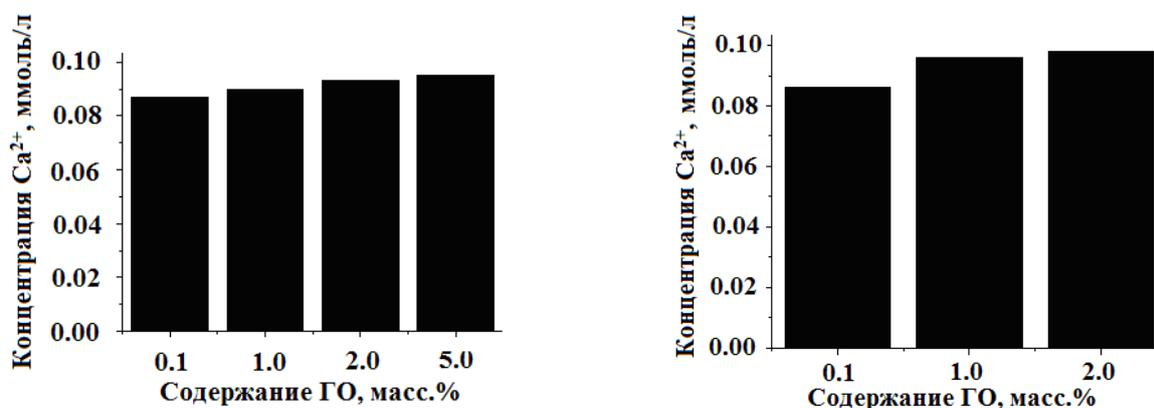


Рис. 3. Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания НУМ в составе композита ГА/ГО (слева) и ГА/ГОК (справа).

Представленные результаты моделирования биоминерализации гидроксиапатита в присутствии НУМ (ГО, ГОК) и физико-химический анализ продуктов синтеза в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$  позволяет высказать предположение о возможном взаимодействии даже незначительных количеств НУМ с минерализованными зубной и костной тканью.

Отмеченные особенности взаимодействия НКГА и НУМ, с одной стороны, представляются перспективными для направленного синтеза композитных материалов на основе гидроксиапатита для возможного медицинского применения в качестве имплантатов с регулируемыми в ходе синтеза характеристиками (морфология и растворимость НКГА в составе композита ГА/НУМ). С другой стороны, описанные особенности взаимодействия НКГА и НУМ следует учитывать при оценке возможного токсического воздействия НУМ в случае непреднамеренного либо целенаправленного (имплантаты, включающие НУМ) взаимодействия НУМ с нативными костными тканями.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фондов Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН.*

#### Список литературы

1. Захаров, Н.А., Калинин, В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии* / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова. – М.: МАКС Пресс, 2015. – Т. 2. – С. 145-169.
2. Hummers, W.S., Offeman, R.E. Preparation of graphite oxide // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958. - V. 80. - № 6. - P. 1339-1345.
3. Новиков, В.П., Кирик, С.А. Низкотемпературный способ получения графена // *Письма в ЖТФ.* - 2011. - Т. 37. - № 12. - С. 44-49.
4. Захаров, Н.А., Ткачев, А.Г., Демина, Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 1–12.

УДК 544.18

Казимир А.Р., Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.

## НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНФОРМЕРАХ C5 ДИАМИДА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Казимир Александр Романович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических продуктов и функциональных материалов;

**Коротенко Василий Николаевич**, магистр 1 курса факультета естественных наук;

**Егорова Анна Николаевна**, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии, e-mail: [anegor@muctr.ru](mailto:anegor@muctr.ru)

**Цирельсон Владимир Григорьевич**, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой химии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9.

*Совместным использованием методов, опирающихся на данные о распределении электронной плотности, рассчитанной методом функционала плотности, охарактеризованы ковалентные и нековалентные внутримолекулярные взаимодействия, стабилизирующие конформеры C5 диамида glutamic acid.*

**Ключевые слова:** *диамид glutamic acid; нековалентные взаимодействия; метод функционала плотности; давление электронного газа; приведенный градиент электронной плотности.*

## NONCOVALENT INTERACTIONS IN THE C5 CONFORMERS OF THE GLUTAMIC ACID DIAMIDE ACCORDING TO QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS

Kazimir A.R., Korotenko V.N., Egorova A.N., Tsirelson V.G.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The covalent and non-covalent intramolecular interactions, stabilizing the C5 conformers of the glutamic acid diamide are characterized by combination of methods based on the electron density calculated by the density functional method.*

**Keywords:** *diamid glutamic acid; noncovalent interactions; density functional method; the pressure of the electron gas; the gradient of the electron density.*

Нековалентные взаимодействия определяют многие свойства живых систем и их изучение в модельных биомолекулярных системах дает ключ к пониманию принципов формирования сложных трехмерных молекулярных структур, хода биохимических процессов и механизмов действия лекарственных препаратов. В частности, в химии белков исследуются вопросы структурной организации цепей, построенных из аминокислотных остатков. Ответ часто зависит от стабилизирующего или дестабилизирующего взаимодействия их с боковыми цепями. В качестве объекта исследования нами выбран диамид glutamic acid  $\text{CH}_2\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$ , имеющий достаточно длинную и гибкую боковую цепь (рис. 1). Цель данной работы - исследовать нековалентные взаимодействия в молекуле диамида glutamic acid квантово-химическими методами, в рамках парадигмы, опирающейся на данные о распределении электронной плотности (ЭП), которая может быть получена как из рассчитанных волновых функций, так из прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента [1]. Мы комбинируем квантово-топологический анализ электронной плотности (теория QTAИМС) [2], метод приведенного градиента электронной плотности (NCI) [3] и анализ внутреннего давления в

электронном континууме [4]. В теории QTAИМС взаимодействия между атомами в молекулах и кристаллах отождествляются со связевыми путями в ЭП. Метод NCI позволяет идентифицировать по ЭП и ее приведенному градиенту (RDG) области между парами атомов, в которых может проходить связевый путь (имеется точка, где  $\text{RDG}=0$ ). Согласно QTAИМС такие области отвечают нековалентным взаимодействиям. Однако наличие здесь связевого пути не является обязательным, т.к. результирующее взаимодействие зависит от атомного окружения рассматриваемой области. В этом случае говорят о возможных (латентных) нековалентных взаимодействиях. Анализ локального давления внутри неоднородного электронного континуума позволяет найти характеристики концентрации и деконцентрации электронов в реальном пространстве молекул и кристаллов. При их образовании электронное облако самоорганизуется в поле ядер и создаются области разной концентрации электронов. Давление электронов в одних областях оказывается выше, а в других - ниже, результирующая картина зависит от химического связывания, т.е. от внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Изотропное внутреннее давление неоднородного электронного газа связано с электростатическими и квантовыми кинетическими и обменно-корреляционными эффектами. Вклады в

изотропное внутреннее давление неоднородного электронного газа, обусловленные этими эффектами, можно описать в рамках теории функционала плотности, где они зависят только от ЭП, градиента ЭП и лапласиана ЭП. Соответствующие формулы получены в [4].

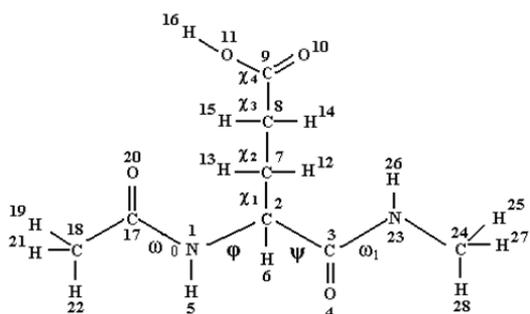


Рис. 1. Нумерация атомов и торсионные углы в молекуле  $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$

Анализ гиперповерхности потенциальной энергии молекулы  $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$  с конформацией C5 основной цепи, рассчитанной в зависимости от значений двугранных углов  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\chi_3$  и  $\chi_4$ , выявил 13 локальных минимумов, отвечающих конформерам, отличающимся ориентацией боковой цепи [5]. Оптимизация геометрии конформеров проведена методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) по программе GAMESS (версия PC/2003US) [6] до локализации стационарного состояния. Отсутствие мнимых частот колебаний ядер подтвердило достижение минимума энергии найденных структур.

Полученные многоэлектронные волновые функции использовали для расчета теоретической ЭП и ее характеристик. Распределение кинетической компоненты внутреннего давления неоднородного электронного континуума из волновых функций вычислено с использованием программы MULTIWFN [7].

Совместное использование методов QТАИМС и NCI на примере первых трёх (N1, N2, N3) наиболее устойчивых конформеров ( $\Delta E=0, 5,1$  и  $5,6$  кДж/моль, соответственно) показало присутствие ковалентных и нековалентных взаимодействий, сопровождающихся образованием связевых путей и критических точек связи (3,-1) (рис. 2). Нековалентные взаимодействия в конформерах можно разбить на две группы с учетом типа взаимодействующих фрагментов молекулы: внутри основной цепи и между основной и боковой цепями. При образовании КТ связи в нековалентных взаимодействиях на диаграммах RDG –  $\text{sign}[\lambda_2(r)]\rho(r)$  (где  $\rho(r)$  – ЭП,  $\lambda_2(r)$  – второе собственное число гессиана ЭП, характеризующее её кривизну в точке  $r$  вдоль одного из ортогональных направлений в межатомном пространстве) наблюдается «шип», касающийся оси абсцисс (рис. 3). Указанные взаимодействия при образовании связевых путей приводят к замыканию псевдоциклов как в основной цепи, так и между основной и боковой цепями и возникновению циклической КТ (3,+1) (см., например, рис. 2, N1). В эти псевдоциклы вовлечены от пяти до девяти атомов, причем устойчивость их различна.

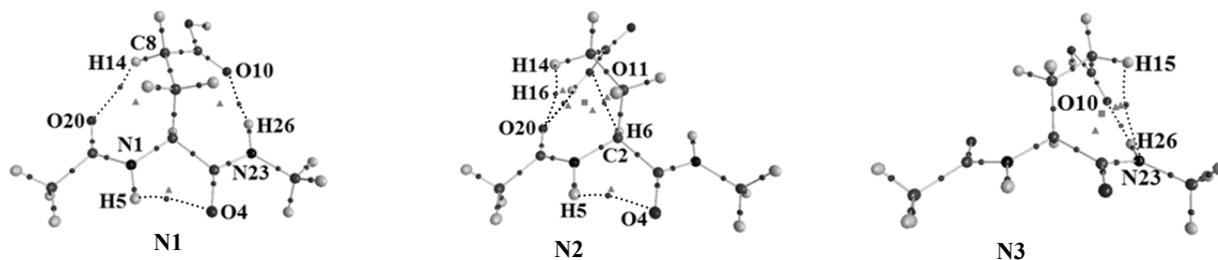


Рис. 2. Конформеры N1, N2 и N3 молекулы  $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$ . Показаны атомы, связевые пути и критические точки: маленькие кружки (3, -1), треугольники (3,+1), квадраты (3,+3). Связевые пути ковалентных взаимодействий показаны сплошными линиями, нековалентных - пунктирными.

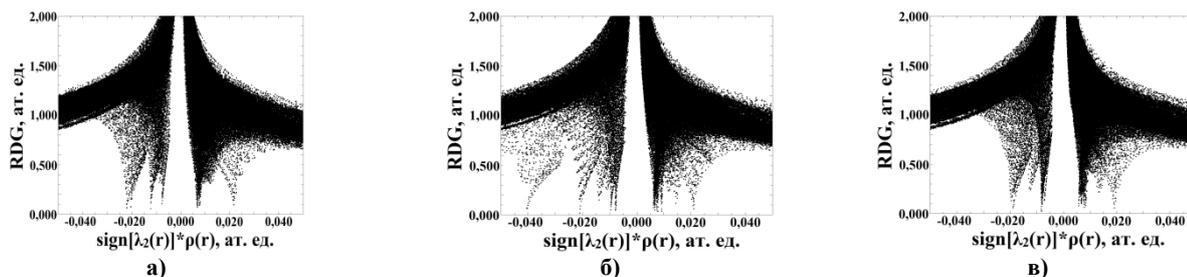


Рис. 3. Зависимость приведенного градиента ЭП от  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  для конформеров N1 (а), N2 (б) и N3 (в) молекулы  $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$ .

Так, по данным QТАИМС анализа пяти- и шестичленные циклы близки к точке так называемой «структурной катастрофы» (критические точки (3,-1) и (3,+1) располагаются близко друг к другу, см. рис. 2). Это может приводить при определенных условиях к исчезновению связевого пути между атомами и разрыву цикла. В семи-, восьми- и девятичленных циклах в исследованных системах такая картина не наблюдается. В конформерах N2 и N3 выявлена «клетка», образованная четырьмя псевдоциклами, и критическая точка (3, +3) (рис. 2, N2 и N3).

Карты кинетической составляющей распределения изотропного внутреннего давления неоднородного электронного газа во

внутримолекулярных фрагментах, включающих пары атомов, связанные нековалентными взаимодействиями и вовлеченные в псевдоциклы, представлены на рисунке 4. Электронный континуум в изученных системах сжат вдоль ковалентных N1/23-H5/26, C2/8-H6/14, O11-H16 связей, образуя локальные мостики, отвечающие электронным концентрациям связывающих электронных пар; они разделены седловыми точками на линиях связей. Видны также максимумы кинетической составляющей изотропного внутреннего давления неоднородного электронного газа, соответствующие несвязывающим (неподеленным) электронным парам атомов N1/23, C2/8 и O11.

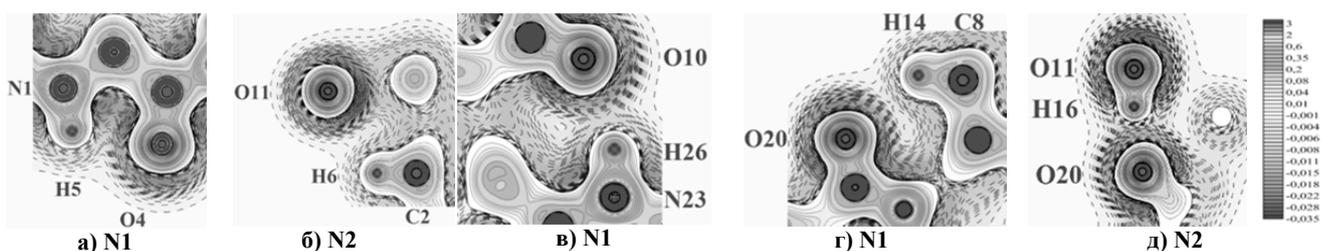


Рис. 4. Распределение кинетической части внутреннего электронного давления в конформерах молекулы  $\text{CH}_3\text{CONH-Glu-CONHCH}_3$ : а, б, в, г, д – приведены фрагменты пяти-(N1), шести-(N2), семи-(N1), восьми-(N1) и девятичленных (N2) псевдоциклов. Плоскости сечений проведены через указанные атомы. Изолинии представлены в интервалах:  $-0,034 \div -0,020$  а.е. с шагом  $0,002$  а.е.;  $-0,020 \div 0$  а.е. с шагом  $0,001$  а.е.;  $0 \div 0,10$  с шагом  $0,02$  а.е.;  $0,1 \div 1,0$  а.е. с шагом  $0,1$  а.е.;  $1,0 \div 3,0$  а.е. с шагом  $0,2$  а.е. Положительным значениям отвечают непрерывные линии, отрицательным – пунктирные.

В случае нековалентного связывания, сопровождающегося образованием связевых путей между атомами, в распределении электронного континуума между ними, вовлеченными в устойчивые псевдоциклы (включающие для исследованных систем от 7 до 9 атомов), образуются седловые точки (рис. 4 в, г, д). Если же пары атомов, связанные такими нековалентными связями, вовлечены в неустойчивые псевдоциклы (из 5 или 6 атомов), эта деталь структуры в распределении электронного континуума между атомами отсутствует (рис. 4 а, б).

Таким образом, конформеры C5 диамида глутаминовой кислоты стабилизируются нековалентными взаимодействиями, приводящими к образованию псевдоциклов как в основной цепи, так и между основной и боковой цепью. Эти взаимодействия сопровождаются образованием связевых путей между атомами и КТ связей. Совместным использованием методов, опирающихся на данные о распределении электронной плотности, показано, что образование связевых путей (в случае возникновения устойчивых псевдоциклов) сопровождается образованием седловых точек не только в распределении ЭП, но и в кинетической части внутреннего электронного давления между связанными атомами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 16-03-00057а).

#### Список литературы

1. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron Density and Bonding in Crystals. Institute of Physics Publ., Bristol and Philadelphia, 1996. 517 P.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
3. Zupan A., Burke K., Ernzerhof M., et. al. Distributions and averages of electron density parameters: Explaining the effects of gradient corrections // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 24. P. 10184-10193.
4. Tsirelson V.G., Stash A.I. and Tokatly I.V. Bonding in Molecular Crystals from the Local Electronic Pressure Viewpoint // Mol. Phys. 2016. Vol. 114. P. 1260-1269.
5. Егорова А.Н., Масленникова Л.С., Цирельсон В.Г. Конформеры  $\beta_L(\text{C}_5)$  олигопептида глутаминовой кислоты по данным расчетов методом КОНА-ШЭМА // Сборник научных трудов IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013». 2013. Том. 27. № 2. С. 6-9.
6. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. <http://multiwfn.codeplex.com> (дата обращения: 10.04.2017).

УДК 544.015.33

Бойцова А.А., Кондрашева Н.К.

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ N-АЛКАНА С НАФТЕНОВЫМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Бойцова Александра Александровна, аспирант 3 года обучения, e-mail: [cadaga@mail.ru](mailto:cadaga@mail.ru),

Кондрашева Наталья Константиновна, профессор, заведующий кафедрой «Химические технологии и переработка энергоносителей»,

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2

*Исследованы фазовые равновесия в системах нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин. Рассчитаны кривые ликвидуса и температуры эвтектик этих систем по уравнению Шредера – Ле-Шателье, а также по моделям строго регулярных растворов (RSM). Проведено сравнение расчетных значений с экспериментальными данными. Полученные данные могут представлять интерес для специалистов в области теории фазовых равновесий.*

**Ключевые слова:** n-нонадекан, декалин, нафталин, фазовые состояния, эвтектика.

## PHASE DIAGRAMS OF BINARY SYSTEMS OF N-ALKANE WITH NAPHTHENIC AND AROMATIC HYDROCARBONS

Boytsova A.A., Kondrasheva N.K.

Saint. Petersburg Mining University, Saint. Petersburg, Russia

*Phase equilibriums in the systems of nonadecan-decalin and nonadecane-naphthalene were studied. The liquidus curves and eutectic temperatures of these systems are calculated by the Schroeder-Le Chatelier equation, and also by the models of regular solutions method (RSM). The calculated values are compared with the experimental data. The data obtained may be of interest to specialists in the field of the theory of phase equilibria.*

**Keywords:** n-nonadecane, decaline, naphthalene, phase diagrams, eutectic.

Ввиду повышения уровня добычи тяжелых и парафинистых нефтей актуальным становится вопрос стабильности при смешении разнотипных нефтей при их совместной транспортировке и переработке, как n-парафиновые, нафтеновые и ароматические. Парафины являются нежелательными компонентами в составе средних дистиллятных и масляных фракций нефти, так как повышают температуры их застывания. Выпадение парафинов может начаться в любой точке технологической схемы, где происходит охлаждение нефти.

При определении химического состава нефтей было выявлено значительное содержание насыщенных соединений в парафинистых нефтях (50%), а также нафтеновых и ароматических соединений в тяжелых высоковязких нефтях (65%) [1]. Выдвинуто предположение о возможности определения компонентов, содержащихся в разнородных нефтях, которые при взаимодействии друг с другом, влияют на образование и выпадение высокомолекулярных компонентов. В качестве модели парафинистой нефти выбран  $C_{19}H_{40}$  (нонадекан – насыщенные соединения), а в качестве тяжелой –  $C_{10}H_8$  (нафталин – ароматические соединения) и  $C_{10}H_{18}$  (декалин – нафтеновые соединения). Определены фазовые равновесия модельных смесей нонадекана - декалина и нонадекана – нафталина не только расчетным (по уравнению Шредера – Ле-Шателье и моделям строго регулярных растворов (RSM)), но и экспериментальными методами с последующим сравнением полученных результатов.

Для описания термодинамического поведения указанных бинарных систем была разработана полуэмпирическая модель VD-AS, основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов. При использовании только одного члена в подобном разложении (соответствующего второму вириальному коэффициенту) для бинарной системы (уравнение (1)) реализуется модель строго регулярных растворов (RSM), при допущении температурной зависимости единственного вириального коэффициента – модель квазирегулярных растворов (QRSM), при использовании третьих вириальных коэффициентов – модель субрегулярных растворов и модель EFLCP при дополнительном использовании в разложении вклада электростатических неспецифических взаимодействий согласно теории Дебая-Хюккеля – модель Питцера в различных модификациях.

Для расчета необходимых значений были использованы литературные данные по теплофизическим свойствам индивидуальных веществ (таблица 1).

По методу Шредера – Ле-Шателье были получены значения температуры и состава эвтектики исследуемых систем  $C_{19}H_{40}$  -  $C_{10}H_{18}$  и  $C_{19}H_{40}$  -  $C_{10}H_8$  (таблица 2). и сравнены с полученными экспериментальными значениями.

Таблица 1. Теплофизические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Температура кристаллизации		Энтальпия плавления
		°С	К	Дж/моль
1	Нонадекан	32	305	42700 [14]
2	Нафталин	78	351	75800 [14]
3	Декалин	-11	262	2209 [15]

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения двухкомпонентных систем

Показатель	Нонадекан-декалин			Нонадекан-нафталин (расчетные данные)
	Расчетные данные по уравнению Шредера – Ле-Шателье	Экспериментальные данные	Абсолютное отклонение $\Delta T$ (К)	
Температура плавления эвтектического состава, К (°С)	247,5 (-25,54)	245,0 (-28)	1	290,9 (17,9)
Содержание $C_{19}H_{40}$ в сплаве эвтектического состава, мол. % (мас. %)	5,8 (3,65)	3,2 (2)	81	99,5 (99,8)

Экспериментальные значения температуры плавления эвтектического состава имеют значительные отклонения от результатов, полученных по уравнению Шредера – Ле-Шателье. В случае бинарной системы  $C_{19}H_{40}$  –  $C_{10}H_{18}$  температура плавления, полученная экспериментальным методом, ниже расчетной температуры на 2,5 К, а необходимое содержание *n*-алкана для получения данной точки эвтектики меньше на 1,65% масс. Для системы  $C_{19}H_{40}$  –  $C_{10}H_8$  точку эвтектики экспериментальным методом установить не удалось ввиду слишком незначительной концентрации нафталина в системе. При исследовании поведения линии ликвидуса и сравнения экспериментальных и расчетных значений была выявлена значительная разница полученных результатов (рис. 1, 2), что таким образом обуславливает необходимость введения поправочных коэффициентов для уравнений, описывающих ход линий ликвидуса рассматриваемых бинарных систем. На рисунках 1, 2 приведено сравнение фазовых диаграмм бинарных систем нонадекан – декалин и нонадекан - нафталин, определенных экспериментальным методом и расчетами по модели EFLCP, по модели RSM и по уравнению Шредера – Ле-Шателье.

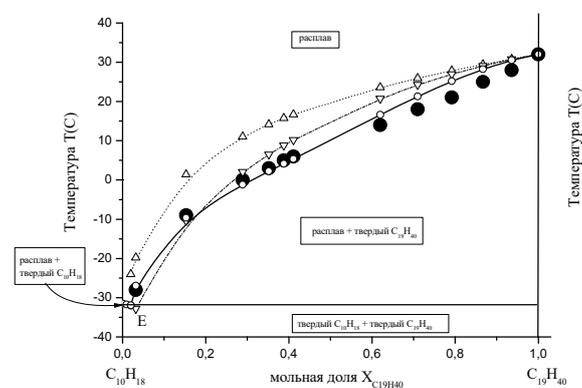


Рис. 1. Диаграмма плавокости бинарной системы  $C_{10}H_{18}$  –  $C_{19}H_{40}$  (черные круги – эксперимент, белые кружки и сплошная линия – расчет по модели EFLCP, треугольники основанием вверх и штрих-пунктирная линия – расчет по модели RSM, треугольники основанием вниз и пунктирная линия – расчет по уравнению Шредера – Ле-Шателье).

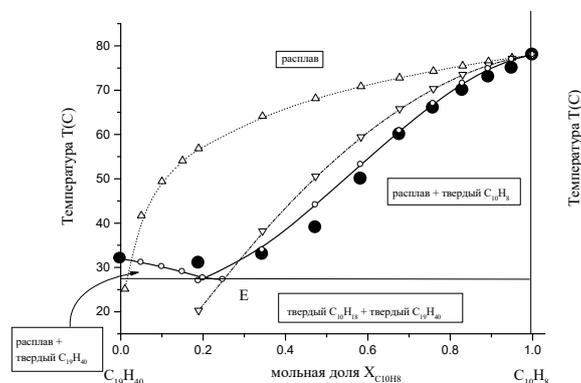


Рис.2. Диаграмма плавокости бинарной системы  $C_{10}H_8$  –  $C_{19}H_{40}$  (черные круги – эксперимент, белые кружки и сплошная линия – расчет по модели EFLCP, треугольники основанием вверх и штрих-пунктирная линия – расчет по модели RSM, треугольники основанием вниз и пунктирная линия – расчет по уравнению Шредера).

В таблице 3 приведены значения коэффициентов для бинарных систем нонадекан-декалин и нонадекан-нафталин, определенных по уравнению Шредера – Ле-Шателье, по моделям RSM и EFLCP ( $\alpha$ ,  $\beta$  – коэффициенты, определяющие полученную зависимость,  $R^2$  – коэффициент корреляции полученного уравнения с экспериментальной кривой). Следует отметить, что результаты, полученные по модели EFLCP, наиболее точно

описывают фазовые состояния исследуемых систем. Также необходимо заметить, что для системы нонадекан-нафталин точка эвтектики, полученная по модели EFLCP составляет 28°C и находится при концентрации нонадекана 80% мол., что значительно отличается от значения, полученного по уравнению Шредера-Ле-Шателье (17,9°C и 99,5% мол.).

Таблица 3. Коэффициенты, определенные по уравнению Шредера – Ле-Шателье и по моделям RSM и EFLCP

Система	Уравнение Шредера – Ле-Шателье	RSM		EFLCP		
	$\sigma^2$	$\alpha$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
$C_{10}H_{18} - C_{19}H_{40}$	$5.1 \cdot 10^{-8}$	$1.171 \pm 0.196$	0.92	$2.423 \pm 0.236$	$-1.915 \pm 0.328$	0.98
$C_{10}H_8 - C_{19}H_{40}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5.238 \pm 0.740$	0.83	$7.537 \pm 0.617$	$-4.340 \pm 0.894$	0.96

На основании сравнения экспериментальных и расчетных значений можно сделать вывод о невозможности точно определить поведение зависимости температуры плавления от концентрации компонентов в смеси, а также наличия точки эвтектики по уравнению Шредера – Ле-Шателье. На практике это означает, что температура плавления и застывания смеси тяжелой нафтено-ароматической и легкой парафинистой нефтей при определении расчетным методом будет значительно ниже или выше температуры, полученной экспериментально.

При исследовании модельных смесей выявлено, что ароматические соединения (нафталин) при взаимодействии с *n*-алканами (нонадекан) значительно повышают температуру плавления системы, в то время как нафтеновые соединения (декалин) снижают.

#### Список литературы

1. Бойцова А.А., Кондрашева Н.К., Васильев В.В. Импортзамещающие технологии для получения малосернистого кокса // Math Designer. 2016. №1. С. 13–17.

УДК 579

Непомнящая К.В., Хлопецкая О.Г., Мазитова Г.Т., Киенская К.И.

## ЗАВИСИМОСТЬ АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ОТ ИХ ФОРМЫ

**Непомнящая Ксения Владимировна**, студент 4 курса кафедры технологии производства химико-фармацевтических и косметических средств, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Хлопецкая Ольга Геннадьевна**, магистрант 2 курса кафедры технологии производства химико-фармацевтических и косметических средств, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Мазитова Гульнара Тагировна**, аспирант кафедры коллоидной химии, e-mail: mazi-tova@mail.ru  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Миусская пл, д.9

**Киенская Карина Игоревна**, к.х.н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Миусская пл, д.9

*В настоящей работе рассмотрены свойства наночастиц оксида цинка различной формы. Изучено влияние наночастиц оксида цинка на антимикробную активность.*

**Ключевые слова:** наночастицы, оксид и гидроксид цинка, агрегативная устойчивость, антимикробная активность.

## DEPENDENCE OF ANTIMICROBIAL ACTION OF NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE FROM FORM

Nepomniashchaia K.V., Hlopetchi O.G., Mazitova G.T., Kienskaya K.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In the present work the properties of zinc oxide nanoparticles different forms. The effect of zinc oxide nanoparticles on the antimicrobial effect.*

**Keywords:** nanoparticle, zinc oxide, zinc hydroxide, aggregative stability, antimicrobial effect.

Оксид цинка – важный функциональный материал, применяемый во многих областях техники. Многообразие интересных физических и химических свойств, таких, как анизотропная кристаллическая структура, наличие полупроводниковых свойств при большой ширине запрещенной зоны, люминесцентные свойства, фотопроводимость, антибактериальная активность, высокая отражательная способность в видимой и сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра, каталитическая активность, амфотерные химические свойства благодаря которым его можно использовать в различных отраслях промышленности. Оксид цинка применяется в производстве: акусто-, микро- и оптоэлектроники, люминофоров, катализаторов, детекторов газов, изготовлении композиционных и полимерных материалов, стекол, керамики, пигментов и красок, производство антибактериальной и лечебной косметики, фармацевтическую промышленность. Разработка получения агрегативно устойчивых гидрозолей оксида цинка открывает широкие возможности для создания косметических композиций и антибактериальных систем, где он будет использоваться в качестве основы и/или добавки. Не стоит забывать, что создание таких

композиций возможно при знании их основных коллоидно-химических свойств гидрозолей, таких как состав и размер частиц, агрегативная устойчивость, электрокинетические свойства, реологические свойства и др.

Гидрозоли оксида цинка клиновидной формы получали пептизацией суспензии гидроксида цинка в присутствии нитрата цинка. Данная методика применялась для осуществления синтеза гидрозоля оксида цинка из неорганической соли – цинка азотнокислого 6-водного. Соль цинка гидролизировали в присутствии водного раствора аммиака. Полученный белый осадок отделяли фильтрованием на и промывали дистиллированной водой до постоянных значений рН. Промытый осадок диспергировали дистиллированной водой. Полученную суспензию нагревали до кипения и пептизировали раствором пептизирующего агента – 0,01 М раствором цинка азотнокислого 6-водного. Полученный после пептизации осадка гидрозоль охлаждали до комнатной температуры.

Для получения гидрозоля оксида цинка стержнеобразной формы в качестве исходных прекурсора была использована неорганическая соль – цинк азотнокислый 6-водный, в качестве осадителя - ГМТА ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>). Процесс осаждения

был проведен в диапазоне температур 70-75°C. Полученную смесь выдерживали в течение 1-1,5 минуты. Полученный, после выдержки, гидрозоле ZnO был охлажден до комнатной температуры.

Частицы клиновидной формы получали следующим образом: соль цинка гидролизвали в присутствии водного раствора аммиака. Полученный белый осадок отделяли фильтрованием на и промывали дистиллированной водой до постоянных значений pH. Промытый осадок диспергировали дистиллированной водой. Полученную суспензию нагревали до кипения и пептизировали раствором пептизирующего агента – 0,01 М раствором цинка азотнокислого 6-водного. Полученный после пептизации осадок высушивали при комнатной температуре.

Для получения частиц стержнеобразной формы в качестве исходных прекурсоров был использован нитрат цинка ( $Zn(NO_3)_2$ ) в качестве осадителя - ГМТА ( $((CH_2)_6N_4)$ [1]. Процесс осаждения был проведен в диапазоне температур 55-95°C в термостате, при концентрации (0,025 и 0,05М) и соотношении прекурсоров ( $Zn^{2+} / ГМТА - 1/2$ ). Продолжительность синтеза составляла 3 часа. Значение pH раствора равно ~ 7. После окончания синтеза суспензия с НП ZnO была охлаждена до комнатной температуры. Образовавшийся осадок был отделен центрифугированием и промыт дистиллированной водой, а затем был высушен при комнатной температуре.

Частицы сферической формы получали путем растворения нитрата цинка в дистиллированной воде и добавления его по каплям к водному раствору карбоната натрия при комнатной температуре и постоянном перемешивании[2]. Через определенное время выпадал осадок белого цвета, который затем центрифугировали при скорости 5000 об/мин в течение 5 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой. Полученный осадок сушили в сушильном шкафу при 100 °C в течение 15 мин, затем выдерживали в печи в течение 2 ч при 300°C. Синтез был проведен при различных концентрациях (0,25 и 0,5М), но постоянном молярном соотношении реагентов ( $Zn^{2+} / Na_2CO_3 - 1/1$ ).

Агрегативная устойчивость является одной из важнейших коллоидно-химических характеристик дисперсных систем, поскольку отражает стабильность золь в во времени (постоянство размеров частиц), а также устойчивость в присутствии электролитов. Устойчивость золь в присутствии электролитов количественно оценивали величиной порога быстрой коагуляции Скр. Для определения значений Скр изучали изменение оптической плотности золь после введения в него электролита. На рис. 1-2 приведены зависимости оптической плотности исследуемых гидрозолей при добавлении нитрата и сульфата натрия.

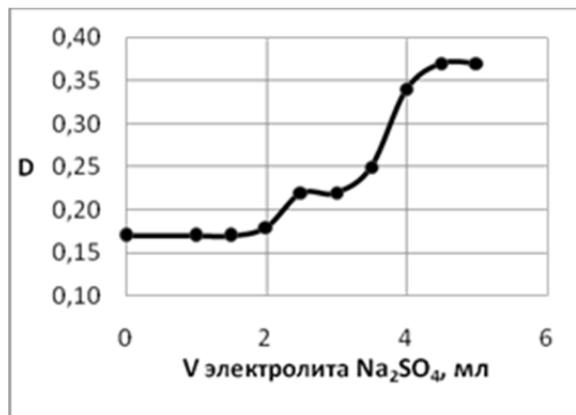


Рис. 1. Зависимость оптической плотности гидрозоля от концентрации двухзарядного электролита

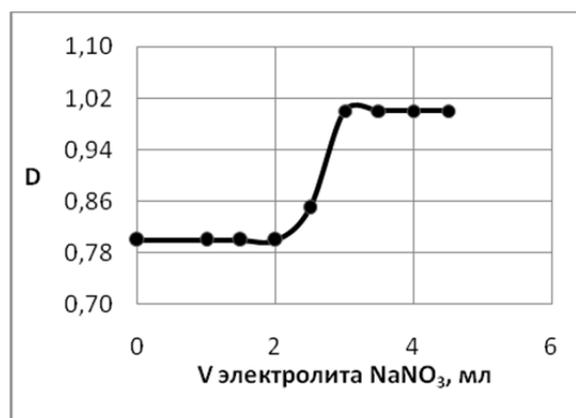


Рис. 2. Зависимость оптической плотности гидрозоля I от концентрации однозарядного электролита

Из представленных зависимостей видно, что по достижении концентрации электролита, равной 0,3 ммоль/л оптическая плотность приобретает постоянное значение, что говорит о том, что данная концентрация является пороговой. Аналогичные зависимости были получены и для гидрозолей оксида цинка при добавлении в него нитрата натрия. Известно, что коагулирующее действие электролитов сильно зависит от заряда противоионов: чем больше заряд противоиона, тем быстрее идет процесс коагуляции, так как увеличивается специфическая адсорбция ионов электролита. Исходя из этого, процесс коагуляции сульфатом натрия протекал намного быстрее и порог быстрой коагуляции был существенно меньше. Таким образом, исходя из полученных данных было установлено, что пороговая концентрация золь I и золь II для однозарядного электролита составляет 1,5 ммоль/л и 1,75 ммоль/л, а для двухзарядного равна 0,3 ммоль/л и 0,075 ммоль/л соответственно.

Цинк является одним из естественных бактерицидных материалов. Повышенный интерес к препаратам Zn в медицине обусловлен широким спектром его противомикробного действия, отсутствием устойчивости к нему большинства патогенных микроорганизмов, низкой токсичностью, а также хорошей переносимостью. В поисках новых антибактериальных агентов представляют интерес научные исследования,

посвященные активности наночастиц оксида цинка [3, 4]. Целью работы являлось установление формы частиц Zn на их антимикробную активность. Для её изучения использовали следующую культуру: *Pseudomonas aeruginosa*. Частицы и контрольный раствор с одинаковым разведением в дистиллированной воде смешивали с теплым питательным агаром (среда Кинга) и заливали в чашки Петри. В качестве контроля использовали посев культуры на питательной среде без цинка. Посевы инкубировали в течение 24 часов в термостате при температуре 36,5°C. Результаты учитывали по числу колоний после инкубации и сравнивали с контрольным посевом.

В ходе проведенного исследования были установлены следующие титры антимикробной активности, представленные в таблице 1.

Так как наибольшая антибактериальная активность (сравнимая с контрольным раствором) была получена для частиц оксида цинка стержнеобразной формы, исследовали антимикробную активность золь данных частиц и

получили следующие результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 1. Титры антимикробной активности частиц различной формы

Образец	Титр	lg N
Контроль	$7 \cdot 10^7$	7,845
ZnO	$5,2 \cdot 10^7$	7,716
Сферы	$4,72 \cdot 10^7$	7,674
Клинья	$3,36 \cdot 10^7$	7,526
Стержни	$1,7 \cdot 10^7$	5,230

Таблица 2. Титры антимикробной активности гидрозоля II

Образец	Титр	lgN
Контроль	$3,7 \cdot 10^8$	8,56
Золь II	$1,12 \cdot 10^3$	3,05

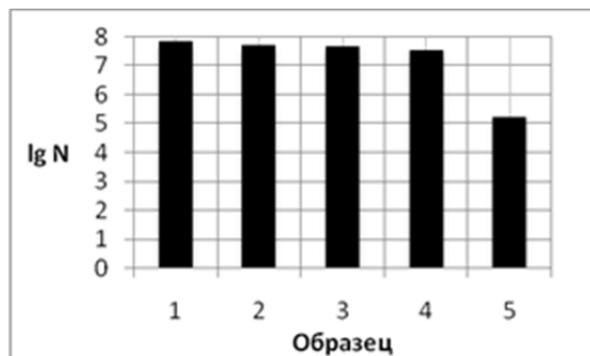


Рис. 3. Гистограмма распределения титров антимикробной активности по формам частиц (1 – контроль, 2 – оксид цинка, 3 – сферические частицы, 4 – клиновидные частицы, 5 – стержнеобразные частицы)

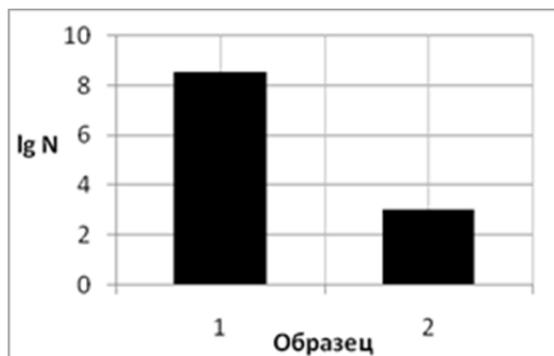


Рис. 4. Гистограмма распределения титров антимикробной активности (1 – контроль, 2 – гидрозоль II)

Таким образом, золь стержнеобразной формы обладает большей антимикробной активностью по сравнению с частицами той же формой.

#### Список литературы

1. Castellano M., Matijević E. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // *Chemistry of Materials*. 1989. V.1. N.1. P. 78-82.
2. Andrés Vergés M., Serna C.J. Morphological characterization of ZnO powders by X-ray and IR

spectroscopy // *Journal of Materials Science Letters*. 1988. V.7. P. 970-972.

3. Бабушкина И. В. Изучение действия наночастиц железа и сплава наночастиц железа, цинка и меди на грамотрицательные бактерии / И. В. Бабушкина, В. Б. Бородулин, Г. В. Коршунов // *Клиническая лабораторная диагностика*. – 2008. – № 9. – С. 85.
4. Дудакова, Ю. С. Изучение биологического действия наночастиц цинка / Ю. С. Дудакова, В. Б. Бородулин // *Нанотехника*. 2009. №3. С. 72 - 75.

УДК 669.620.19:612

Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Аминов М.М., Демаков А.Г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W В ИМИТИРОВАННЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

**Тележкина Алина Валерьевна**, аспирантка, кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: [cianic-acid@yandex.ru](mailto:cianic-acid@yandex.ru);

**Кузнецов Виталий Владимирович**, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [vitkuzn1@mail.ru](mailto:vitkuzn1@mail.ru);

**Аминов Мажит Мансурович**, обучающийся кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: [monemser167@yandex.ru](mailto:monemser167@yandex.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Демаков Александр Геннадьевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: [ad83pysc@gmail.com](mailto:ad83pysc@gmail.com);

\*ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Сушевская ул., д.22

*Сплавы, содержащие хром, элемент группы железа и тугоплавкий металл представляют интерес ввиду их высокой коррозионной стойкости в различных средах. Для медицинского применения важна коррозионная стойкость материала и нетоксичность. Поэтому в данном случае в выбор металла группы железа в данном сплаве останавливается на кобальте, в силу высокой токсичности соединений никеля. В работе исследовано гальваническое покрытие сплавом Co-Cr-W и его коррозионные характеристики в имитированных физиологических средах.*

**Ключевые слова:** имитированные физиологические среды; кобальт; вольфрам; коррозионностойкие покрытия.

## CORROSION BEHAVIOR OF THE Co-Cr-W COATING IN SIMULATED PHYSIOLOGICAL ENVIRONMENTS

Telezhkina A.V., Kuznetsov V.V., Aminov M.M., Demakov A.G.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* All-Russia Research Institute of Automatics named after N.L. Dukhov, Moscow, Russia

*Alloys containing chromium, iron group element and refractory metal are very interest due to their high corrosion resistance in various environments. For medical application is important corrosion resistance of the material and nontoxicity of material. Therefore, in this case the choice of metal of the iron group into the alloy stops on the cobalt, due to the high toxicity of nickel compounds. The paper examines a galvanic coating by alloy Co-Cr-W and its corrosion properties in simulated physiological environments.*

**Keywords:** simulated physiological environment; cobalt; tungsten; corrosion-resistant coatings.

Сплавы, содержащие хром, тугоплавкий металл (вольфрам, молибден) и металл группы железа представляют интерес ввиду их высокой коррозионной стойкости. [1]. Наиболее привлекательными для применения в медицине в качестве материала покрытий медицинского инструмента являются сплавы Co-Cr-Mo и Co-Cr-W [2].

Неэлектрохимические методы, такие как плазменные, магнитное распыление, лазерные и порошковые технологии нанесения покрытий Co-Cr-Mo и Co-Cr-W затруднены ввиду высоких температур плавления компонентов сплава (молибден - 2623 °С и вольфрам 3422 °С). По этой причине привлекательным альтернативным и относительно недорогим способом их получения может быть электроосаждение. В данной работе предпринята попытка определения коррозионно-электрохимического поведения электролитических покрытий кобальт-хром-вольфрам в имитированных физиологических средах.

Сплав кобальт-хром-вольфрам осаждали из водно-диметилформамидного раствора, содержащего соединения Cr(III) [2]. Анодное поведение сплавов изучали после их нанесения на поверхность гладкого платинового электрода (средняя толщина нанесенных покрытий 5 мкм), при этом считали, что токи, соответствующие Pt основе, в исследованной области потенциалов пренебрежимо малы. Поляризационные кривые получали в потенциодинамических условиях с медленной разверткой потенциала (0,167 мВ/с).

На анодных поляризационных кривых, полученных в 0,9 М растворе хлорида натрия, который является имитированным физиологическим раствором, наблюдалась продолжительная область пассивного состояния в интервале потенциалов 0 ... 1,0 В, ток полной пассивации на потенциодинамической поляризационной кривой не превышал 0,1 мА/см<sup>2</sup>. Растворение сплава, сопровождавшееся появлением желтой окраски, происходило лишь при потенциалах положительнее

1,05 В. Эти результаты свидетельствуют о достаточно хорошей коррозионной стойкости покрытий в анодной области потенциалов.

При более высоких потенциалах наблюдалось растворение покрытия и выделение в коррозионную среду желтых соединений шестивалентного хрома, происходит процесс избирательной коррозии. На рисунках 1-2 представлено анодное поведение и ток коррозии для 0,9 М NaCl, на рисунках 3-4 анодное поведение и ток коррозии для исследуемого покрытия сплавом Co-Cr-W в растворе Хэнкса.

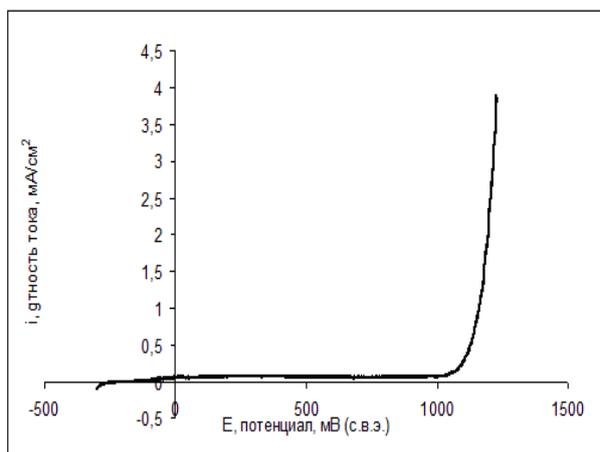


Рис. 1. Анодное поведение покрытия сплавом Co-Cr-W в 0,9 М NaCl

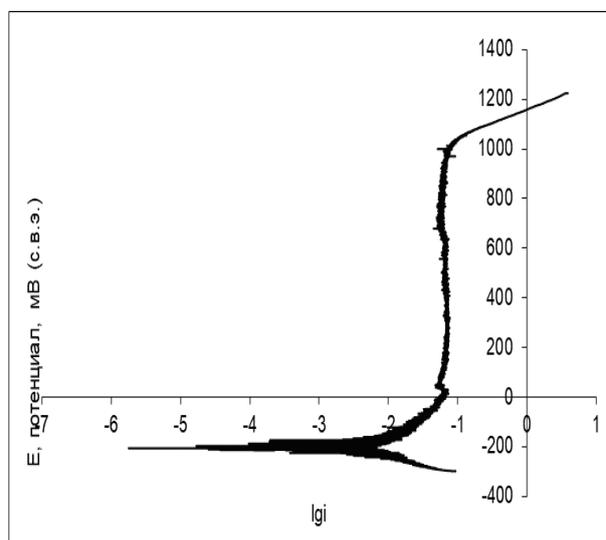


Рис. 2. Диаграмма Эванса в 0,9 М NaCl для исследуемого покрытия сплавом Co-Cr-W

Однако для практики противокоррозионной защиты особый интерес представляет коррозионная стойкость в условиях потенциала разомкнутой цепи. Ток коррозии был определен из поляризационных диаграмм Эванса путем экстраполяции линейных участков на катодной и анодной ветви экспериментальных поляризационных кривых до их пересечения. Согласно полученным данным (рис.2) ток коррозии в 0,9 М растворе хлорида натрия составляет  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, что следует сопоставимо с результатами, полученными в

аналогичных системах и следует признать удовлетворительным результатом.

Похожие данные были получены и в растворе Хэнкса, который часто используется для имитации физиологических сред; состав раствора Хэнкса приведен в [2]. Ток коррозии в растворе Хэнкса в условиях разомкнутой цепи составляет  $\sim 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Что также проиллюстрировано на рисунке 3.

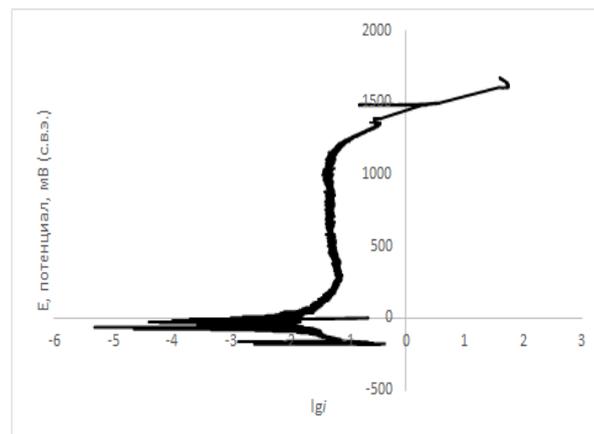


Рис. 3. Диаграмма Эванса для покрытия сплавом Co-Cr-W в растворе Хэнкса

Так же в данной коррозионной среде наблюдается продолжительная область пассивного состояния и растворение покрытия не наблюдается даже при потенциале выше 1 В, как это показано на рисунке №4.

Исследовано анодное и коррозионное поведение сплава Co-Cr-W в растворе Хэнкса. Концентрация ионов в данном растворе обычно соответствуют концентрациям в теле человека (то есть данный буферный раствор является изотоническим и применяется в биологических исследованиях.) Область пассивности в растворе Хэнкса также является более продолжительной, чем в случае с 0,9 М NaCl.

Длительные коррозионные испытания (28 дней) проводили путем погружения титановых образцов с нанесенным покрытием толщиной 10 мкм в раствор 0,9 М хлорида натрия и раствор Хэнкса. Скорость коррозии исследована гравиметрически по убыли массы при потенциале разомкнутой цепи в течение 28 дней, при выдержке образцов с нанесенным покрытием в растворе Хэнкса и 0,9 М NaCl.

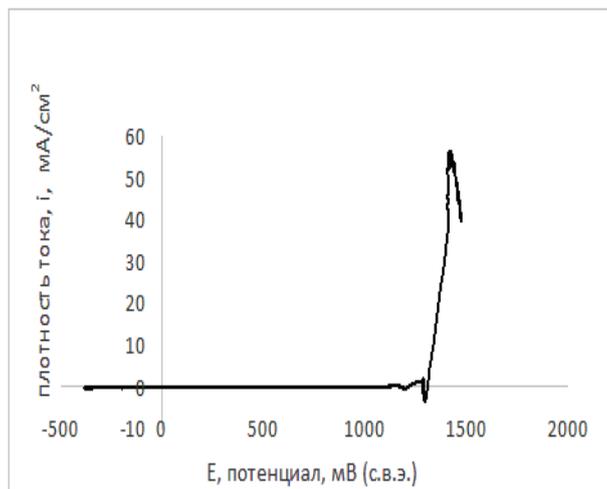


Рис. 4. Анодное поведение исследуемого покрытия сплавом Co-Cr-W в растворе Хэнкса

Посчитаны показатели коррозии (массовый и глубинный), указаны коррозионные характеристики покрытия и баллы коррозии.

Показатели коррозии вычислены по формулам:

$$\text{Массовый: } K = \Delta m / (\tau \times s) \text{ [г/ч} \times \text{м}^2\text{]}; (1)$$

где  $\Delta m$  – убыль массы в ходе процесса коррозии (г),  $\tau$  – время процесса коррозии, в данном случае 672 часа (ч),  $s$  – площадь покрытого образца  $\text{м}^2$

$$\text{Глубинный: [мм/год] } P = (K/\rho) \times 8,76; (2)$$

где  $\rho$  – плотность покрытия, в данном случае  $9,026 \text{ г/см}^3$ , рассчитана гравиметрически и данных о элементном составе покрытия.

Таблица 1. Коррозионные характеристики исследуемого покрытия сплавом Co-Cr-W

Исследуемый параметр/ Коррозионная среда	0,9 М NaCl	Раствор Хэнкса
$K$ (массовый показатель коррозии), [г/ч $\times$ м $^2$ ];	0,012	0,010
$P$ (глубинный показатель коррозии), [мм/год]	0,012	0,010
Балл коррозии (от 1 до 10)	4	4
Характеристика покрытия	стойкое	стойкое
Ток коррозии [мА/см $^2$ ]	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$

Из длительных коррозионных испытаний следует, что исследуемое покрытие сплавом Co-Cr-W проявляет себя как стойкое в имитированных физиологических средах и может при дальнейшей разработке и совершенствовании процесса осаждения быть примененным для осаждения защитных покрытий на медицинский инструмент.

#### Список литературы

- Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г., Баталов Р.С. Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности – 2017. - № 1. - С. 16-22.
- Metikos-Hukovic, M. and R. Babic. Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt-chromium-molybdenum alloy // Corrosion Science – 2007. - № 49. – С. 3570-3579.

УДК 546.41.651

Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДОВ РЗЭ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

**Зинин Дмитрий Сергеевич** аспирант, кафедра общей и неорганической химии, факультет естественных наук;  
**Бушуев Николай Николаевич**, д.т.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, факультет естественных наук, e-mail: [nbushuev@muctr.ru](mailto:nbushuev@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Методами рентгенофазового и рентгеновского флуоресцентного анализов исследован процесс значительного понижения температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  (с 883 до 736 °С) в присутствии оксидов лантаноидов цериевой группы. Исследовано влияние  $\text{CaCO}_3$  на процесс фазообразования оксидов РЗЭ в интервале температур 450-600 °С. После обработки при температуре 450-600 °С, установлена возможность разделения оксидов лантаноидов от  $\text{CaCO}_3$  в растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с получением оксидного и сульфатного концентратов РЗЭ, соответственно. В случае использования раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается практически полный переход примесей  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaF}_2$  в твердую фазу осадка.*

**Ключевые слова:** термическая устойчивость; карбонат кальция; оксиды РЗЭ; разделение в минеральных кислотах.

**THERMAL STABILITY AND SEPARATION OF CALCIUM CARBONATE MIXTURES WITH REE OXIDES IN SOLUTIONS OF MINERAL ACIDS**

Zinin D.S., Bushuev N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The process of a significant decrease in the decomposition temperature of  $\text{CaCO}_3$  (from 883 to 736 °C) in the presence of the lanthanide oxides of the cerium group was studied by X-ray diffraction and X-ray fluorescence analyzes. The effect of  $\text{CaCO}_3$  on the REE oxides phase formation in the temperature range 450-600 °C was studied. After thermal treatment of 450-600 °C the possibility of separation of REE oxides from  $\text{CaCO}_3$  was established in solutions of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with production of oxide and sulfate REE concentrates, respectively. In case of using a solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , almost complete removal of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaF}_2$  impurities was observed in solid phase of the sediment.*

**Keywords:** thermal stability; calcium carbonate; lanthanide oxides; separation in mineral acids.

Карбонат кальция широко используется в химическом производстве. Продукты термического разложения  $\text{CaCO}_3$  (оксид кальция и углекислый газ) находят применение в производстве карбида кальция, очистки сахарозы и получения соды по методу Сольве. Однако высокая температура разложения  $\text{CaCO}_3$  883 °С требует значительных материальных и энергетических затрат. Поиск физико-химических методов снижения температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  является актуальной научной задачей.

Ранее в работе [1] нами исследованы особенности совместного термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ, установлен характер влияния примесей РЗЭ цериевой группы на процессы дегидратации, окисления на воздухе и декарбонирования  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ . Однако, в работе [1] не исследован процесс значительного понижения температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  (с 883 до 736 °С) в присутствии оксидов лантаноидов цериевой группы, а также влияние  $\text{CaCO}_3$  на процесс фазообразования оксидов РЗЭ в температурном интервале 442-600 °С. Кроме того, не рассматрены

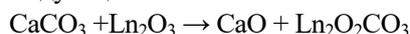
возможные методы разделения соединений кальция от редкоземельных элементов цериевой группы. В настоящей работе исследована возможность отделения РЗЭ от соединений кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) с получением концентратов лантаноидов.

Содержание РЗЭ и Са в исследуемых образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (SkyRay EDXRF 3600). Определение La-Sm осуществляли по методике, представленной в работе [2]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен с помощью фокусирующей камеры-монокроматора G670 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение). Оксалатные прекурсоры были получены в результате гетерогенной конверсии осадка сульфата кальция, выделенного из технической экстракционной фосфорной кислоты, содержащей примеси лантаноидов [3-4]. Образец карбоната кальция, содержащий 9,52 мас. % оксидов РЗЭ, получен в результате термической обработки смеси оксалатов кальция и лантаноидов при температуре 550 °С. Химический состав полученного образца представлен в таблице 1.

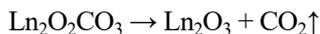
**Таблица 1. Результаты химического анализа исследуемых образцов, мас. %**

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
$\text{CaCO}_3$	83,5	$\text{La}_2\text{O}_3$	1,71	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0,549
$\text{CaF}_2$	5,69	$\text{CeO}_2$	4,47	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,94

Препятствие к образованию твердого раствора оксидов РЗЭ и сохранение индивидуальных фаз оксидов РЗЭ в присутствии  $\text{CaCO}_3$  можно объяснить проявлением химической активности оксидов La и Nd и их тенденции к образованию оксокарбонатов  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Оксиды и гидроксиды La и Nd активно реагируют с  $\text{CO}_2$  с образованием оксокарбонатов  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [5], поэтому присутствие  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  способствует удалению углекислого газа из карбоната кальция по следующей схеме:



Известно [6], что термическое разложение оксалатов церия и празеодима на воздухе сопровождается образованием  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  без промежуточной стадии образования оксокарбонатов. Нами установлено, что наличие  $\text{CeO}_2$  способствует разложению всех оксалатов РЗЭ с образованием смеси оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Однако, оксиды церия и празеодима не принимают заметного участия в дальнейшем разложении  $\text{CaCO}_3$ , так как не способны к поглощению  $\text{CO}_2$ . Промежуточные фазы рентгеноаморфных оксокарбонатов  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  разлагаются до оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при температурах 710 и 680 °С, соответственно, по следующей схеме:



Предполагаемые процессы образования и разложения оксокарбонатов лантаноидов и карбоната кальция протекают в достаточно широком температурном интервале 600- 736 °С, которые завершаются эндотермическим эффектом разложения  $\text{CaCO}_3$ . В интервале температур 442-600 °С методами рентгенофазового анализа не установлено образование оксокарбонатов лантана и неодима, а также оксида кальция. При более высокой температуре отжига (> 600 °С) наблюдается разложение  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CaO}$  и твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры  $\text{CeO}_2$ , что согласуется с результатами наших исследований [1]. Таким образом, фазы оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  способны инициировать термическое разложение карбоната кальция до оксида кальция при более низкой температуре. Вероятный механизм данного процесса обусловлен формированием и разложением промежуточных фаз оксокарбонатов РЗЭ.

Процесс разделения соединений кальция и РЗЭ можно осуществлять с помощью азотной обработки образцов, содержащих фазы оксидов РЗЭ и  $\text{CaCO}_3$ . В настоящей работе образцы обрабатывали разбавленным 5 мас. % раствором  $\text{HNO}_3$ , взятым с 10 отн. % избыточным количеством. После разделения жидкой и твердой фаз состав полученного оксидного концентрата редкоземельных элементов определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа. На рентгеновских спектрах исследованных образцов (рис. 1а) видно, что твердая фаза обогащается РЗЭ цериевой группы. Интенсивность линий  $\text{CaK}_{\alpha 1,2}$  и  $\text{CaK}_{\beta 1,3}$  в

диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в рентгеновских спектрах образцов упаренных жидких фаз в 5-7 раз меньше, чем для соответствующей твердой фазы. Присутствие труднорастворимой примесной фазы  $\text{CaF}_2$  не позволяет полностью отделить кальций.

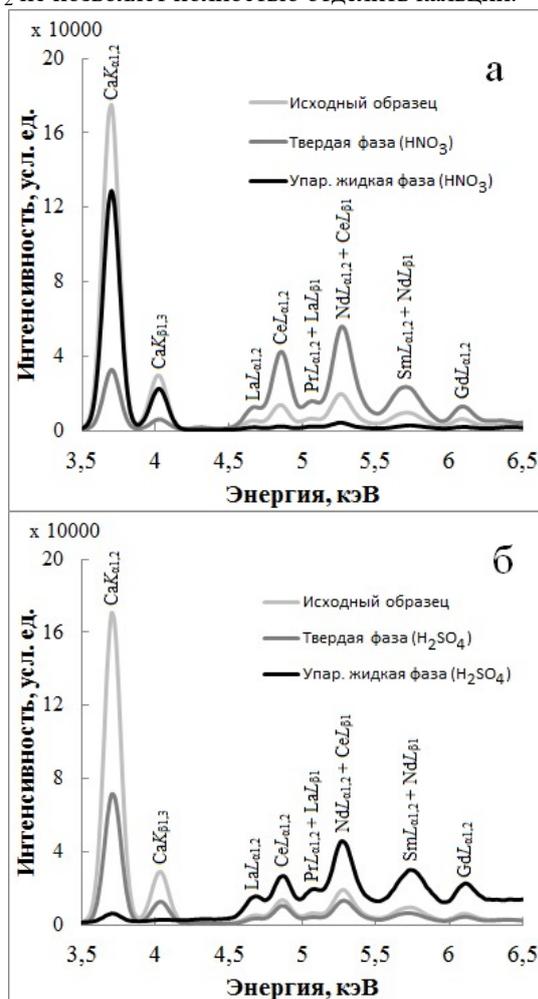


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в растворе  $\text{HNO}_3$  (а) и в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (б).

Отожженный оксид церия(IV) имеет низкую растворимость в разбавленных минеральных кислотах [7]. Благодаря уменьшению растворимости отожженных оксидов РЗЭ, практически вся фаза  $\text{CaCO}_3$  переходит в раствор вследствие образования хорошо растворимой соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , что обеспечивает получение оксидного концентрата РЗЭ цериевой группы.

Разделение соединений кальция и РЗЭ также можно осуществить после отжига при температуре 450-600 °С с помощью сернокислотной обработки образцов, содержащих  $\text{CaCO}_3$  и оксиды РЗЭ. В работе [8] осуществлено разделение  $\text{CaO}$  и оксидов La, Pr, Nd в растворах серной кислоты. Нами на основе справочных данных [9-10] были построены кривые растворимости сульфатов Ca, La, Ce, Pr и Nd в зависимости от температуры (рис. 2а) и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2б). В интервале температур 0-20 °С сульфаты РЗЭ обладают более высокой растворимостью по сравнению с сульфатом кальция (сульфаты Pr, Ce, Nd в 65-95 раз, сульфат La

в 15 раз). Это свидетельствует о принципиальной возможности фракционного разделения РЗЭ и кальция в виде сульфатов при комнатной температуре.

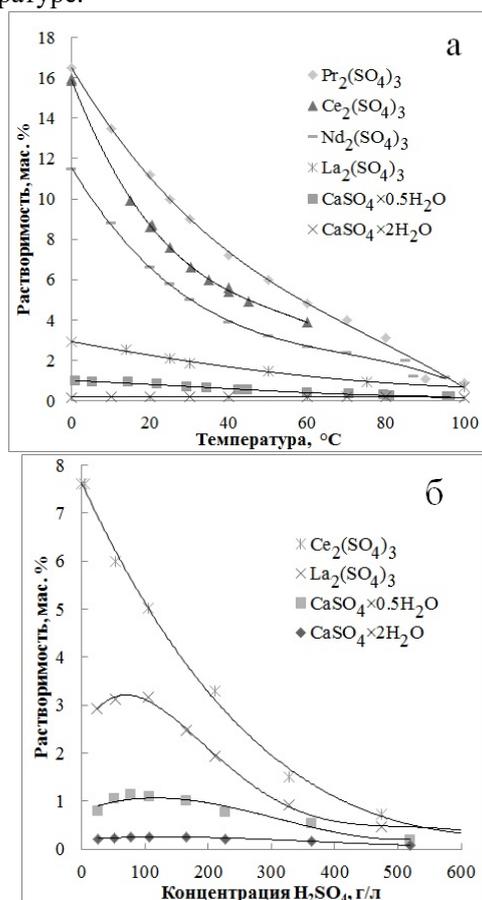


Рис. 2. Растворимость сульфатов РЗЭ и кальция в воде в зависимости от температуры (а) и в водных растворах серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 °C (б).

В присутствии небольшого избытка серной кислоты (5-10 мас. %) растворимость сульфатов РЗЭ увеличивается (рис. 4). Поэтому обработку образца, содержащего CaCO<sub>3</sub> и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осуществляли 10 мас. % раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, взятом с 10 отн. % избыточным количеством. При более высоком содержании свободной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворимость сульфатов РЗЭ и кальция существенно снижается. Для восстановления высших окислов редкоземельных элементов (CeO<sub>2</sub> и Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) в сернокислый раствор добавляли стехиометрическое количество пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Состав полученного сульфатного концентрата РЗЭ определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа после разделения жидкой и твердой фаз. На рентгеновских спектрах исследованных образцов (рис. 1б) видно, что жидкая фаза обогащается РЗЭ цериевой группы, и практически не содержит примесей Са. Интенсивность аналитических линий CaK<sub>α1,2</sub> и CaK<sub>β1,3</sub> в диапазоне энергий 3.5-4.0 КэВ для жидкой фазы на 2 порядка меньше, чем для твердой фазы осадка. Последующая промывка твердой фазы небольшим

количеством холодной воды способствует полному разделению кальция и лантаноидов.

В результате выполненных исследований установлены важные особенности совместного термического разложения оксалатов кальция и редкоземельных элементов. Присутствие оксидов Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует термическому разложению CaCO<sub>3</sub> до CaO с понижением температуры с 883 до 736 °C в результате предполагаемого образования и разложения промежуточных фаз оксокарбонатов La и Nd.

Установлено, что разделение CaCO<sub>3</sub> и оксидов лантаноидов можно осуществлять в растворах HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с получением оксидного и сульфатного концентратов РЗЭ, соответственно. В случае использования раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обеспечивается практически полное удаление CaSO<sub>4</sub> и CaF<sub>2</sub> в твердую фазу.

### Список литературы

1. Bushuev N.N., Zinin D.S. Thermal decomposition features of calcium and rare-earth oxalates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61, № 2. – P. 161-167.
2. Zinin D.S., Bushuev N.N., Kuznetsov V.V. X-ray fluorescence determination of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in industrial sediments of calcium sulfate using linear regression analysis // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72, № 3. – P. 279-288.
3. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. Получение чистого оксалатного концентрата редкоземельных элементов // Химическая технология. – 2014. – Т. 15, № 9. – С. 549-555.
4. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Гетерогенная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в оксалатную форму // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 4. – С. 6-15.
5. Haensch A., Koziej D., Niederberger M. et al. Rare earth oxycarbonates as a material class for chemoresistive CO<sub>2</sub> gas sensors // Procedia Engineering. – 2010. – Vol. 5. – P. 139-142.
6. De Almeida L., Grandjean S., Vigier N. et al. New insights on the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 2012, №31. – P. 4986-4999.
7. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: изд. Томского ун-та, 1959. Т. 1. С. 257-258.
8. Um. N., Hirato T. Dissolution behavior of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sulfuric acid solutions and study of cerium recovery from rare earth polishing powder waste via two-stage sulfuric acid leaching // Materials Transactions. – 2013. – Vol. 54, № 5. – P. 713-719.
9. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. и др. Справочник по растворимости. – Москва-Ленинград: изд. Академии наук СССР, 1961. – Т. 1, Кн. 1. – 961 С.
10. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. и др. Справочник по растворимости. – Ленинград: Наука, 1969. – Т. 3, Кн. 1. – 945 С.

УДК 54-145.2:544.32

Наговицына О.А., Рудаков А.М.

**АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ОСМОТИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТАМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  $\text{HClO}_4$  НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ**Наговицына Ольга Андреевна, ассистент кафедры «Общая химия», e-mail: OANagovitsyna@mephi.ru  
Рудаков Андрей Минович, к.ф.-м.н., доцент кафедры «Общая химия».

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия. 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

*Обсуждена кластерная модель растворов электролитов, согласно которой состав образующихся кластеров определяется концентрацией электролита. Кластеры охарактеризованы переменными числами гидратации и параметрами распределения гидратов по стехиометрическим числам. Рассмотрены результаты описания уравнениями модели осмотических коэффициентов и коэффициентов активности растворов  $\text{HClO}_4$  при 298.15 К.***Ключевые слова:** хлорная кислота; водные растворы; коэффициенты активности; осмотические коэффициенты; числа гидратации; кластерная модель.**ANALYSIS OF THE OSMOTIC COEFFICIENTS AQUEOUS SOLUTIONS  $\text{HClO}_4$  BASED ON THE CLUSTER MODEL**

Nagovitsyna O.A., Rudakov A.M.

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

*The cluster model of electrolyte solutions is discussed, according to which the composition of formed clusters is determined by electrolyte concentration. Clusters are characterized by variable hydration numbers and hydrate distribution parameters by stoichiometric numbers. The results of model description of osmotic coefficients and activity coefficients for  $\text{HClO}_4$  solutions at 298.15 K are considered.***Keywords:** aqueous solutions; perchloric acid; activity coefficient; osmotic coefficient; hydration numbers; cluster model.

**1 Введение.** Водные растворы электролитов не являются идеальными из-за кулоновских взаимодействий, ионной ассоциации и сольватации. Известны модели растворов, уравнения которых описывают зависимости термодинамических свойств растворов (осмотических коэффициентов,  $\phi$ , активности воды,  $a_w$ , среднеионных коэффициентов активности,  $\gamma_{\pm}$ ) с учетом сольватации компонентов. Модель Робинсона-Стокса [1] учитывает вклад электростатических взаимодействий уравнением Дебая-Хюккеля, тогда как сольватация электролита охарактеризована общим числом гидратации  $h$ , которое не зависит от концентрации электролита.

Гидратная модель Завитсаса [2] предполагает, что активность воды определяется мольной долей свободной воды. Для растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля неидеальность обусловлена гидратацией электролитов, что характерно для концентрированных растворов многих электролитов. Поэтому модель Завитсаса удовлетворительно согласуется с экспериментальным данным по давлению пара воды над концентрированными растворами [3]. Однако значения  $\gamma_{\pm}$ , вычисленные при учете вклада гидратации в неидеальность растворов по Завитсасу, во всех случаях превышают единицу [4], что не согласуется с экспериментальными данными.

В общем случае помимо гидратации необходим учет вклада других факторов в

неидеальность [5,6]. Целью настоящей работы являлось обоснование уравнений для учета вклада гидратации и ионной ассоциации в осмотические коэффициенты и коэффициенты активности растворов электролитов на основе кластерной модели. Полученные уравнения использованы для описания литературных экспериментальных данных [7] для водных растворов хлорной кислоты.

**2. Теоретическая часть**

Предполагается, что избыточные термодинамические свойства водных растворов электролитов определяются независимым действием электростатических взаимодействий, гидратации и ассоциации ионов.

**Гидратация ионов.** Если водный раствор содержит электролит  $M_{v_c} X_{v_a}$  в количестве  $n$  молей, то при бесконечном разбавлении в растворе присутствует  $(v_c + v_a)n = vn$  молей ионов, где  $v$  – число ионов, на которое диссоциирует электролит. Концентрационная зависимость среднего числа гидратации для катионов,  $h_c$ , выражается уравнением:

$$h_c = h_c^{\circ} x_w^{r_c^{\circ}}, \quad (1)$$

в котором  $r_c^{\circ} = D_c^{\circ} / h_c^{\circ}$ ,

$h_c^\circ = h_c(x_w = 1)$  - математическое ожидание,  
 $D_c^\circ = D_c(x_w = 1)$  - дисперсия распределения гидратов катионов при мольной доле воды  $x_w = 1$ .

В приближении идеального ассоциированного раствора [8] активность воды будет равна мольной доле свободной воды. Следовательно,

$$a_w = \frac{n_w^\circ - v_c h_c^\circ x_w^{r_c^\circ} m}{n_w^\circ - v_c h_c^\circ x_w^{r_c^\circ} m + vm} \quad (2)$$

Здесь  $n_w^\circ$  - количество вещества в одном килограмме воды,  $m$  - моляльность электролита. Примем во внимание определение коэффициента активности воды и преобразуем (2) к виду:

$$\ln f_w = \ln \left( 1 - \frac{(v_c/vv)_c^\circ x_w^{r_c^\circ - 1} x^2}{1 - (v_c/vv)_c^\circ x_w^{r_c^\circ} x} \right) \quad (3)$$

В уравнении (4) вычитаемое под логарифмом существенно меньше единицы. Разложив правую часть в ряд по степеням этого малого параметра. Ограничиваясь первым членом разложения, получим:

$$\ln f_w = - \frac{(v_c/vv)_c^\circ x_w^{r_c^\circ - 1} x^2}{1 - (v_c/vv)_c^\circ x_w^{r_c^\circ} x} \quad (4)$$

Проводя аналогичные рассуждения для анионов, и используя предположение о независимости гидратации катионов и анионов, для вклада гидратации в коэффициент активности воды получим

$$\ln f_{w,h} = -x^2 \left( \frac{v_c h_c^\circ x_w^{r_c^\circ - 1}}{v - v_c h_c^\circ x_w^{r_c^\circ} x} + \frac{v_a h_a^\circ x_w^{r_a^\circ - 1}}{v - v_a h_a^\circ x_w^{r_a^\circ} x} \right) \quad (5)$$

**Ассоциация ионов.** С ростом концентрации в растворах электролитов может происходить образование ионных ассоциатов, которые в общем случае состоят из нескольких катионов и анионов. Рассмотрим этот процесс как ассоциацию в растворе, содержащем  $N = vn$  однотипных частиц растворенного вещества  $B$  по уравнению реакции  $iB \Leftrightarrow B_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ . Определим стехиометрическое число ассоциации уравнением  $A_i = i - 1$ . Присутствие ионных ассоциатов с различными числами ассоциации  $i$ , как и в случае гидратации, равносильно утверждению о существовании распределения ассоциатов по числам ассоциации. Для растворов электролитов выполняется условие  $x \ll 1$ . При этом присутствие в растворах электролитов ассоциатов с большими числами ассоциации - редкое явление. Это позволяет использовать концентрационную зависимость среднего числа ассоциации в виде:  $A = A^\circ x$ , где  $A^\circ$

- среднее число ассоциации в гипотетическом растворе с мольной долей электролита, равной единице. С учетом этой зависимости запишем уравнение для активности воды в следующем виде:

$$a_w = \frac{n_w^\circ}{n_w^\circ + vm/(1 + A^\circ x)} \quad (6)$$

Для коэффициента активности воды находим:

$$\ln f_w = \ln \left( 1 + \frac{A^\circ x^2}{1 + A^\circ x \cdot x_w} \right) \quad (7)$$

Поскольку для рассматриваемых систем всегда справедливы неравенства  $A^\circ x^2 \ll 1$  и  $A^\circ x_w x \ll 1$ , выражение (7) можно упростить:

$$\ln f_{w,as} = A^\circ x^2 \quad (8)$$

**Осмотический коэффициент раствора и среднеионный коэффициент активности электролита.** Допущение о независимости действий электростатических взаимодействий, гидратации катионов и анионов, а также ионной ассоциации, позволяет записать уравнения для осмотического коэффициента  $\phi$  в виде суммы отдельных вкладов

$$\phi = \phi_D - \frac{n_w^\circ}{vm} (\ln f_{w,h} + \ln f_{w,as} + \ln x_w) \quad (9)$$

где по теории Дебая-Хюккеля  $\phi_D$  определен уравнением

$$\phi_D = - \frac{A_D |z_1 z_2| \sqrt{I}}{(B_D \sqrt{I})^3} \left( \frac{(1 + B_D \sqrt{I})^2 - 2 \ln(1 + B_D \sqrt{I}) - 1}{1 + B_D \sqrt{I}} \right)$$

а для среднеионного коэффициента активности электролита - в виде

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm,D} + \ln f_{\pm,h} + \ln f_{\pm,as} + \ln(x_w) \quad (10)$$

Здесь  $A_D, B_D$  - параметры теории Дебая-Хюккеля,  $I$  - ионная сила,  $z_1, z_2$  - заряды ионов.

### 3. Моделирование экспериментальных данных и обсуждение результатов

Обычно критерием адекватности термодинамических моделей растворов электролитов экспериментальным данным считают качество описания концентрационных зависимостей  $\gamma_{\pm}$ . Однако,  $\gamma_{\pm}$  рассчитывают по  $\phi$  с привлечением ряда допущений. В свою очередь, расчет величин  $\phi$  основан только на допущении о полной диссоциации электролита. Поэтому представляется более правильным сначала описать зависимости  $\phi$ , а затем использовать найденные оценки параметров модели для расчета значений  $\gamma_{\pm}$  (таблица 1) и сравнения их с литературными данными [7].

Таблица 1. Параметры уравнений, полученные при описании концентрационных зависимостей  $\phi$  и расчета  $\gamma_{\pm}$  для водных растворов  $\text{HClO}_4$  при 298.15 К

m, моль/кг	$V_D$	$h_1$	$r_1$	$h_2$	$r_2$	$A_1$	$\sigma_{\phi} \cdot 10^3$	$\Delta_{\phi}, \%$	$\sigma_{\gamma_{\pm}} \cdot 10^2$	$\Delta_{\gamma_{\pm}}, \%$
16	1.69	7.42	1.82	6.49	0.97	3.41	1.5	0.05	17.4	0.17

Значения  $\sigma_{\phi}$  и  $\Delta_{\phi}$  находятся в пределах погрешности измерения, что свидетельствует о математически адекватном описании экспериментальных данных по осмотическим коэффициентам. Уравнения модели удовлетворительно воспроизводят концентрационные зависимости  $\phi$  и  $\gamma_{\pm}$ .

#### 4. Заключение

Обоснованы уравнения для учета вклада гидратации и ионной ассоциации в осмотические коэффициенты и коэффициенты активности растворов электролитов на основе кластерной модели. Установлено, что эти уравнения математически адекватно описывают и зависимости от концентрации осмотического коэффициента, и зависимости от концентрации среднеионных коэффициентов активности в водных растворах  $\text{HClO}_4$  при 298.15 К. Следовательно, предложенный вариант кластерной модели более универсален, чем модель Завитсаса.

#### Список литературы

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов.- М.: ИЛ, 1963. 647 с.
2. Zavitsas, A.A. Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes // J. Phys. Chem. - 2001. V 105. P. 7805–7817.
3. Zavitsas, A. A. Ideal behavior of water solutions of strong electrolytes and non-electrolytes at high concentrations // J. Solut. Chem. - 2010. V. 39. P. 301-317.
4. Rard, J. A., Albright, J. G. Expressions for the Activity Coefficients and Osmotic Coefficients of Solutions of Electrolytes and Nonelectrolytes Based on the Hydration Model of Zavitsas // J. Solut. Chem. - 2014. V.43. P. 172-185.
5. Rudakov A. M., Sergievskii V. V. Activities of the components of glycerol-water binary solutions at 298.15 K // Russian J. Phys. Chem. - 2006. V. 80, Issue 11. P.1804-1808.
6. Rudakov, A. M., Sergievskii, V.V. Calculating the thermodynamic properties of aqueous solutions of alkali metal nitrites using a modified Robinson-Stokes equation //Russian Journal of Physical Chemistry A.- 2014. Vol.88, Issue 4. P. 584-587.
7. Hamer W. J., Wu Y-C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C //J. Phys. Chem. Ref. Data. - 1972.Vol. 1, No. 4. P. 1047-1099.
8. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. London: Longman, 1967. 542 с.

УДК 621.357:669.268

Тележкина А.В., Аминов М.М., Кузнецов В.В., Демаков А.Г.

**ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ Cr-P-W И ЕГО СВОЙСТВА****Тележкина Алина Валерьевна**, аспирантка, кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: cianic-acid@yandex.ru;**Кузнецов Виталий Владимирович**, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: vitkuzn1@mail.ru;**Аминов Мажит Мансурович**, обучающийся кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: monemser167@yandex.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20**Демаков Александр Геннадьевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: ad83puc@gmail.com;

\*ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Сушевская ул., д.22

*В работе описано повышение коррозионной стойкости хромовых покрытий, полученных из электролитов, содержащих ионы трехвалентного хрома, за счет введения вольфрама и фосфора.**Ключевые слова:* трехвалентный хром; вольфрам; фосфор; коррозионностойкое покрытие.**ANTI-CORROSIVE COATING BY ALLOY OF Cr-P-W AND ITS PROPERTIES**

Telezhkina A.V., Kuznetsov V.V., Aminov M.M., Demakov A.G.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* All-Russia Research Institute of Automatics named after N.L. Dukhov, Moscow, Russia

*This paper describes the improvement of the corrosion resistance of the chromium coatings obtained from baths containing trivalent chromium ions, due to the introduction of tungsten and phosphorus.**Keywords:* trivalent chromium; tungsten; phosphorus; corrosion resistant coating.

В практике противокоррозионной защиты большой интерес вызывает получение аморфных металлических покрытий, склонных к самопассивации. К ним можно отнести хромовые покрытия, полученные исключительно из электролитов на основе соединения  $\text{Cr}^{+3}$ . [1] Применение электролитов «трехвалентного» хромирования позволяет значительно облегчить задачи по очистке сочных вод, и они являются более безопасными в экологическом отношении, по сравнению с электролитами, содержащими хромовый ангидрид.

Повышение коррозионной стойкости в хлорид-содержащих средах можно осуществлять путем введения в покрытие легирующих элементов, металлов и неметаллов. [1,2] Электроосаждение может рассматриваться как удобный способ получения рентгеноаморфных покрытий, легированных неметаллами (С, Р, В).

Ранее нами был получен коррозионностойкий сплав Cr-C-W. В настоящей работе предпринята попытка введения фосфора в состав этого покрытия, что могло оказаться благоприятным с точки зрения противокоррозионной защиты, то есть получение сплава Cr-P-W.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что исследуемое покрытие и изучаемые ранее покрытия (Cr-W-P, Cr-P и Cr-W) являются рентгеноаморфными, что можно рассматривать как положительный фактор в коррозионном отношении (коррозионная стойкость, для так называемых «металлических стекол» существенно ниже) [3-4]. Кроме того, при аморфизации существенно

понижается склонность к локальным видам коррозии. Подобный подход широко используется в практике противокоррозионной защиты.

Исследование анодного поведения данных покрытий в хлорид-содержащих средах показывает, что они имеют протяженную область пассивного состояния до потенциалов  $\sim 1$  В (с.в.э.), токи коррозии также составляют величину порядка  $\sim 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. На рисунке №1 показано анодное поведение исследуемого покрытия сплавом Cr-P-W 1 М соляной кислоте. На данном графике показана продолжительная область пассивного состояния исследуемого покрытия.

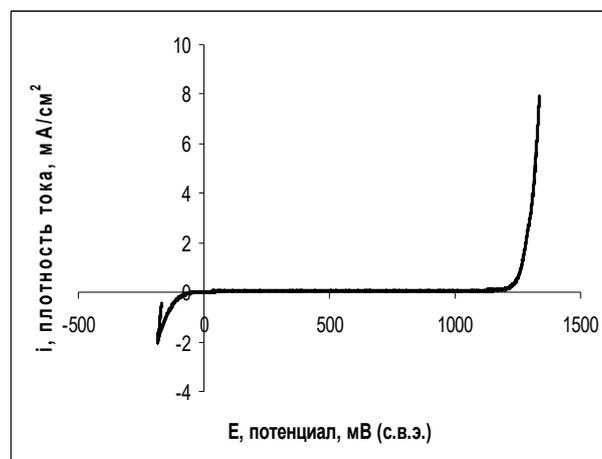


Рис. 1. Анодное поведение покрытия сплава Cr-P-W в хлорид-содержащей коррозионной среде

На рисунке 2 представлена диаграмма Эванса для исследуемого покрытия сплавом Cr-P-W, которое наносилось платиновый электрод, считалось, что токи растворения платины в данном диапазоне потенциалов пренебрежимо малы и не оказывают влияние на анодное поведение исследуемого покрытия сплавом Cr-P-W.

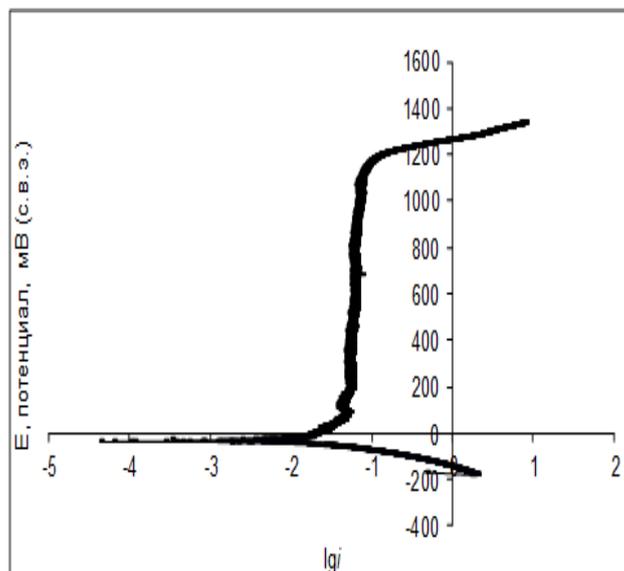


Рис. 2. Диаграмма Эванса для покрытия сплавом Cr-P-W

Полученные гравиметрически данные о токах коррозии также совпадают по порядку с данными, полученными из диаграммы Эванса.

Покрyтия сплавами Cr-P и Cr-W являются катодными по отношению к стальной основе, поэтому является целесообразным их нанесение на беспористый медный подслоу или иная разработка технологии нанесения покрyтий, в котором необходимо сократить до минимума наличие пор и других оголенных участков. В отличие от ранее изученных покрyтий, покрyтие сплавом Cr-W-P ( $\delta=20\text{мкм}$ ) хоть и является катодным по отношению к стали, оно способно проявлять хорошую защитную способность на протяжении длительных коррозионных испытаний в камере соляного тумана, и даже после 30 дней коррозионных испытаний видимые очаги коррозии стальной основы не были обнаружены. При длительной выдержке в коррозионных средах исследуемое покрyтие сплавом Cr-P-W проявляется себя как стойкое в хлорид-содержащих средах, и как малостойкое в 0,5 М серной кислоте.

Покрyтие становится более «анодным» с увеличением его толщины, уменьшается влияние стальной основы, связанное с перекрыванием пор о чем свидетельствует рисунок 3. Средняя толщина исследуемого покрyтия определялась гравиметрически по приросту массы за время электроосаждения.

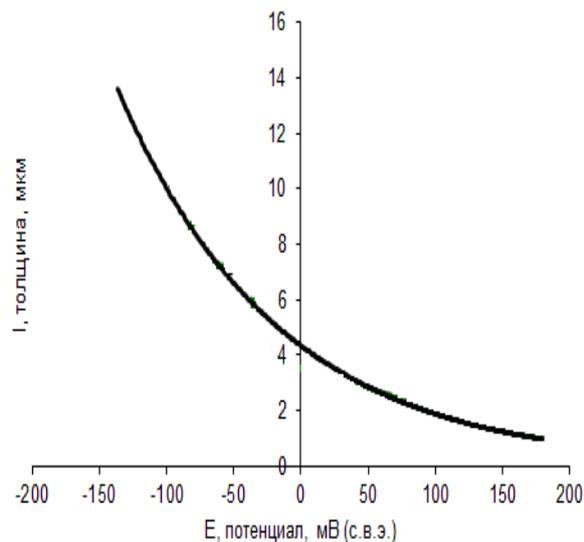


Рис. 3. Зависимость бестокового потенциала от толщины исследуемого покрyтия

Методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором гексацианоферрата калия ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 - 3\text{г/л}$ ,  $\text{NaCl} - 20\text{г/л}$ ), таким образом, чтобы между поверхностью образца и фильтровальной бумагой не оставалось пузырьков воздуха, визуальнo исследована пористость осаждаемых покрyтий. Пористость определяется по наличию синих точек на поверхности образца. Как видно из рисунков 4 и 5 пористость уменьшается с ростом толщины покрyтия. На рисунке 4 синие точки на поверхности покрyтия – оголенные участки стальной основы. На рисунке 5 оголенные участки стальной основы не наблюдаются.

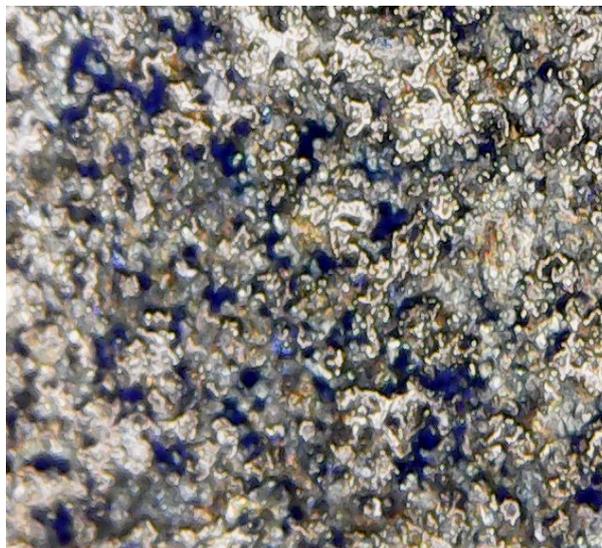
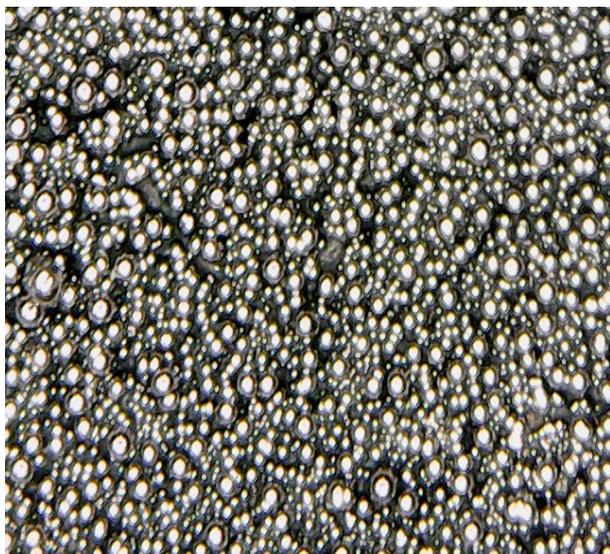


Рис. 4. Фотография покрyтия сплавом Cr-W-P после испытаний на пористость. Средняя толщина покрyтия ~ 2,4 мкм



**Рис. 5. Фотография покрытия сплавом Cr-W-P после испытаний на пористость. Средняя толщина покрытия ~ 25,4 мкм**

Из проделанной работы можно сделать вывод, что покрытие сплавом Cr-W-P обладает улучшенными защитными и коррозионными характеристиками, за

счет меньшей пористости по сравнению с ранее полученными сплавами Cr-W и Cr-P, что является немаловажным фактором в практике противокоррозионной защиты. Кроме того, за счет введения в состав покрытия фосфора, оно проявляет себя как стойкое в хлорид-содержащих средах.

#### **Список литературы**

1. Винокуров Е. Г. Электроосаждение аморфных сплавов хрома из электролитов на основе Cr (III): диссертация канд. хим., наук - М., 1991. С. 25.
2. Павлов Л.Н. Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома(III): диссертация канд. хим., наук – М., 2016. С. 5.
3. Naka M., Miyake M., Maeda M., Okamoto I., Arata Y. // Scripta Metallurgica. - 1983.- V.17.- P. 1293–1297.
4. Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г, Баталов Р.С. Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита //Гальванотехника и обработка поверхности – 2017. - №1. - С. 16-22.

УДК 546.41.651

Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЛАНТАНОИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИЙОДОМЕТАНА И ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ**

**Зинин Дмитрий Сергеевич** аспирант, кафедра общей и неорганической химии, факультет естественных наук;  
**Бушуев Николай Николаевич**, д.т.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, факультет естественных наук, e-mail: [nbushuev@muctr.ru](mailto:nbushuev@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Методами рентгенофазового и флуоресцентного анализов исследован процесс разделения CaO и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr и Nd) в тяжелой жидкости дийодометане CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (ρ = 3,325 г/см<sup>3</sup>) и в водном 35 мас. % растворе сахарозы C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>. Установлена возможность частичного разделения фаз оксидов Ca и Ln с использованием тяжелой жидкости. Обработка раствором сахарозы приводит к полному удалению CaO в жидкую фазу, при этом в осадке остаются оксиды лантаноидов цериевой группы.*

**Ключевые слова:** оксид кальция; оксиды лантаноидов; разделение в тяжелых жидкостях; сахароза.

**SEPARATION OF CALCIUM AND LANTHANIDES OXIDES USING DIIODOMETHANE AND SUCROSE AQUEOUS SOLUTION**

Zinin D.S., Bushuev N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The process of separation of CaO and Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr and Nd) in a heavy liquid of diiodomethane CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (ρ = 3,325 g/sm<sup>3</sup>) and in aqueous 35 wt.% sucrose C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> solution was studied by X-ray diffraction and fluorescence analyzes. The possibility of a partial separation of Ca and Ln oxides phases using a heavy liquid was established. The treatment a sucrose solution results in the complete removal of CaO in the liquid phase, and lanthanide oxides of cerium group remain in the sediment.*

**Keywords:** calcium oxide; lanthanide oxides; separation in heavy liquids; sucrose.

Оксид кальция находит широкое применение в химическом производстве: получение гидроксида и силиката кальция для строительства, поглощение CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O из дымовых газов. Для создания недорогого огнеупорного материала на основе CaO часто применяют добавки редкоземельных оксидов с целью улучшения термической устойчивости и стабилизации кристаллической структуры оксида кальция. Поэтому актуальной научной задачей является исследование разделения фаз CaO и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr и Nd) различными физико-химическими методами. В настоящей работе исследована возможность отделения оксидов РЗЭ от CaO с получением концентратов лантаноидов.

В работе [1] нами исследован процесс получения оксалатного и оксидного концентратов РЗЭ из промышленного осадка полугидрата сульфата кальция (ПСК), содержащего примеси РЗЭ цериевой группы. Осадок CaSO<sub>4</sub>×0,5H<sub>2</sub>O является естественным адсорбционным материалом для попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты [2-5]. Нами предложен метод оксалатной конверсии ПСК для получения осадка оксалатов кальция и лантаноидов, не содержащих примесей Na, Al, Si, Fe, Mn, Ti, Th и U.

Образец оксида кальция, содержащий 15,12 мас. % оксидов лантаноидов, получен в результате

термической обработки смеси оксалатов кальция и лантаноидов при температуре 1000 °С. Химический состав полученного образца представлен в таблице 1. Содержание РЗЭ и Ca в исследуемом образце определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (SkyRay EDXRF 3600). Рентгенофазовый анализ образцов выполнен с помощью фокусирующей камеры-монокроматора G670 (CuK<sub>α1</sub>-излучение).

Разделение смеси CaO и оксидов РЗЭ можно осуществить на основе существенного различия в значениях удельной плотности данных соединений. Как видно из таблицы 2, наиболее существенное различие в значениях удельных плотностей наблюдается для CaO (3,35 г/см<sup>3</sup>) и CaF<sub>2</sub> (3,18 г/см<sup>3</sup>), с одной стороны, и оксидов La-Nd (5,96-7,22 г/см<sup>3</sup>) с другой стороны.

В работе [6] успешно осуществили разделение минерала, содержащего фазы кальцита CaCO<sub>3</sub> (2,71 г/см<sup>3</sup>) и бастнезита (Ce,Y)FCO<sub>3</sub> (1,82 г/см<sup>3</sup>) с помощью центрифугирования в растворе поливольфрамата натрия с удельной плотностью 2,70 – 2,95 г/см<sup>3</sup>. Использование органических галогенсодержащих тяжелых жидкостей (бромформ СНBr<sub>3</sub> 2,899 г/см<sup>3</sup>, дийодометан CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 3,325 г/см<sup>3</sup>), инертных по отношению к оксидам кальция и лантаноидов, целесообразно применять для разделения данных соединений [7].

Таблица 1. Результаты химического анализа исследуемых образцов, мас. %

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
CaO	74,3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,71	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,872
CaF <sub>2</sub>	9,04	CeO <sub>2</sub>	7,10	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,09

Таблица 2. Значения удельных плотностей исследуемых соединений, г/см<sup>3</sup>

Соединение	Плотность	ICDD	Соединение	Плотность	ICDD	Соединение	Плотность	ICDD
CaF <sub>2</sub>	3,181	04-0662	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,956	22-0369	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	6,911	06-0329
CaO	3,345	04-0777	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,590	21-0579	CeO <sub>2</sub>	7,216	34-0394

В настоящей работе образец, содержащий оксиды кальция и РЗЭ, измельчали в агатовой ступке и интенсивно перемешивали с тяжелой жидкостью CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (Ж:Т = 10:1) в течение 3 ч в делительной воронке. Предварительную очистку диодометана от примесей I<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O выполнили с помощью перемешивания с порошком Cu и CaSO<sub>4</sub>, соответственно. Для предотвращения гидролитического расщепления CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> и образования Ca(OH)<sub>2</sub> процесс осуществляли в боксе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре около 15 °С.

Фазы CaO и CaF<sub>2</sub> обладают удельной плотностью, близкой к плотности CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, поэтому данные соединения должны находиться во взвешенном состоянии в тяжелой жидкости. После отстаивания в течение 24 ч обнаружено формирование 3-х слоев в диодометане: осадка легкой фракции, прозрачной жидкой фазы и осадка тяжелой фракции. Отфильтрованные образцы промывали небольшим количеством ксилола C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и высушивали при температуре 120 °С в течение 3 часов для удаления органических веществ. На рентгеновских спектрах исследуемых образцов (рис. 1а) видно, что тяжелая фракция обогащается оксидами РЗЭ цериевой группы, а легкая фракция содержит преимущественно CaO и CaF<sub>2</sub>.

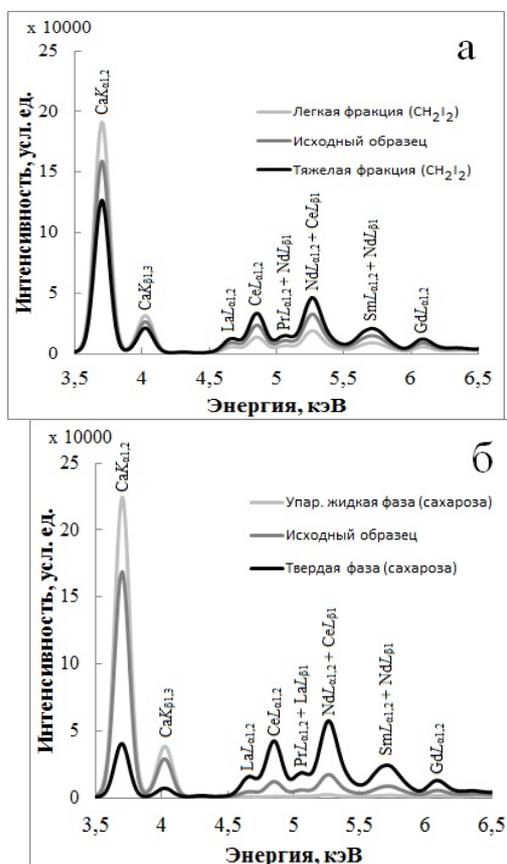


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов, полученных при разделении смеси CaO и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диодометане CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (а) и в водном 35 мас. % растворе сахарозы C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (б).

Установлено частичное разделение фаз, поскольку в рентгеновском спектре образца тяжелой фракции интенсивность линий CaK<sub>α1,2</sub> и CaK<sub>β1,3</sub> в диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в 1,5 раза меньше, чем для соответствующей легкой фракции. При этом содержание оксидов РЗЭ увеличивается в 2,5 раза.

Процесс разделения оксидов кальция и РЗЭ можно также осуществлять в водных растворах глицерина C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> и сахарозы C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>. В работе [8] отмечено, что глицераты РЗЭ неустойчивы и полностью разлагаются в водных растворах, в отличие от хорошо растворимых глицерата и сахарата кальция. На основе справочных данных [9] нами были построены кривые растворимости CaO в водных растворах глицерина (рис. 2а) и сахарозы (рис. 2б) при температуре 25 °С.

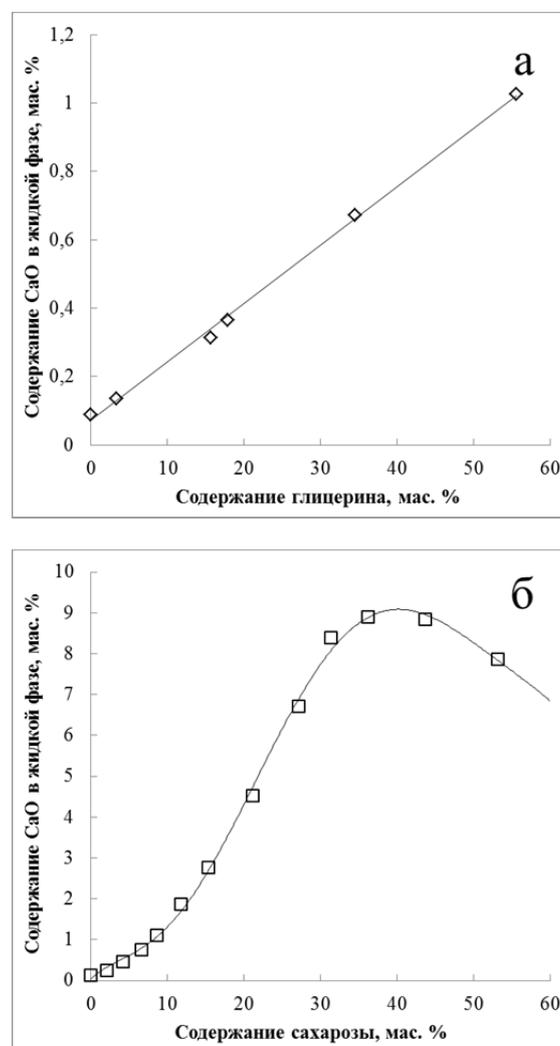


Рис. 2. Растворимость оксида кальция в водных растворах глицерина (а) и сахарозы (б) при температуре 25 °С.

Растворимость оксида кальция в глицерине линейно возрастает при увеличении содержания C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. В растворе C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> растворимость CaO

имеет максимум при 35 мас. % содержания сахарозы в жидкой фазе. В 40-50 мас. % растворах глицерина и сахарозы растворимость оксида кальция в 10 и 100 раз выше, чем в воде. При нагревании растворов  $C_3H_8O_3$  и  $C_{12}H_{22}O_{11}$  растворимость CaO снижается. Поскольку содержание  $SeO_2$  в исследуемом образце является максимальным (около 50 отн. % от суммы РЗЭ), отоженные оксиды РЗЭ, вероятно, образуют твердый раствор (таблица 3) на основе структуры оксида церия (IV), обладающего чрезвычайно низкой растворимостью в воде. Это предполагает принципиальную возможность отделения оксидов РЗЭ от CaO в растворах глицерина или сахарозы при комнатной температуре.

В данной работе обработку образца, содержащего CaO и  $Ln_2O_3$ , осуществляли 35 мас. % раствором  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , взятом с 10 отн. %

избыточным количеством. При более низком или высоком содержании сахарозы растворимость CaO снижается. После разделения жидкой и твердой фаз состав полученных образцов определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа. На рентгеновских спектрах исследуемых образцов (рис. 1б) видно, что жидкая фаза насыщается CaO и практически не содержит лантаноидов. Оксиды РЗЭ цериевой группы остаются в твердой фазе. На рентгеновском спектре образца твердой фазы интенсивность линий  $CaK_{\alpha 1,2}$  и  $CaK_{\beta 1,3}$  в диапазоне энергий 3.5-4.5 КэВ в 4 раза меньше, чем для соответствующей жидкой фазы. При этом содержание оксидов РЗЭ увеличивается в 3 раза. Присутствие труднорастворимой примесной фазы  $CaF_2$  не позволяет полностью отделить кальций.

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа образца, содержащего CaO и  $Ln_2O_3$ .

Исследуемый образец		Твердый раствор оксидов РЗЭ [1]			CaO, ICDD 04-0777		
d, Å	I, %	d, Å	I, %	h k l	d, Å	I, %	h k l
3,177	100	3,160	100	1 1 1	-	-	-
2,776	38	-	-	-	2,778	40	1 1 1
2,752	28	2,756	30	2 0 0	-	-	-
2,405	89	-	-	-	2,405	100	2 0 0
1,947	58	1,9394	38	2 2 0	-	-	-
1,7011	61	-	-	-	1,7008	51	2 2 0
1,6603	35	1,6535	28	3 1 1	-	-	-
1,5809	6	1,5767	5	2 2 2	-	-	-
1,4511	17	-	-	-	1,4504	17	3 1 1
1,3894	16	-	-	-	1,3887	14	2 2 2
1,3769	6	1,3724	5	4 0 0	-	-	-
1,2635	11	1,2612	5	3 3 1	-	-	-
1,2315	9	1,2259	6	4 2 0	-	-	-
1,2034	6	-	-	-	1,2026	6	4 0 0

В результате выполненных исследований установлено, что разделение CaO и оксидов РЗЭ, можно осуществлять в тяжелой жидкости дийодометане  $CH_2I_2$  ( $\rho = 3,325 \text{ г/см}^3$ ) и в водном 35 мас. % растворе сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Обнаружена возможность частичного разделения фаз оксидов Ca и Ln с использованием тяжелой жидкости. Обработка раствором сахарозы приводит к полному удалению CaO в жидкую фазу, при этом в осадке остаются оксиды лантаноидов.

#### Список литературы

- Zinin D.S., Bushuev N.N. Production and physicochemical study of oxalate and oxide REE concentrates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87, № 11. – P. 1611-1618.
- Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. – Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 36 С.
- Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. – Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 31 С.

- Bushuev N.N., Nabiev A.G. Petropavlovsky I.A. et al. Character of inclusion of rare earth elements of the cerium subgroup in the structure of calcium sulfate crystal hydrates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1988. – Vol. 61, № 10. – P. 1973-1977.
- Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. Характер влияния  $Na_2SiF_6$  на извлечение РЗЭ из растворов ортофосфорной кислоты в процессе кристаллизации  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. № 3. – С. 265-270.
- Schriner D., Anderson C. Centrifugal concentration of rare earth minerals from calcitic gangue // Journal of Metallurgical Engineering. – 2015. – Vol. 4. – P. 69-77.
- Копченова Е.В. Минералогический анализ шлихов. – Москва: гос. изд. геологической литературы, 1951. – С. 15-20.
- Пахомова Д.В. Кумок В.Н., Серебренников В.В. Глицераты редкоземельных элементов // Вопросы химии. – Томск: изд. Томского университета, 1971. – Т. 204, № 5-6. – С. 406-407.
- Lambert I., Clever H.L. Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions // Solubility data series. – 1992. – Vol. 52 – P. 112-247.

УДК 541.133

Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербakov В.В.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Машина Анна Николаевна, студент факультета естественных наук, e-mail: [akimoshal@yandex.ru](mailto:akimoshal@yandex.ru);Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [yulyart@muctr.ru](mailto:yulyart@muctr.ru);Щербakov Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: [shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

На основе результатов собственных измерений и литературных данных рассчитана энергия активации удельной электропроводности некоторых водных растворов электролитов. Установлено, что энергия активации уменьшается при повышении температуры. С ростом концентрации энергия активации электропроводности изменяется различным образом в зависимости от природы электролита.

**Ключевые слова:** электропроводность, энергия активации, растворы электролитов.

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF ENERGY OF ACTIVATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Mashina A.N., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

On the basis of own and published data, the activation energy of the specific electric conductivity of some aqueous solutions of electrolytes is calculated. It is established that the activation energy decreases with increasing temperature and increases with increasing solution concentration. With increasing concentration, the activation energy of electrical conductivity varies in different ways depending on the nature of the electrolyte.

**Keywords:** electrical conductivity, activation energy, solutions of electrolytes.

Для описания температурной зависимости удельной электропроводности (ЭП) растворов электролитов обычно используется уравнение Аррениуса [1]:

$$\kappa = A \exp(-E_k/RT),$$

в котором  $E_k$  – энергия активации ЭП,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. В работе [1] отмечается, что  $E_k$  «всегда уменьшается с ростом температуры», однако характер температурной зависимости энергии активации удельной ЭП и ее зависимость от природы электролита до сих пор не установлены. Целью данной работы является установление влияния природы электролита, концентрации и температуры на энергию активации удельной ЭП.

Электропроводность растворов измерялось с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. С целью исключения влияния поляризационных процессов на результаты кондуктометрических измерений искомое сопротивление растворов находилось экстраполяцией его измеренного значения  $R$  к бесконечной частоте в координатах  $R - 1/F$  [2,3]. Погрешность измерения удельной ЭП не превышала 0,5 %.

Энергия активации ЭП при температуре  $T_2$  рассчитывалась на основе измеренной через пять градусов удельной ЭП растворов электролитов согласно выражению [4]:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  и  $\kappa_3$  –

значения удельной ЭП при температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ . Ошибка расчета энергии активации  $E_k$  зависит, в основном, от погрешности определения разности ( $\kappa_3 - \kappa_1$ ), которая определяется выражением [5]:

$$\delta_{\Delta\kappa} = \delta_{\kappa} (\kappa_3 + \kappa_1) / (\kappa_3 - \kappa_1). \quad (2)$$

В результате погрешность определения энергии активации определялась как сумма погрешности измерения удельной ЭП  $\delta_{\kappa}$  и ошибки разности (2):

$$\delta E_k = (\delta_{\kappa} + \delta_{\Delta\kappa}) = \delta_{\kappa} [(\kappa_3 + \kappa_1) / (\kappa_3 - \kappa_1) + 1]. \quad (3)$$

Расчеты с использованием уравнений (1 – 3) показали, что погрешность определения энергии активации ЭП зависит от природы электролита, концентрации и температуры. При сравнительно низких температурах (10 – 20 °С) она составляет 5 – 10 %. При сравнительно высоких температурах (80 – 90 °С) – 15 – 20 %. При этом, независимо от численной величины энергии активации и природы электролита при низких температурах погрешность  $\delta E_k = \pm 0,8$  кДж/моль, а при высоких –  $\delta E_k = \pm 1,1$  кДж/моль.

На рисунке 1 приведена зависимость удельной ЭП (а) и энергии ее активации (б) 0,1 М растворов KI (1), KOH (2) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3). Для всех растворов имеет место практически линейная зависимость удельной ЭП от температуры, рис. 1а. Энергия активации уменьшается с ростом температуры, причем наблюдается следующая последовательность изменения  $E_k$ :  $E_k(\text{KI}) > E_k(\text{KOH}) > E_k(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

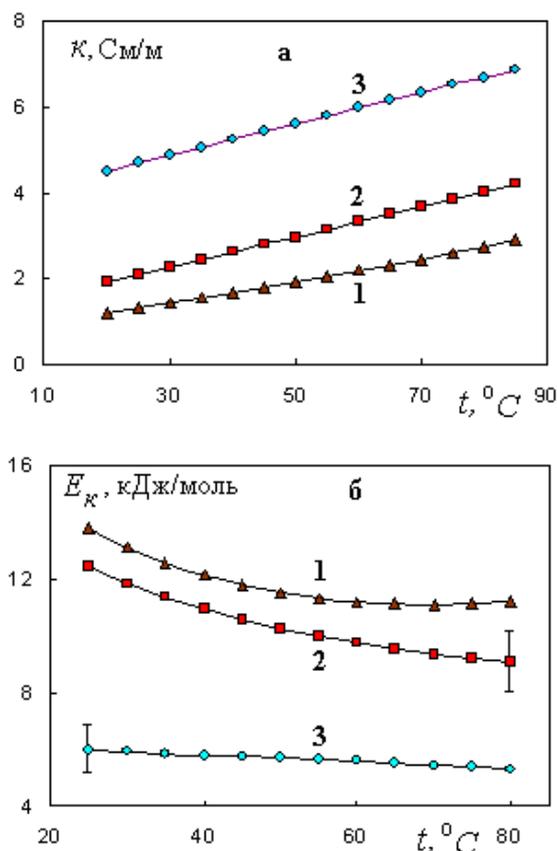


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (а) и энергии ее активации (б) 0,1 М растворов KI (1), KOH (2) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) от температуры

Снижение  $E_K$  растворов при повышении их температуры вызвано, по-видимому, разрушением при нагревании собственной структуры раствора (разрывом водородных связей), что облегчает миграцию ионов под действием внешнего электрического поля. Аномально низкое значение  $E_K$  в растворе серной кислоты (кривая 3, рис. 1б), отмеченное также и в работе [1], связано с высокой подвижностью протона в водных растворах сильных неорганических кислот [6] и аномальными свойствами растворов этих кислот [7].

Для изучения совместного влияния температуры и концентрации на энергию активации удельной ЭП нами были использованы опубликованные в литературе [8 – 10] данные по удельной проводимости водных растворов сильных электролитов. На основании этих данных путем расчетов с использованием выражения (1) нами были получены величины энергий активации электропроводности растворов, рис. 2 и рис. 3.

На рис. 2а приведены зависимости от температуры энергии активации удельной ЭП 0,01, 1,0 М растворов KCl, 17,4 мас.% раствора  $\text{MgSO}_4$  и 30 мас.% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) от температуры, полученные по кондуктометрическим данным, приведенным в справочнике [7], а на рисунке 2б – зависимость  $E_K$  водных растворов KCl от концентрации, полученная по данным справочника [9]. Энергия активации ЭП концентрированных растворов (рис. 2а) существенно выше величины  $E_K$  разбавленных растворов (рис. 1б). В частности,  $E_K$

30 мас. % раствора серной кислоты (кривая 3, рис. 2а) почти в два раза больше  $E_K$  0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кривая 3, рис. 1б). Максимальной среди рассматриваемых растворов оказалась энергия активации 17,4 мас. % раствора сульфата магния (кривая 2, рис. 2а).

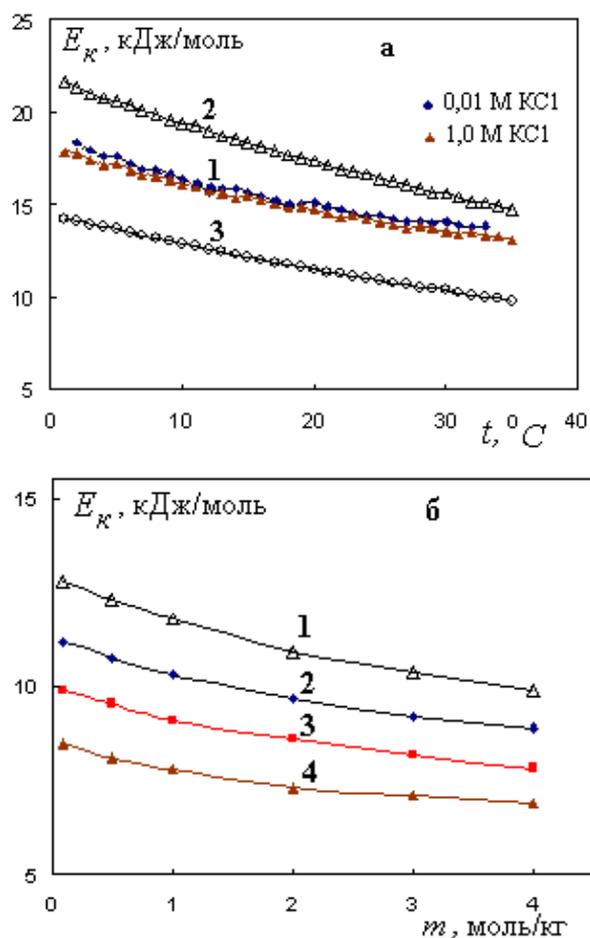


Рис. 2. Зависимость энергии активации удельной электропроводности водных растворов KCl (1), 17,4%  $\text{MgSO}_4$  (2) и 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) от температуры (а) и KCl от концентрации (б); температуры: 1– 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50  $^{\circ}\text{C}$

Энергия активации ЭП водных растворов хлорида калия уменьшается с повышением содержания соли, рис. 2б. Это явление – уменьшение потенциального барьера миграции ионов в растворе с ростом концентрации электролита не характерно для водных растворов электролитов. В качестве возможного объяснения данного феномена можно использовать предложенную О.Я. Самойловым модель «отрицательной гидратации» [12], согласно которой в растворах хлорида калия наблюдается увеличение подвижности молекул воды в ближайшем окружении ионов. Это, по-видимому и облегчает миграцию ионов во внешнем электрическом поле.

В работе [10] приведены величины удельной ЭП водных растворов KOH в интервале концентраций 0 – 12 моль/л и в диапазоне

температур 0 – 100 °С. Эти данные были нами использованы для расчета энергии активации ЭП и ее анализа в зависимости от температуры и концентрации. Зависимость  $E_k$  растворов КОН от концентрации и температуры приведена на рис. 3. Повышение температуры приводит к уменьшению энергии активации всех растворов КОН, независимо от их концентрации. При этом, наиболее существенное влияние температуры на энергию активации наблюдается для сильно концентрированных растворов (кривые 3, 4 и 5, рис. 3а). При увеличении концентрации в интервале 0 – 10 М наблюдается возрастание энергии активации удельной ЭП, рис. 3б. В области концентрации ~ 10 М наблюдается максимум энергии активации, после чего величина снижается с ростом содержания КОН в растворе, рис. 3б.

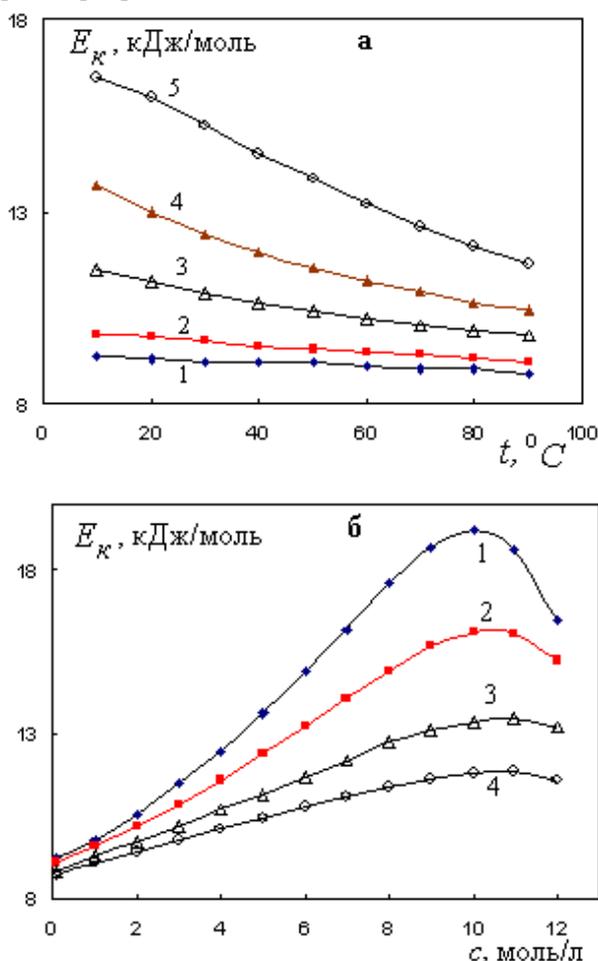


Рис. 3. Зависимость энергии активации удельной электропроводности водных растворов КОН от температуры при концентрациях 0,1 (1), 1,0 (2) 2,0 (3) 5,0 (4), 12,0 М (5) (а) и от концентрации при температурах: 10 (1), 30 (2). 60 (3) и 90 (4) °С (б)

Существование экстремума (максимума) на концентрационной зависимости энергии активации удельной ЭП растворов электролитов обнаружено нами впервые. В первом приближении этот максимум можно было бы связать с существованием аналогичного максимума на концентрационной

зависимости самой удельной ЭП. Следует отметить, однако, что положение максимума  $E_k$  на оси концентраций не зависит от температуры, рис. 3б, в то время как максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП при повышении температуры смещается в сторону более высоких концентраций. В частности, при температуре 0 °С максимум ЭП имеет место при концентрации ~5 моль/л, а при 100 °С – при ~8 моль/л [11]. Дальнейшие исследования позволят выяснить природу установленных в данной работе закономерностей влияния температуры и концентрации на энергию активации удельной электропроводности водных растворов электролитов.

#### Список литературы

1. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
2. Wachter R., Barthel J. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1979. V. 83. –P. 634.
3. Щербаков В.В., Ксенофонтова Н.А., Воробьев А.Ф. Некоторые аспекты учета частотной зависимости сопротивления при кондуктометрических измерениях // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1039.
4. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность некоторых ионных жидкостей. // Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 139-144.
5. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. –Л.: Химия. 1971. 824 с.
6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1966. -575 с.
7. Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М., Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности водных растворов некоторых неорганических кислот // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2016. № 2. С. 26-30.
8. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. - 365 с.,
9. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. –Amsterdam: Elsevier. –1989. Pt. A. –1268 p.p., Pt. B. P. 1169-2353.
10. Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. A Review of specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007, 32, 359-364.
11. Самойлов О.Я. Структура растворов и гидратация ионов. АН СССР, Ин-т общей и неорганической химии. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. 185 с.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕВОЛОКНА И ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: [zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр., 31;

Орлов Максим Андреевич, обучающийся ОЗ-ЗО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва ; лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Шелехов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС»

Демина Людмила Ивановна, к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Алиев Али Джавадович, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Киселёв Михаил Романович, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Матвеев Владимир Васильевич, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Захарова Татьяна Владимировна, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

*Синтезированы композиционные материалы на основе углеволокна (УВ) и гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГА) в ходе совместного осаждения из водных растворов в системе  $Ca(OH)_2-H_3PO_4-УВ-H_2O$ . Определено влияние состава композитов ГА/УВ и предварительной обработки (функционализации) УВ на размеры, морфологию и характеристики биосовместимости (растворимость) нанокристаллов ГА (НКГА).*

**Ключевые слова:** гидроксиапатит кальция; углеволокно; композиционные материалы; синтез; свойства

## INTERACTION OF CARBON FIBERS AND CALCIUM HYDROXYAPATITE IN CONDITIONS OF COPRECIPIATION FROM WATER SOLUTIONS

Zakharov Nikolay Alekseevich <sup>\*1</sup>, Orlov Maxim Andreevich <sup>1,2</sup>, Sheleckov Evgeniy Vladimirovich <sup>3</sup>, Demina Ludmila Ivanovna <sup>1</sup>, Aliev Aly Dhavadivich <sup>4</sup>, Kisilev Michail Romanovich <sup>4</sup>, Matveev Vladimir Vasilievich <sup>4</sup>, Zakharova Tatiana Vladimirovna <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>3</sup> NITU "MISiS", Moscow, Russia

<sup>4</sup> Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The composite materials on the base of carbon fibers (CF) and calcium hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (HA) in the course of coprecipitation in water solutions of system  $Ca(OH)_2-H_3PO_4-УВ-H_2O$  synthesized. The influence of composite HA/CF composition and CF first treatment (functionalization) on HA nanocrystals (NCHA) dimensions, morphology and biocompatibility (solubility) was determined.*

**Keywords:** calcium hydroxyapatite, carbon fibers, composite materials, synthesis, properties

Углеродные волокна (УВ) обладают уникальными механическими, тепловыми и электрическими характеристиками, что стимулирует внедрение углеродных композиционных материалов в наукоемких отраслях производства [1,2]. Биосовместимость УВ [3] открывает возможности применения его в медицинских целях для создания искусственных сердечных клапанов, фиксации переломов костей, очистки крови и других биологических жидкостей, лечения гнойных ран, ожогов и диабетических язв, создания сорбирующих элементов, фильтров для воздуха и пр. [4,5]. Для

увеличения адгезии УВ возможна обработка его поверхности в ходе физических или химических воздействий, создающая условия для возникновения химических и механических связей с окружающей средой (в частности, матрицей композита на основе УВ) [6].

Стехиометрический нанокристаллический гидроксиапатит кальция ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , ГА) (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния

различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей [7]. Создание композиционных материалов на основе ГА и УВ является перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния УВ на минерализованные нативные ткани.

Синтез композиционных материалов ГА/УВ проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной [8]. Образцы УВ для синтеза (рис. 1), обозначенные как УВ1, получали промыванием дисперсии измельченного УВ в дистиллированной воде с добавлением этилового спирта в продолжение 30 мин при постоянном перемешивании под действием ультразвука (УЗ) и высушивании на воздухе. Образцы, обозначенные как УВ2, представляли собой дисперсию УВ, подвергнутую воздействию кипящей  $\text{HNO}_3$  (10 мин), промыванию дистиллированной водой и высушиванию на

воздухе. Для предварительной обработки (0.5 ч, комнатная температура) водной суспензии УВ и синтеза композита использовали УЗ (Ультразвуковая - ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 КГц, 100% мощности, 10 мин).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) в составе композитов ГА/УВ однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$  и влиянии содержания в составе композита и типа предварительной обработки УВ на размеры и морфологию НКГА (рис. 2). В случае композиционного материала ГА/УВ1 происходит образование НКГА большего размера с большими значениями отношений  $c/a$  по сравнению с композитом ГА/УВ2. При этом в обоих случаях с ростом содержания УВ происходит уменьшение длины НКГА вдоль гексагональной оси "с", тогда как размеры НКГА в перпендикулярном направлении (вдоль оси "a") изменяются в меньшей степени

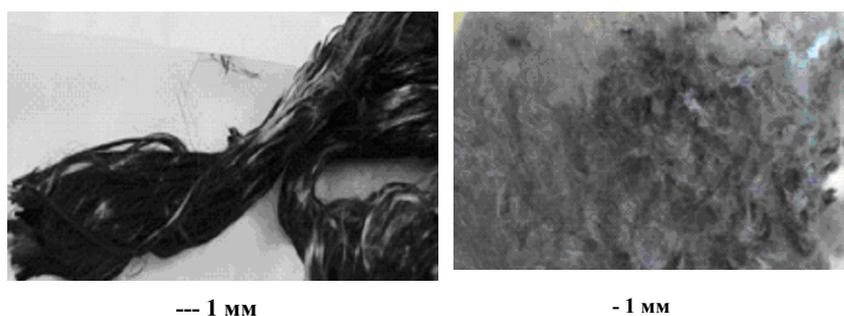


Рис. 1. УВ в виде жутов (слева) и измельченное (с помощью ножниц) УВ (справа).

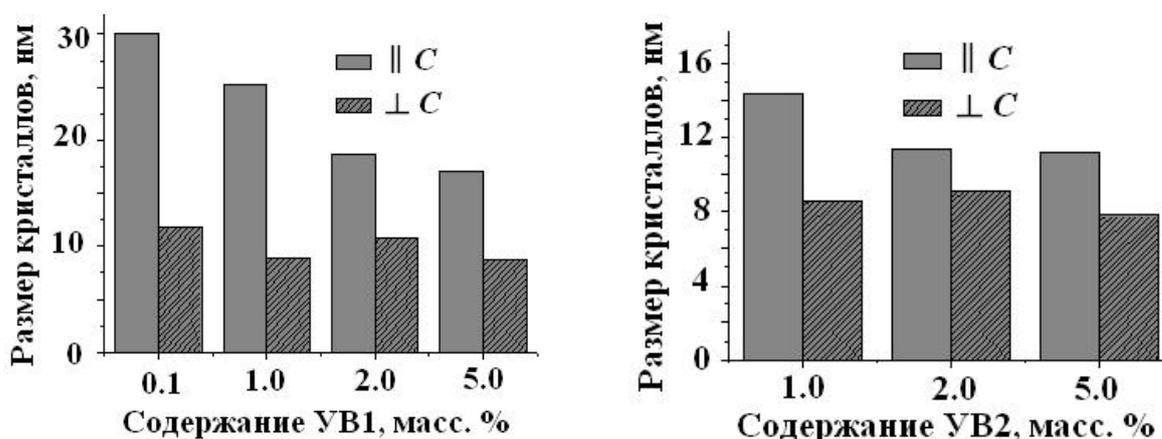


Рис. 2. Зависимость размеров НКГА в составе композитов ГА/УВ1(слева) и ГА/УВ2 (справа) в зависимости от содержания УВ.

Растворимость ГА в составе композиционного материала ГА/УВ является важнейшей характеристикой биосовместимости НКГА. Определение растворимости продуктов синтеза проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  - ионов в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) имел место

рост растворимости НКГА в составе композитов ГА/УВ с ростом содержания УВ (рис. 3), несмотря на различие типов предварительной обработки УВ и размеров кристаллов НКГА. Значения растворимости НКГА в составе композита ГА/УВ1 при высоких концентрациях УВ1 достигали более высоких значений по сравнению с НКНМ композита ГА/УВ2.

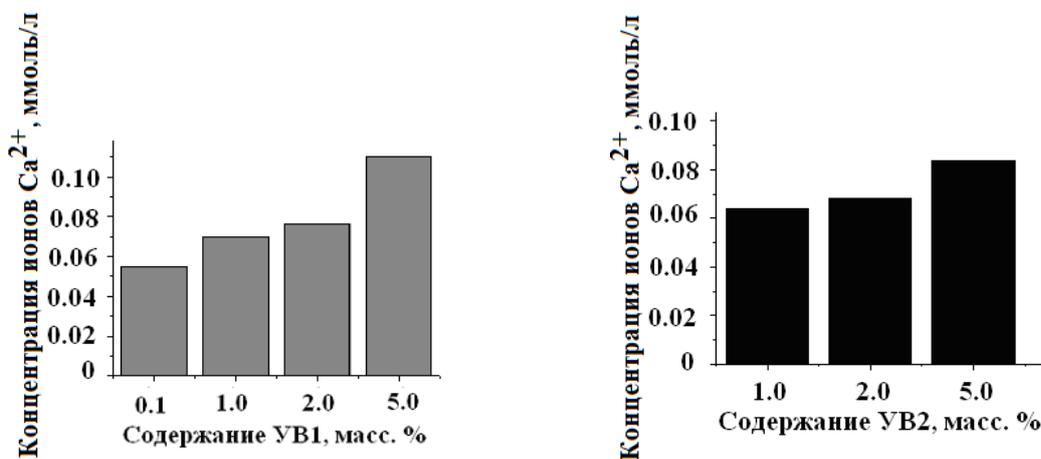


Рис. 3. Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания УВ в составе композитов ГА/УВ1 (слева) и ГА/УВ2 (справа).

Образование композиционного материала ГА/УВ в системах  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$  в определенных пределах можно считать симуляцией биоминерализации ГА в присутствии УВ с разными типами поверхностной активности. Отмеченные особенности взаимодействия УВ и ГА в ходе совместного осаждения из водных растворов могут быть учтены для разработки направленного синтеза биосовместимых композитов ГА/УВ с регулируемыми физико-химическими характеристиками (морфология и растворимость НКГА). Эти результаты актуальны для оценки воздействия УВ протезных материалов на характеристики минерализованных нативных тканей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фондов Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН.

#### Список литературы

1. Углеродные волокна. Пер. япон. /Под ред. С. Симамуры. - М.: Мир, 1987. - 304 с
2. Углеродные волокна и углекомпозиаты. Пер. англ. / Под ред. Э. Фитцера. - М.: Мир, 1988. - 336 с.

3. Аношкин, А.Н., Змеев Ю.А., Иванов, Д.С. и др. Прогнозирование прочности углерод-углеродного эндопротеза головки бедренной кости при статических испутаниях // Российский журнал биомеханики. - 2004. - Т. 8. - № 2. - С. 40-49.

4. Каданцева, А.И., Тверской, В.А. Углеродные волокна. - М.: Изд-во МГФТХТ, 2008. - 55 с.

5. Золкин, П.И., Каваленский, Г.А., Середа, А.П. и др. Углеродный эндопротез тазобедренного сустава // Журнал клинической и экспериментальной ортопедии. - 2015. - № 2. - С.32-35.

6. Ma, Y., Wang, J., Xiaoping Cai, X. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment // J. Phy. Ast. - 2012. - V. 1. - № 1. - P. 60-65.

7. Захаров, Н.А., Калинин, В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // Фундаментальные науки - медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова. - М.: МАКС Пресс, 2015. - Т. 2. - С. 145-169.

8. Захаров, Н.А., Ткачев, А.Г., Демина, Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 1-12.

УДК 621.357:669.268

Аминов М.М., Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Демаков А.Г.

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Co–Cr–W И Cr–P–W, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

**Аминов Мажит Мансурович**, обучающийся кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: monemser167@yandex.ru;

**Тележкина Алина Валерьевна**, аспирантка, кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: cianic-acid@yandex.ru;

**Кузнецов Виталий Владимирович**, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: vitkuzn1@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Демаков Александр Геннадьевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: [ad83pvc@gmail.com](mailto:ad83pvc@gmail.com);

\*ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Сушевская ул., д.22

*В работе изучены коррозионно-электрохимические свойства покрытий Co–Cr–W и Cr–P–W, полученных электроосаждением из смешанных водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III). Показано, что такие покрытия имеют сквозные поры и трещины. Ввиду того, что потенциал коррозии исследуемых покрытий во всех исследованных коррозионных средах более положительный, чем у стали, но менее положительный, чем у меди, для обеспечения достаточной защитной способности целесообразно нанесение этих защитных покрытий на предварительно сформированный медный подслоя.*

**Ключевые слова:** электроосаждение, коррозионностойкие покрытия, хром, вольфрам.

## THE CORROSION RESISTANCE OF THE ALLOYS Co-Cr-W AND Cr-W-P OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION

Aminov M.M., Telezhkina A.V., Kuznetsov V.V., Demakov A. G.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\* All-Russia Research Institute of Automatics named after N.L. Dukhov, Moscow, Russia

*The electrochemical properties and corrosion resistance of Co–Cr–W and Cr–P–W alloys obtained by the electrodeposition from DMF–water mixed solutions based on Cr(III) salts. It was shown that these coatings contain pores and cracks. Since the corrosion potential of the investigated alloys in all corrosive solutions is more positive in comparison with steel but more negative in respect to copper, it is necessary to deposit these coatings onto the copper sublayer.*

**Keywords:** electrodeposition, corrosion resistant coatings, chromium, tungsten.

Функциональные свойства хромовых покрытий могут быть существенно улучшены при их легировании другим элементом, который может быть как металлом (Ni, Co, Fe, Mo, W), так и неметаллом (P, B, C). Например, известно, что введение вольфрама в состав хромовых осадков позволяет преодолеть существенный недостаток хромовых покрытий: их нестойкость в Cl<sup>-</sup>-содержащих коррозионных средах. Легирование вольфрамом также повышает твердость, износостойкость, жаропрочность электролитических хромовых покрытий.

Широкие возможности для электроосаждения сплавов, содержащих хром, открываются при использовании растворов на основе соединений Cr(III). Кроме этого, такие электролиты значительно менее токсичны и более приемлемы с экологической точки зрения по сравнению с растворами на основе хромового ангидрида, которые все еще используются в гальванотехнике. Однако при использовании растворов на основе солей трехвалентного хрома следует принимать во внимание, что получаемые покрытия содержат в своем составе карбиды хрома, что также

благоприятно с точки зрения их коррозионной стойкости.

Легирование вольфрамом хромовых покрытий можно рассматривать как повышение их коррозионной стойкости в хлорид-содержащих средах. В ранее проведенных исследованиях [1,2] показано что исследуемые покрытие сплавами имеют длительную область пассивного состояния до потенциала 1 В. Токи коррозии исследуемых покрытий также малы и составляют величину порядка приблизительно 10<sup>-6</sup> мА/см<sup>2</sup>.

В данной работе для осаждения сплавов Co–Cr–W и Cr–P–W использовались водно-диметилформамидные растворы (1:1 по объему) [2]. Применение водно-органических сред, а именно водно-диметилформамидного электролита обусловлено тем, что из них возможно получение покрытий, содержащих вольфрам в нулевой степени окисления, для реализации указанных выше целей. В случае оксалатных или формиатных электролитов содержание вольфрама в хромовом покрытии не превышало 0,1 % массовых. Составы используемых растворов и параметры процессов осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы электролитов и условия электролиза для осаждения сплавов Co-Cr-W и Cr-P-W

Электролит/компонент, моль/л	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> HPO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>i</i> , А/см <sup>2</sup>	ВТ, %
1	1,0	0,05	0,01	-	0,25-0,30	6 -10%
2	1,0	0,05	-	0,1	0,15-0,22	10 -15%

В обоих случаях электролиз проводили в термостатированной ячейке без разделения катодного и анодного пространства, процесс электроосаждения ведется с нерастворимым анодом, в данном случае использовалась сетка платинированного титана. Исследуемые покрытия наносились на медь и сталь. Для изучения анодного поведения исследуемые покрытия осаждались на платину, как на инертную в электрохимическом отношении подложки, учитывая, что исследуемое покрытие может содержать трещины и поры, а токи растворения платины в данном диапазоне плотностей тока пренебрежимо малы [1].

В таблице 2 приведены составы полученных электроосаждением покрытий.

Таблица 2. Составы полученных покрытий

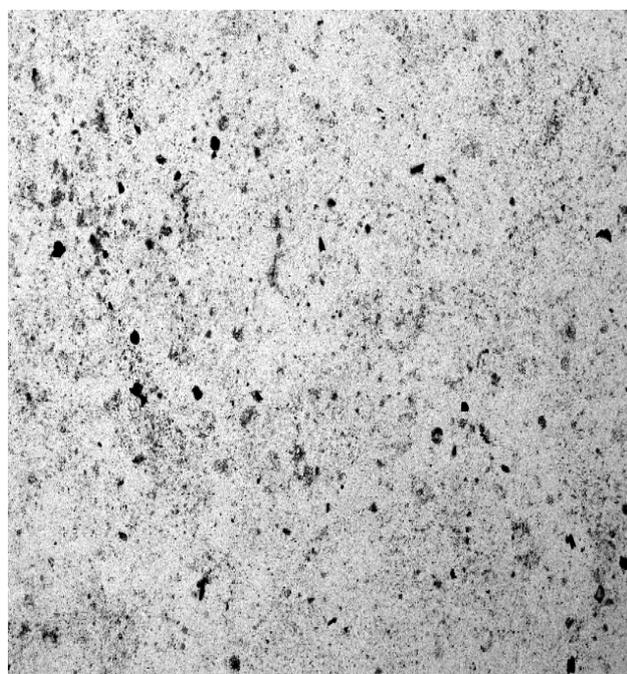
Покрытие/компонент мас. %	Хром	Вольфрам	Кобальт	Фосфор
1	4,0	1,9	94,1	-
2	91,1	1,2	-	7,7

При введении солей кобальта в состав электролита, используемого для электроосаждения покрытий, его содержание в покрытиях достигает весьма высоких значений. Это вызвано существенно более положительным равновесным потенциалом кобальта по сравнению с хромом и вольфрамом. Следует отметить, что повышение концентрации соединений Со(II) выше 0,01 моль/л нецелесообразно, т.к. при этом формируются порошкообразные осадки плохого качества. Оба исследуемых покрытия содержали 1–2 мас. % вольфрама. Если рассматривать ранее исследуемое покрытие сплавом Cr-W, то, по сравнению с ним покрытие сплавом Co-Cr-W содержит большее количество вольфрама, чем в предыдущем случае, за счет явления «индуцированного соосаждения» с металлом группы железа, в данном случае с кобальтом.

Выход по току исследуемых покрытия сплавом Co-Cr-W достаточно низкий, что вызвано тем, что получаемый материал является хорошим электрокатализатором реакции выделения водорода. Выход по току сплава Cr-W-P выше и близок к значениям выхода по току для электролитов хромирования, содержащих хромовый ангидрид, и как показано в таблице № 1 доходит до 15%. В общем случае рассеивающая способность исследуемых электролитов невелика, для улучшения первичного распределения тока

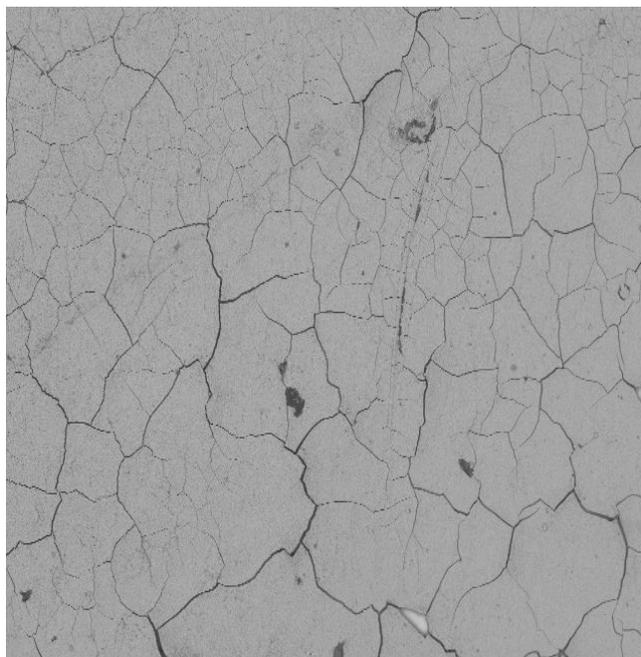
требуется применение защитных экранов из непроводящего материала.

При исследовании морфологии полученных покрытий при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 1,2) выяснилось, что они содержат поры и (или) трещины, как это отчетливо видно на фотографиях. Учитывая, что стационарный потенциал наносимых покрытий более положительный по сравнению со сталью, но менее положительный по сравнению с медью, для обеспечения достаточной защитной способности целесообразно нанесение этих покрытий на поверхность предварительно сформированного медного подслоя [3].



TM-1000\_7364 2015.11.16 D6.3 x100 1 mm

Рис. 1. СЭМ изображение покрытия сплавом Co-Cr-W



1678  
corper

AL D7,8 x150 500 um

**Рис. 2.** СЭМ изображение покрытия сплавом Cr-W-P. У данного покрытия присутствует характерная для хромовых покрытий сетка трещин

Медный подслоя был осажден на стальные образцы из электролита пиррофосфатного меднения (состав электролита -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (40-60 г/л),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (330-450 г/л),  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (10-15 г/л),  $\text{pH}=8-8,5$ ,  $t=(45-55)^\circ\text{C}$ ,  $i=0,01-0,015 \text{ A/cm}^2$ , аноды медные). При таком способе нанесения покрытий образцы выдерживают коррозионные испытания в 0,5 М растворе хлорида натрия в течение 30 дней экспозиции. С другой стороны, при нанесении покрытий непосредственно на сталь очаги коррозии стальной основы появляются уже на 1–2 день коррозионных испытаний, в случае сплава

Co-Cr-W. Поэтому актуальной задачей дальнейших исследований является сведение к минимуму пор и оголенных участков покрытия. Однако покрытие сплавом Cr-W-P способно защищать стальную основу в течении 30 дней в камере соляного тумана, без нанесения предварительно сформированного беспористого медного подслоя. Визуально очаги коррозии стальной основы не были обнаружены. В случае покрытия сплавом Co-Cr-W нанесение без предварительно сформированного беспористого медного подслоя недопустимо. Также для улучшения внешнего вида, качества и снятия внутренних напряжений актуальной задачей дальнейших исследования будет являться введение добавок или дополнительная термическая обработка электроосажденных покрытий сплавами Co-Cr-W и Cr-W-P.

### Список литературы

1. Тележкина А.В., Кузнецов В.В. Электроосаждение коррозионностойкого покрытия Co-Cr-W // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: Сб. тез. докл. 3 Междунар. конф. - М.: ИФХЭ РАН. - М., 2016. - 69 С.
2. Павлов Л.Н. Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома(III): диссертация канд. хим. наук – М., 2016. С
3. Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г, Баталов Р. С. / Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита. // Гальванотехника и обработка поверхности – 2017. - №1. - С. 16-22.

УДК 541.182:66.08

Щепкина М.М., Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Малышева К.А., Курьяков В.Н.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭРБИЯ****Щепкина Мария Михайловна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;**Васин Андрей Германович**, обучающийся факультета естественных наук;**Белова Ирина Александровна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: irinabelova@yandex.ru;**Макулова Виктория Сергеевна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;**Малышева Ксения Александровна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9**Курьяков Владимир Николаевич**, научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН;

\*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина д.3

*Синтезирован гидрозоль кислородсодержащих соединений эрбия. Были определены некоторые коллоидно-химические свойства полученной системы, такие как: концентрация дисперсной фазы, область агрегативной устойчивости, размер частиц дисперсной фазы, а также величина и знак электрокинетического потенциала.***Ключевые слова:** гидрозоль кислородсодержащих соединений эрбия; наночастицы; агрегативная устойчивость;  $\zeta$ -потенциал.**SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF ERBIUM OXYGENATES COMPOUNDS HYDROSOLS**

Shchepkina M.M., Vasin A.H., Belova I.A., Makulova V.S., Malusheva K.A., Kuryakov V.N.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

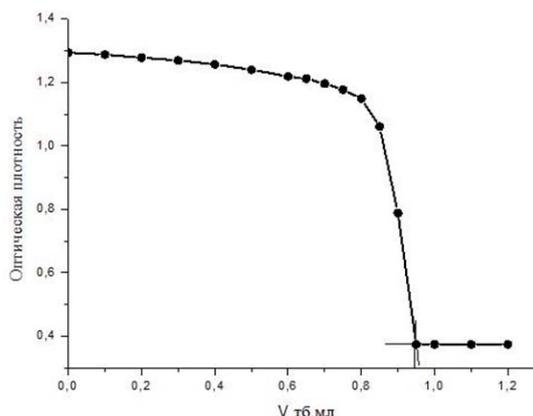
*Erbium oxygenates compounds hydrosol was synthesized. Some colloid-chemical properties of obtained system were determined, such as disperse phase concentration, area of aggregative stability, particles size, value and sign of zeta potential.***Keywords:** erbium oxygenates compounds hydrosol; nanoparticles; aggregative stability;  $\zeta$ -potential.

За последнее время опубликовано много работ, посвященных получению материалов на основе различных соединений эрбия [1, 2]. Это связано с уникальными характеристиками соединений данного элемента. Например, на особенностях его оптических свойств основана работа оптического усилителя EDFA, нашедшего широкое применение в оптоволоконной области [3]. В представленной работе был получен гидрозоль на основе соединений эрбия и изучены его некоторые основные характеристики.

Золь кислородсодержащих (ксс) соединений эрбия синтезировали методом химического осаждения, описанным в работе [4]. В ходе синтеза использовались следующие реактивы: нитрат эрбия  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и водный раствор аммиака  $\text{NH}_3$ . Все реактивы марки "х.ч.". Гидрозоль получали следующим образом: к водному раствору нитрата эрбия приливали рассчитанное количество водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Выпавший осадок промывался дистиллированной водой и диспергировался под действием ультразвукового поля до образования опалесцирующего золя. Полученная система являлась агрегативно устойчивой и не теряла таковых свойств, по меньшей мере, в течение 2 месяцев.

Концентрация дисперсной фазы в золях является одной из основных характеристик. В отношении исследуемой системы определение содержания

твердой фазы проводили с помощью фотометрического титрования по методике, указанной в работе [5]. В качестве титранта использовался водный раствор трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Точку эквивалентности определяли по зависимости величины оптической плотности титруемого раствора от объема титранта. Она соответствовала точке пересечения двух линейных участков на полученной зависимости (рис.1).



**Рис. 1.** Кривая титрования гидрозоля кислородсодержащих соединений эрбия

Концентрация  $C$  дисперсной фазы составила 18.2 г/л и рассчитывалась по формуле (1)

$$C = \frac{C_{T6} \cdot V_{T6}}{V} \cdot M_{Er_2O_3} \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация дисперсной фазы золя, г/л;  
 $C_{T6}$  – концентрация трилона Б, моль/л;  
 $V_{T6}$  – объема трилона Б, ушедшего на титрование, мл;  
 $V$  – объем титруемой аликвоты золя, мл;  
 $M_{Er_2O_3}$  – молярная масса оксида эрбия, г/моль.

К сожалению, на данном этапе работы не удалось определить фазовый состав частиц гидрозоля. В связи с этим расчет концентрации велся на оксид эрбия как наиболее востребованного кислородсодержащего соединения данного элемента.

Одним из важных параметров дисперсных систем является размер частиц дисперсной фазы. Для синтезированного золя размеры частиц были определены двумя методами: методом Геллера и методом динамического светорассеивания [6]. В первом случае измерялась оптическая плотность  $D$  при различных значениях длин волн  $\lambda$ . По зависимости  $\lg D - \lg \lambda$  определялся коэффициент в уравнение Геллера [7], после чего рассчитывался размер частиц по уравнению (2)

$$Z = 8\pi r / \lambda_{cp}, \quad (2)$$

$$\lambda_{cp} = \frac{\lambda_{max} + \lambda_{min}}{2n_0} \quad (3)$$

$Z$  – безразмерный параметр;

$r$  – радиус частиц, нм;

$\lambda_{min}$  – минимальное значение длины волны, нм;

$\lambda_{max}$  – максимальное значение длины волны, нм;

$n_0$  – показатель преломления среды.

Рассчитанный таким образом размер частиц составляет 90 нм. Во втором случае измерения проводились с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z [8]. По результатам фотонно-корреляционной спектроскопии, размер частиц оказался равным 110 нм. Важно отметить, что оба метода дают значения гидродинамического размера, то есть размер частицы со всеми поверхностными слоями.

Другим важным параметром для таких дисперсных систем, как гидрозоли, является область агрегативной устойчивости. Данный показатель определялся по зависимости величины оптической плотности  $D$  от значения pH дисперсионной среды (рис.2). Измерения оптической плотности проводили с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП, величину pH дисперсионной среды определяли с помощью прибора pH-meter HI фирмы «HANNA».

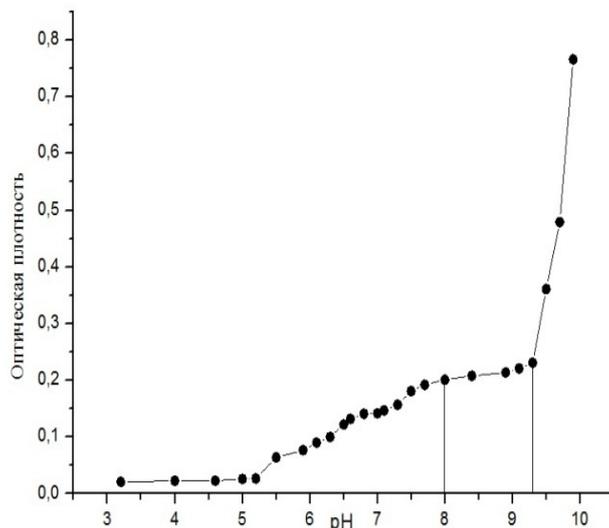


Рис. 2. Область pH агрегативной устойчивости гидрозоля кислородсодержащих соединений эрбия

Область устойчивости определялась как участок зависимости, где изменение оптической плотности отсутствовало или было незначительным. Это соответствует области pH в интервале 8-9.3. Падение величины  $D$  при меньших значениях pH связано с растворением твердой фазы. При значении pH больше 9.3 наблюдалось укрупнение частиц и увеличение оптической плотности. Скорее всего, это связано с процессом коагуляции.

Далее были определены знак и величина электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы гидрозоля кислородсодержащих соединений эрбия. Измерения проводились методом электрофоретического рассеивания света с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z. Была получена зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины pH дисперсионной среды в области агрегативной устойчивости исследуемой системы (рис.3).

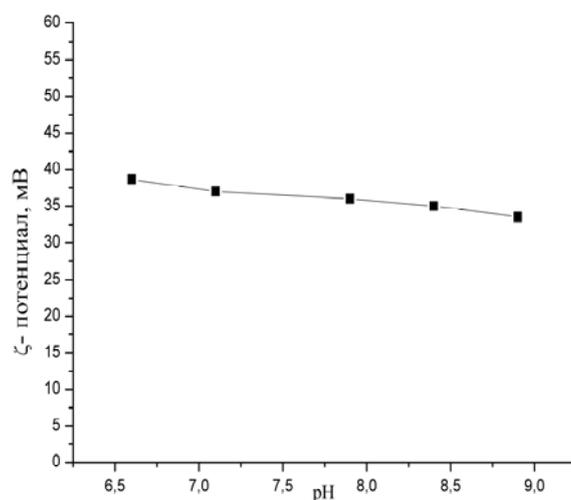


Рис. 3. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины pH дисперсионной среды гидрозоля кислородсодержащих соединений эрбия

Установлено, что поверхность частиц имеет положительный заряд, а величина  $\zeta$ -потенциала почти не изменяется от pH дисперсионной среды и находится в интервале от 35 до 39 мВ.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы: был получен агрегативно устойчивый гидрозоль кислородсодержащих соединений эрбия. Для синтезированного золя были определены некоторые основные коллоидно-химические характеристики.

### Список литературы

1. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Собещук Н.О. Исследование и разработка люминесцентных нанокomпозитов для интегрально-оптических микрочипов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 6 (88). С. 116 – 118.

2. Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Иконников К.И., Макаревич Л.Ф. Прозрачная керамика на основе оксида иттрия с добавкой оксида эрбия для лазерной техники // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXV. 2011. № 6 (122). С. 28 – 31.

3. Lundberg, L., Andrekson, P.A., Karlsson, M. Power Consumption Analysis of Hybrid EDFA/Raman Amplifiers in Long-Haul Transmission Systems // Journal of Lightwave Technology. 2017. V. 35. № 11. P.2132-2142.

4. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. Синтез и агрегативная устойчивость гидрозолей

оксигидроксида европия // Коллоид. журн. 2016. Т.78. №4. С. 450-457.

5. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава  $\text{Ln}(\text{AsUO}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 2008. Вып. 2. С. 54–61.

6. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Y., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid chemical properties of binary sols as precursors for YAG optical ceramics. *Ceramics International*. 42 (2016). Pp. 17571–17580.

7. Назаров В.В., Гродский А.С., Моргунов А.Ф., Шабанова Н.А., Кривошепов А.Ф., Колосов А.Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов // под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского– М.: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – 374 с.

8. Сайт российской компании, разрабатывающей приборы динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru/> (дата обращения 25.04.2017)

УДК: 546.41.654.32

Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$** 

**Тюльбенджян Гарик Саргисович**, студент, кафедры общей и неорганической химии, факультет естественных наук;

**Бушуев Николай Николаевич**, д.т.н., профессор, кафедры общей и неорганической химии, факультет естественных наук, e-mail: [nbushuev@muctr.ru](mailto:nbushuev@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Митинская площадь д. 9.

*Методами рентгенофазового и дифференциального термогравиметрического анализа исследована система  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ . Установлено, что в данной системе не образуются промежуточных соединений или существование каких либо областей гомогенности на основе структур  $KLa(SO_4)_2$  или  $CaSO_4$ . Двойной сульфат калия и лантана  $KLa(SO_4)_2$  разлагается при температуре  $905^\circ C$  с образованием двойного сульфата калия и лантана состава 7:3  $K_7La_3(SO_4)_8$ . Двойной сульфат  $K_7La_3(SO_4)_8$  имеет полиморфное превращение при температуре  $970^\circ C$  и разлагается с образованием сульфата калия и оксида  $La_2O_3$  при температуре  $1060^\circ C$ . Образующийся оксид лантана способствует температуры разложения сульфата кальция.*

**Ключевые слова:** сульфат кальция, двойной сульфат калия и лантана, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, фазовая диаграмма.

**THE INVESTIGATION OF THE SYSTEM  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$** 

Tiulbendzhian G.S., Bushuev N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The system  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$  was investigated by X-ray diffraction and differential thermogravimetric analysis. It is established that this system is not formed intermediate compounds or the existence of any homogeneity regions on the basis of structures  $KLa(SO_4)_2$  or  $CaSO_4$ . Double sulfate of potassium and lanthanum  $KLa(SO_4)_2$  decomposes at a temperature of  $905^\circ C$  with the formation of double sulfate of potassium and lanthanum composition 7:3  $K_7La_3(SO_4)_8$ . Double sulfate  $K_7La_3(SO_4)_8$  has a polymorphic transformation at a temperature of  $970^\circ C$  and decomposes with the formation of potassium sulfate and oxide  $La_2O_3$  at a temperature of  $1060^\circ C$ . The resulting lanthanum oxide promotes the decomposition temperature of calcium sulfate.*

**Keywords:** calcium sulfate, double sulfate of potassium and lanthanum, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, phase diagram.

Известно, что в бинарных системах  $CaSO_4 - NaLn(SO_4)_2$ , Ln = La, Ce, Nd существуют достаточно широкие области гомогенности на основе структуры  $CaSO_4$  [1-5]. Образование твердого раствора на основе структуры сульфата кальция объясняется гетеровалентным замещением ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Na^+$  и  $Ln^{3+}$ , имеющих очень близкие размеры радиусов –  $1,02 \text{ \AA}$ . В литературе отсутствуют сведения о наличии гетеровалентного замещения ионов  $K^+ + Ln^{3+} = 2Ca^{2+}$  среди сульфатов на основе структуры  $CaSO_4$ .

Целью настоящей работы является исследование системы  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$  и взаимодействия исходных компонентов  $KLa(SO_4)_2$  и  $CaSO_4$  в широком концентрационном и температурном интервалах с целью определения возможности гетеровалентного замещения  $K^+ + Ln^{3+} = 2Ca^{2+}$  с образованием твердого раствора сульфатов на основе структуры  $CaSO_4$ .

Рентгенофазовый и рентгенографический анализы выполнялись с использованием высокочувствительной прецизионной фокусирующей камеры-монокроматора G-670 (Cu- $K_{\alpha 1}$  – излучение). Термогравиметрический анализ

выполнен с использованием аппарата Netzsch STA 409 PC (скорость нагревания  $10 \text{ град/мин.}$ ). Параметры элементарной ячейки определяли рентгенографически и уточняли методом МНК.

В работе [6] исследована система  $K_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3$ , в которой лантаноид цериевой подгруппы представлен неодимом. В данной системе обнаружено образование двойных сульфатов калия и неодима составов 3:1, 7:3, 2:1 и 1:1. Установлено, что наиболее термодинамически устойчивым соединением в данной системе является двойной сульфат калия и неодима состава 1:1, т.е.  $KNd(SO_4)_2$ , который разлагается при температуре  $905^\circ C$  с образованием двойного сульфата калия и неодима состава 7:3-  $K_7Nd_3(SO_4)_8$  и имеет полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  при температуре  $970^\circ C$ . Двойной сульфат  $K_7Nd_3(SO_4)_8$  плавится с разложением при температуре  $1060^\circ C$ .

Образование двойных сульфатов калия и лантана имеет аналогичные составы как и для соединений с неодимом. Таким образом фазовые диаграммы  $KNd(SO_4)_2 - CaSO_4$  и  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$  имеют сходный характер.

Структура  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2$  характерна для всех лантаноидов цериевой подгруппы La, Ce, Nd, Pr. На наш взгляд, наиболее близким и простым по составу соединением является соединение состава 1:1  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2$ , в котором возможно осуществление гетеровалентного замещения  $\text{K}^+ + \text{Ln}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$  при твердофазном взаимодействии  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  с  $\text{CaSO}_4$ .

Двойной сульфат калия и лантана был синтезирован исходя из сульфатов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (чда) и  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (чда) методом твердофазных реакций. Стехиометрическое количество исходных сульфатов калия и лантана после тщательного перемешивания и перетирания в агатовой ступке отжигалось в муфельной печи при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 24-30 часов. После каждых 10 часов отжига образцы смеси сульфатов тщательно перетиралось для достижения и завершения процесса образования  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ . В результате проведения твердофазной реакции синтезирован двойной сульфат калия и лантана состава 1:1  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  с параметрами триклинной элементарной ячейки:  $a = 7,006 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,498 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,434 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,76^\circ$ ,  $\beta = 91,34^\circ$ ,  $\gamma = 86,57^\circ$ ,  $V = 322,8 \text{ \AA}^3$ . Однофазность синтезированного соединения подтверждена рентгенографическим методом индифференцирования линий рентгенограммы.

Образцы для исследования системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  готовили смешиванием стехиометрических количеств синтезированного  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$  (чда) с шагом 10 % (относительных мольных процентов). Образцы в количестве 2 г тщательно перетирались в агатовой ступке и подвергались отжигу при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 24-30 часов с промежуточным перетиранием через каждые 10 часов отжига для ускорения твердофазного взаимодействия и установления равновесного состояния.

Методом рентгенографического анализа в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  не установлено какого-либо взаимодействия. Все образцы с различными стехиометрическими составами, отожженные ниже температуры  $905^\circ\text{C}$  содержали фазы исходных  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$ , без видимого смещения линий рентгенограмм и наличия образования областей твердых растворов.

С целью построения фазовой диаграммы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  осуществлен термогравиметрический анализ. На рис.1 приведена построенная нами диаграмма системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ .

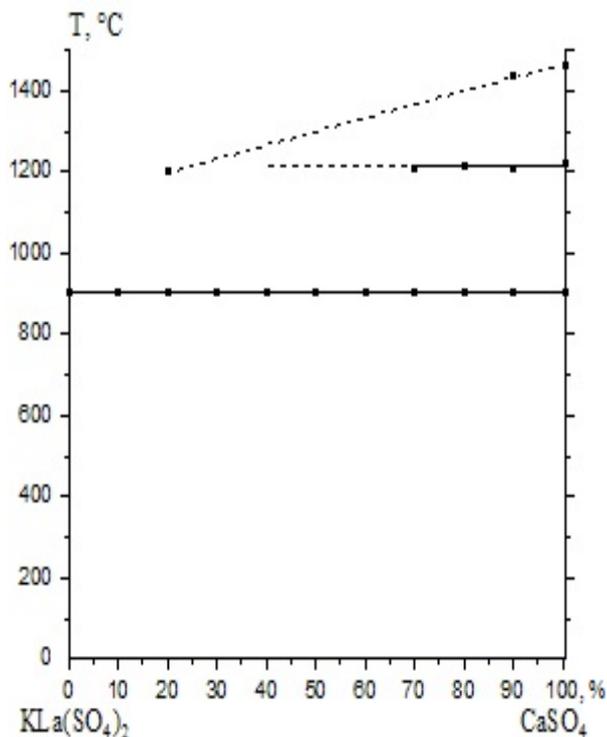


Рис. 1. Диаграмма бинарной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$

В системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  разложение  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  наблюдается во всем концентрационном интервале при температуре  $905^\circ\text{C}$  без образования промежуточных соединений, эвтектики и областей твердых растворов.

Разложение  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  сопровождается потерей массы образца с выделением  $\text{SO}_3$  и образованием двойного сульфата калия и лантана состава 7:3  $\text{K}_7\text{La}_3(\text{SO}_4)_8$  и оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее нагревание приводит к полному разложению  $\text{K}_7\text{La}_3(\text{SO}_4)_8$  при температуре  $1070^\circ\text{C}$  с образованием сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Двойной сульфат калия и неодима  $\text{K}_7\text{La}_3(\text{SO}_4)_8$  имеет полиморфное превращение при температуре  $969^\circ\text{C}$ .

Сульфат кальция плавится с разложением при температуре  $1450^\circ\text{C}$  и имеет полиморфное превращение при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . На рис.1 приведена фазовая диаграмма  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ , которую  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  можно рассматривать как бинарную систему в интервале температур ниже  $905^\circ\text{C}$ , т.е. ниже температуры разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ .

Разложение  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  сопровождается значительной потерей массы образца и выделением газообразных оксидов серы, что приводит к нарушению бинарный исходной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ . Это приводит не только к образованию двойного сульфата калия и лантана состава 7:3  $\text{K}_7\text{La}_3(\text{SO}_4)_8$ , но и фазы оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , существование которых не может иметь место в бинарной системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ .

Выше температуры  $905^\circ\text{C}$  исследуемая система превращается из бинарной в многокомпонентную, Поэтому эндотермические эффекты разложения

других посторонних фаз сульфатов и оксидов лантана носят условный характер и не включены в рассмотрение фазовой диаграммы  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ .

В области концентраций 70-100 %  $CaSO_4$  на соответствующих термограммах наблюдаются эндотермические эффекты полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha - CaSO_4$  и эндотермические эффекты плавления образцов. В области концентраций 10-60 %  $CaSO_4$  эндотермические эффекты полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha - CaSO_4$  при температуре 1200° С практически отсутствуют, что связано с нарушением бинарности системы вследствие разложения  $CaSO_4$  и появления фазы  $CaO$ .

Эндотермические эффекты разложения  $KLa(SO_4)_2$  при температуре 900° С наблюдаются во всем концентрационном интервале существования системы  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ .

Появляющийся оксид лантана  $La_2O_3$  в результате разложения двойного сульфата калия и лантана  $KLa(SO_4)_2$  может инициировать разложение  $CaSO_4$ , даже ниже температуры полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha - CaSO_4$ , что подтверждается значительным выделением оксидов серы и рентгенофазовым анализом закаленных образцов с температуры 1000-1100° С.

Взаимодействие оксида лантана с сульфатом кальция протекает через стадию образования оксосульфата лантана, который далее разлагается с выделением оксидов серы в газовую фазу. В области концентраций 10-60 %  $CaSO_4$  при высоких температурах выше 1000° С рентгенографически обнаружено присутствие фаз оксидов  $CaO$  и  $La_2O_3$ .

Можно сделать вывод, что оксиды редкоземельных элементов в результате твердофазного взаимодействия с  $CaSO_4$  могут способствовать снижению температуры разложения сульфата кальция с образованием оксидов кальция и редкоземельных элементов.

Аналогичный эффект снижения температуры разложения карбоната кальция  $CaCO_3$  при твердофазном взаимодействии его с оксидами цериевой подгруппы отмечен и в работе [7]. Таким образом, снижение температуры разложения  $CaSO_4$  или  $CaCO_3$  в результате термической обработки в присутствии оксидов лантана или оксидов цериевой подгруппы РЗЭ может иметь научный и практический интерес при получении окиси кальция из фосфогипсовых отходов сульфата кальция в

производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

В результате выполненного исследования установлено, что в системе  $KLa(SO_4)_2 - CaSO_4$  не образуется промежуточных соединений или областей твердого раствора на основе структуры  $CaSO_4$ , что исключает возможность изоморфного включения лантанидов в структуру  $CaSO_4$  с участием ионов калия по схеме гетеровалентного замещения  $K^+ + La^{3+} = 2Ca^{2+}$ .

Гетеровалентное замещение ионов  $2Ca^{2+} = K^+ + La^{3+}$  (в отличие от систем с участием ионов  $Na^+$ ) затруднено из-за большого различия в размерах иона  $K^+ = 1,30 \text{ \AA}$  по сравнению с размерами ионов  $Na^+, La^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  (1,02 \AA). Полученные результаты могут быть полезны при разработке технологии извлечения РЗЭ как из экстракционной фосфорной кислоты, так и при переработке фосфогипсовых отходов с получением строительного материала в виде оксида кальция или гидроксида кальция.

### Список литературы

1. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. – Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 36 С.
2. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. – Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – Москва: изд. НИИТЭХИМ, 1990. – 31 С.
3. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н. Исследование системы  $NaLa(SO_4)_2 - CaSO_4$  // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34. № 3. – С. 179-183.
4. Бушуев Н.Н., Ефремов О.Н., Тавровская А.Я. Система  $NaCe(SO_4)_2 - CaSO_4$  // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 3. – С. 743-746.
5. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. Система  $NaNd(SO_4)_2 - CaSO_4$  // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 9. – С. 2420-2422.
6. Дегтярев П.А. Исследование двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия: дис. кан. хим. наук. – М. 1977
7. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61. №2. – С. 173-179.

УДК 544.773.42

Харламова Д.В., Иванова Н.К., Жилина О.В., Курьяков В.Н.

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Харламова Дарья Вячеславовна, магистр 1 курса факультета естественных наук,  
e-mail: dariya411@yandex.ru;

Иванова Наталья Константиновна, магистр 1 курса факультета естественных наук;

Жилина Ольга Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Курьяков Владимир Николаевич, научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН;

\*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина, д.3

*В статье приводятся результаты разработки методики синтеза гидрозоля диоксида церия в щелочной среде и определения его некоторых коллоидно-химических свойств. Изучено влияние pH дисперсионной среды на устойчивость и размер частиц синтезированных систем. Определены концентрация и состав дисперсной фазы золя.*

**Ключевые слова:** гидрозоль; диоксид церия; коллоидно-химические свойства; спектры поглощения.

## SYNTHESIS AND SOME COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE HYDROSOLS SYNTHESIZED IN ALKALINE MEDIUM

Harlamova D.V., Ivanova N.K., Zhilina O.V., Kuryakov V.N.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*In this article the results of creation of the technique of synthesis and the determination of colloid-chemical properties of cerium dioxide hydrosols synthesized in alkaline medium are mentioned. The influence of pH of the disperse medium on the stability and particle size of the synthesized systems are researched. Concentration and structure of a disperse phase of sol are defined.*

**Keywords:** hydrosol; cerium dioxide; colloid properties; absorption spectra.

### Введение

Оксиды церия и материалы на их основе широко используются в составе композиций различного назначения. Они могут использоваться в производстве топливных элементов, катализаторов, люминофоров, а также для медико-биологических и косметических целей. В ряду проблем, которые приходится решать при получении различных материалов на основе оксидов церия, наиболее важной является обеспечение требуемого и воспроизводимого значения таких характеристик как дисперсность, размер пор, удельная поверхность и т.д. [1].

Одним из признанных методов, позволяющих получить систему с требуемыми свойствами, является золь-гель метод. Данный метод был положен в основу процесса синтеза гидрозоля диоксида церия с учетом ранее разработанных методик синтеза гидрозоля УООН, главной особенностью которых является перевод в золь осадка, формирующегося при смешении растворов соли металла и аммиака [2, 3].

Из литературных данных [4] известно, что скорость роста частиц синтезируемых гидрозолей необходимо контролировать на стадии формирования осадка. Для получения частиц минимального размера, необходимо чтобы скорость их образования была намного больше скорости их роста. Очевидно, что большое значение имеет скорость добавления реагентов при осаждении. В

связи с этим быстрое введение реагента сплошным потоком способствует образованию большого числа частиц малого размера. Однако необходимо отметить, что условия перемешивания также существенно влияют на размер частиц. Наибольшая интенсивность перемешивания во время осаждения содействует образованию мелких частиц.

### Экспериментальная часть

В работе использовали нитрат церия (III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , аммиак водный концентрированный  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , азотную кислоту концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

На первом этапе синтеза гидрозоля проводился гидролиз нитрата церия (III) в присутствии избытка гидроксида аммония при интенсивном перемешивании в течение 40 минут в мольном соотношении реагентов  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{Ce}^{3+}] = 4$ . Для удаления избытка аммиака образовавшийся осадок многократно промывали дистиллированной водой и центрифугировали при скорости вращения 2500 об/мин в течение 15 минут. Операцию проводили до постоянного значения электропроводности около 100 мкСм/см, что свидетельствует о практически полном удалении примесей. Далее промытый осадок разбавляли дистиллированной водой и пептизировали в присутствии гидроксида аммония. После достижения pH 10 продукт обрабатывали ультразвуком на приборе УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц в течение 15 минут. В результате

получали агрегативно устойчивый опалесцирующий золь с  $pH=10,3$ .

Концентрацию дисперсной фазы гидрозолей устанавливали термогравиметрическим методом, прокаливая сухой остаток при  $600^{\circ}C$  в течение 2 часов. Концентрацию ионов церия в дисперсионной среде определяли фотометрически в присутствии арсеназо III [5]. Оптическую плотность определяли на приборе КФК-2МП при длине волны проходящего света 540 нм в кюветах 10 мм, при этом золи в исследуемом диапазоне концентраций подчинялись закону Бугера–Ламберта–Бера. Спектры поглощения гидрозоля регистрировали на спектрофотометре LEKI SS2110UV в кварцевых кюветах толщиной 10 мм в диапазоне длин волн 200–600 нм. Плотность гидрозоля определяли с помощью цифрового измерителя плотности DDM 2910 при  $20^{\circ}C$ . Плотность частиц дисперсной фазы была исследована с использованием автоматического гелиевого пикнометра ACCURYS II 1340. Определение среднего гидродинамического радиуса частиц и дзета-потенциала гидрозоля измеряли методом динамического светорассеяния с помощью прибора Photocor Compact-Z [6, 7]. Удельную электропроводность промывных вод измеряли с помощью электронного кондуктометра SuntexSc-170. Концентрирование золь осуществляли с помощью роторного испарителя Laborota 4010 digital Heidolph.

#### Результаты и их обсуждение

Как было отмечено ранее, дисперсии диоксида церия получали гидролизом нитрата церия. В результате добавления аммиака к бесцветному раствору соли  $Ce(III)$  образуется суспензия, которая с течением времени меняет окраску от коричнево-фиолетовой до бледно-желтой. Наблюдаемые цветовые переходы свидетельствуют о протекающих окислительно-восстановительных процессах и переходе  $Ce^{3+}$  в промежуточные оксиды  $Ce_2O_3 \cdot 2CeO_2$ , которые в последствии окисляются кислородом воздуха до  $CeO_2$ , в результате чего образуется светло-желтая суспензия. Светло-желтый цвет указывает на наличие гидратированного оксида церия  $CeO_2$ . Для удаления растворенных и адсорбируемых примесей осадок промывали с помощью центрифуги. В результате дальнейшей пептизации получали гидрозоль диоксида церия, окрашенный в желтый цвет.

Полученный золь устойчив в течение месяца. Частицы гидрозоля заряжены отрицательно, дзета-потенциал, измеренный на Photocor Compact-Z, равен  $-23$  мВ. Отрицательный заряд на частицах золя диоксида церия, синтезированного в щелочной среде, создается за счет адсорбции гидроксильных групп  $OH^-$ .

Также для полученного гидрозоля было получено значение плотности, которое составило  $1,00186 \pm 0,00003$  кг/м<sup>3</sup> и значение плотности дисперсной фазы равно  $4,9263 \pm 0,0159$  г/см<sup>3</sup>.

Для уточнения области агрегативной устойчивости полученных гидрозолей диоксида церия была измерена величина оптической

плотности гидрозолей, имеющих разное значение  $pH$ . Золи с более низкими и высокими значениями  $pH$  получали добавками растворов азотной кислоты и гидроксида натрия соответственно (рис. 1).

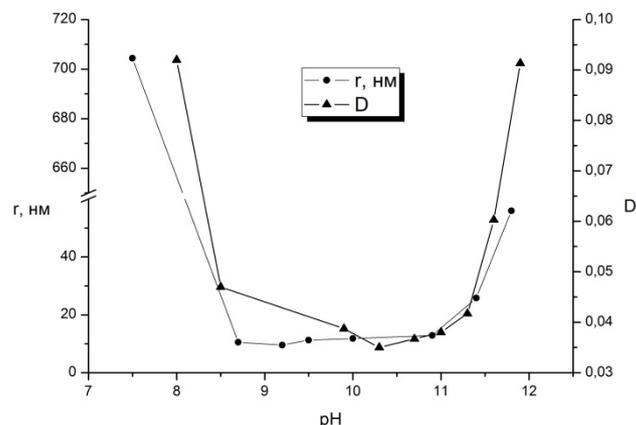


Рис. 1. Зависимость оптической плотности и радиуса частиц гидрозоля от  $pH$

Как видно из представленного рисунка, потеря агрегативной устойчивости гидрозоля диоксида церия при  $pH$  больше 11,5 происходит в результате коагуляции частиц золя, обусловленной сжатием диффузной части двойного электрического слоя за счет возрастающей ионной силы дисперсионной среды. Коагуляция и потеря агрегативной устойчивости в области  $pH$  меньше 9 обусловлена повышением заряда на частицах при приближении к изоэлектрической точке.

Средний гидродинамический радиус частиц гидрозоля составил 8-10 нм. Необходимо уточнить, что полученные значения радиуса включают в себя толщину поверхностных слоев, в том числе, гидратного слоя, двойного электрического слоя и др. Также была исследована зависимость величины гидродинамического радиуса от значения  $pH$  дисперсионной среды. Из рис. 1 видно, что изменения оптической плотности и гидродинамического радиуса от  $pH$  хорошо согласуются между собой. Минимальные значения гидродинамического радиуса частиц, находящиеся в пределах 8-12 нм, располагаются в зоне устойчивости гидрозоля  $CeO_2$ . При выходе из зоны устойчивости происходит рост размеров частиц гидрозоля, вызванный процессом агрегации.

Далее были определены качественный и количественный состав дисперсной фазы и дисперсионной среды синтезированных гидрозолей. Концентрация диоксида церия  $CeO_2$  в полученном золе определенная термогравиметрическим методом составила 0,323 масс. % в пересчете на  $CeO_2$ . При этом содержание  $Ce^{3+}$  в ионной форме в дисперсионной среде составляло 38 мкг на 400 мл синтезированного золя.

Для определения качественного состава полученного гидрозоля был измерен спектр поглощения гидрозоля церия, нитрата церия и ультрафильтрата, полученного после концентрирования гидрозоля (рис. 2).

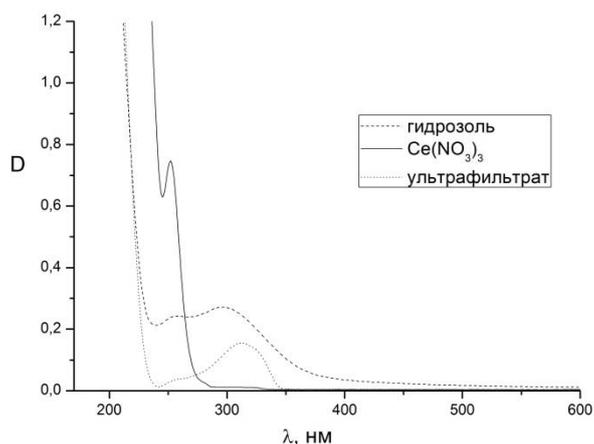


Рис. 2. Спектры поглощения

Сопоставляя спектр поглощения гидрозоля и спектр поглощения нитрата церия, прослеживается совпадение положения максимумов поглощения при  $\lambda=252$  нм, что обусловлено присутствием ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Также можно отметить аналогичное положение полосы поглощения ультрафильтрата на данной длине волны. Данный факт говорит о том, что при концентрировании гидрозолей ионы  $\text{Ce}^{3+}$  испаряются вместе с водой, поскольку они находятся в гидратированном состоянии. Положение максимумов поглощения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  соответствует области 280-300 нм. Данный максимум очевиден на полосе поглощения гидрозоля, что подтверждает выводы об окислении кислородных соединений церия до диоксида. Отсутствие других максимумов в спектре поглощения гидрозоля говорит об отсутствии каких-либо кислородных форм церия, кроме  $\text{CeO}_2$  в гидрозоле. Кроме того отсутствие максимума в спектре поглощения ультрафильтрата в области 280-300 нм, говорит о том, что в процессе концентрирования гидрозоля все молекулы диоксида церия, образующие частицы  $\text{CeO}_2$ , остаются в исходной концентрируемой системе. Данные выводы совпадают с литературными данными [8, 9].

Таким образом, было установлено, что синтезированный гидрозоль диоксида церия агрегативно устойчив в течение месяца. Определена

область агрегативной устойчивости, гидродинамический радиус частиц и некоторые другие коллоидно-химические характеристики полученного гидрозоля.

### Список литературы

1. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я., Козик В.В., Иванов В.К. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. – Томск: Издательский Дом ТГУ, – 2016. – 476 с.
2. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. Синтез и агрегативная устойчивость гидрозолей оксогидроксида европия // Коллоидный журнал – 2016. – Т. 78. – № 4. – С. 450-457.
3. Дибцева Н.М., Киенская К.И., Назаров В.В. Синтез и некоторые свойства гидрозолей, полученных гидролизом нитрата лантана // Коллоидный журнал – 2001. – Т. 63. – № 2. – С. 27-34.
4. Фольмер М.Н. Кинетика образования новой фазы / М.Н. Фольмер; пер. с нем. К.М. Горбуновой, А.А. Чернова; под ред. К.М. Горбуновой, А.А. Чернова. – М.: Наука, – 1986. – 208с.
5. Марченко З.И. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, – 1971. – 312 с.
6. <http://www.photocor.ru/zeta-potential-analyzer> (дата обращения: 20.05.2017).
7. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Y., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid chemical properties of binary sols as precursors for YAG optical ceramics // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – P. 17571-17580.
8. Жилина О.В. Синтез гидрозоля диоксида церия и исследование его коллоидно-химических свойств: Дисс. ... канд. хим. наук, – М, 2003. – С. 67-68.
9. Babitha K.K., Sreedevi A., Priyanka K.P. Structural characterization and optical studies of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized by chemical precipitation // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2015. – V. 53. – P. 596-603.

УДК 547.776

Куприна А.Г., Румянцева Ю.В., Гаврилова Н.Н.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ ИСХОДНОЙ СОЛИ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА

**Куприна Анастасия Геннадьевна**, студентка 4 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

**Румянцева Юлия Васильевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета естественных наук;

**Гаврилова Наталья Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: [ngavrilova@muctr.ru](mailto:ngavrilova@muctr.ru); Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*Методом осаждения из растворов были синтезированы порошки триоксида молибдена. Полученные образцы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового. Установлено, что осаждение из растворов солей разной природы при различных температурах приводит к формированию частиц триоксида молибдена различных модификаций: орторомбической, моноклинной и гексагональной, отличающихся морфологией и размером частиц.*

**Ключевые слова:** триоксид молибдена; осаждение из растворов

## THE INFLUENCE OF PRECIPITATION CONDITIONS AND THE NATURE OF THE SALTS ON THE MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF MOLYBDENUM TRIOXIDE

Kuprina A.G., Rumiantceva U.V., Gavrilova N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Powders of molybdenum trioxide were synthesized from the solutions by the precipitation method. The samples were examined by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It was established that precipitation from different salts solutions at different temperatures leads to the formation of molybdenum trioxide particles of various modifications: orthorhombic, monoclinic and hexagonal with different morphology and particle size.*

**Keywords:** molybdenum trioxide; precipitation from solutions

Оксид молибдена (VI) находит широкое применение в различных областях химической промышленности. Его особенность заключается в существовании разнообразия кристаллических модификаций, обладающих различными физико-химическими свойствами, в том числе форм и размеров частиц, что делает возможным использование триоксида молибдена во многих современных технологиях и отраслях: нефтеперерабатывающей, приборостроении, металлургии и других [1-7]. Существует несколько методов получения триоксида молибдена. Наиболее гибким методом является метод осаждения из растворов, варьируя условия осаждения можно получать различные по характеристикам продукты [8,9].

Данная работа посвящена получению оксида молибдена (VI) осаждением из растворов гептамолибдата аммония, молибдата калия и молибдата натрия, а также исследованию влияния природы исходной соли и температуры осаждения на морфологию и фазовый состав получаемых частиц.

Источниками молибдена являлись водорастворимые соли гептамолибдата аммония ч.д.а, молибдата калия х.ч., молибдата натрия ч. В качестве осадителя использовалась азотная кислота  $\text{HNO}_3$ . Осаждение проводилось из 0,5 М растворов гептамолибдата аммония, молибдата калия и молибдата натрия в интервале температур от 20 до

80°C. Далее полученный осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера и промыт дистиллированной водой с целью удаления электролита.

Фазовый состав частиц триоксида молибдена был определен на основании данных рентгенофазового анализа, которые были получены с помощью дифрактометра RigakuD/MAX 2500. Морфология частиц  $\text{MoO}_3$  была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM6510LV в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Ниже представлены результаты исследований морфологии и фазового состава осадков оксида молибдена, полученных в различных условиях. На рисунке 1а. представлена микрофотография осадка  $\text{MoO}_3$ , полученного при 20 °С из раствора гептамолибдата аммония. На микрофотографии присутствуют агрегаты, состоящие из ограниченных первичных частиц, обладающих слоистой структурой. Размер агрегатов варьируется от 10 до 100 мкм. При увеличении температуры осаждения (30-70°C) значительных изменений не наблюдалось, образовывались такие же агрегаты, как и при 20 °С. В случае, когда температура осаждения составила 80 °С (рис. 1б), были получены агрегаты, состоящие из ограниченных первичных частиц без трещин и изломов. Размеры агрегатов составляют от 10 до 125 мкм.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1в,г) было установлено, что во всем интервале исследуемых температур образуется

орторомбическая модификация  $\text{MoO}_3$ [01-0706]. Отличия заключались только в степени закристаллизованности частиц, с повышением температуры осаждения она увеличивалась.

При использовании в качестве исходной соли раствора молибдата калия при низких температурах (от 20 до 30°C) были получены частицы неправильной формы, напоминающие ромбовидные осколки с четкой выраженной огранкой. Частицы имеют размер от 2 до 26 мкм (рис.2, а). На

дифрактограмме (рис. 2, б) наблюдаются слабо выраженные рефлексы, что свидетельствует о рентгеноаморфности полученного соединения. В интервале температур 40-80 °С наблюдалось образование стержнеобразные частицы (рис. 2, в). Длина частиц составляет от 0,1 до 8 мкм, форма варьируется от 5 до 10. На основании полученной дифрактограммы (рис. 2, г) установлено, что триоксид молибдена представлен моноклинной модификацией [47-1320].

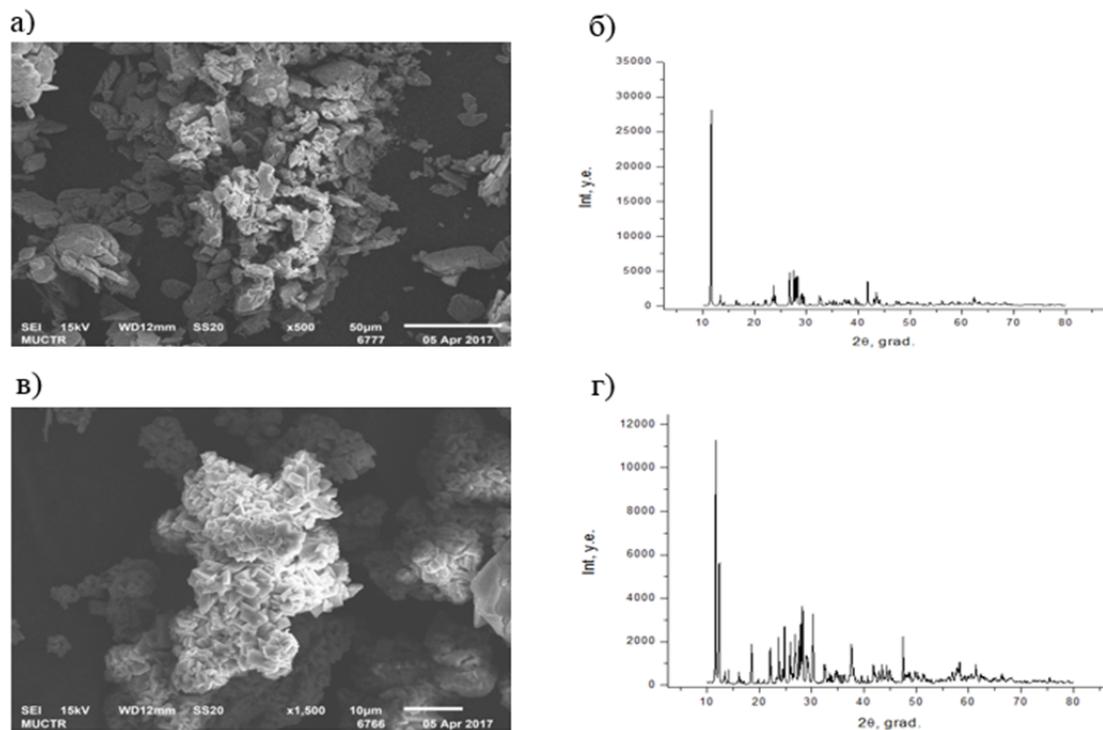


Рис. 1. Микрофотографии (а, в) и дифрактограммы (б, г) частиц  $\text{MoO}_3$ , полученных из раствора гептамолибдата аммония при 20°C (а, б) и 80°C (в, г)

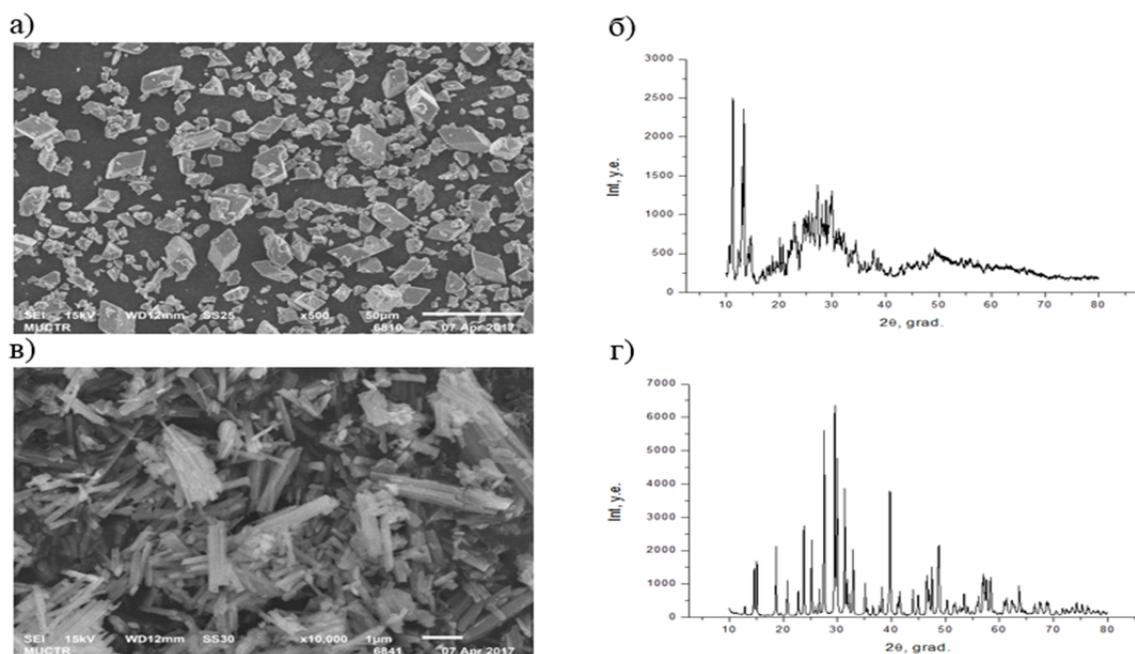
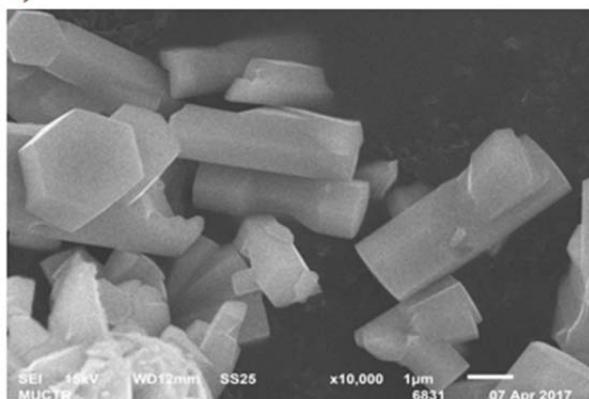


Рис. 2. Микрофотографии (а, в) и дифрактограммы (б, г) частиц  $\text{MoO}_3$ , полученных из раствора молибдата калия при 20°C (а, б) и 60°C (в, г)

В случае использования молибдата натрия, в ходе осаждения образуется осадок, микрофотография которого приведена на рис. 3, а. Осадок состоит из агрегатов частиц, имеющих форму гексагональных стержней. Увеличение температуры осаждения не оказывает влияния на форму частиц. На основании полученной дифрактограммы (рис.3, б) было установлено, что данное соединение представляет собой  $\text{MoO}_3$  гексагональной модификация [21-0569].

а)



б)

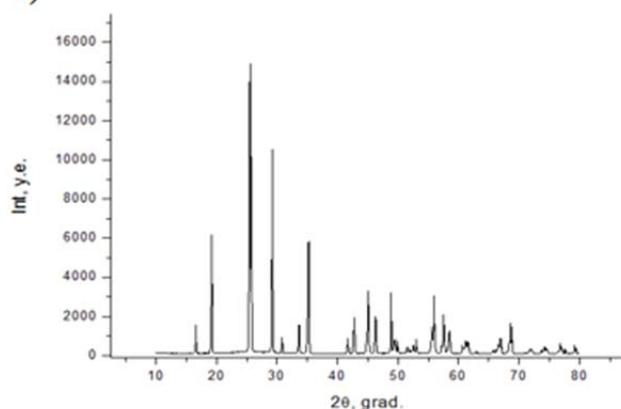


Рис. 3. Микрофотография (а) и дифрактограмма (б) частиц  $\text{MoO}_3$ , полученных из раствора молибдата натрия

Таким образом, варьирование условий синтеза позволяет синтезировать различные модификации триоксида молибдена, отличающихся размером, формой и фазовым составом частиц.

#### Список литературы

1. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Химические свойства неорганических веществ // Издательство «Химия», Москва, 2000. - С. 480.
2. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник Л.: Химия, 1977. - С. 81.
3. Haiyan L., Mingdeng W., Kemei W. A new metastable phase of crystallized  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanobelts // Materials Chemistry and Physics. - 2009. – P. 113.
4. Суровая В.Э., Бугерко Л.Н., Бин С.В. Исследование электрофизических свойств наноразмерных систем  $\text{Bi} - \text{MoO}_3 - \text{Bi}$  // Ползуновский вестник. – 2011. - № 4-1.- С. 105-109.
5. Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Синтез и свойства ультрадисперсных частиц  $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$  и металл-матричных композитов на их основе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 7. Минск, 2011.
6. Климов О.В., Бухтиярова Г.А., Пашигрева А. В., Нуждин А.Л., Будуква С.В., Корякина Г.И., Носков А.С. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, способ его приготовления и процесс гидроочистки // Патент России № 2009130941/04, 2010. - Бюл.№30.
7. Борисова Н.В., Шурыгина Л.И., Мохов А.И., Еремеева Г.О. Термопревращения предварительно активированных наноразмерных слоев оксида молибдена (VI) // Ползуновский вестник.– 2009. - № 3.
8. Троицкая И.Б., Кидяров Б.И., Гаврилова Т.А., Покровский Л.Д., Атучин В.В. Получение нанокристаллов  $\alpha\text{-MoO}_3$  и  $\text{h-MoO}_3$  методом химического осаждения // Федоровская сессия. – 2008. – С. 318-320.
9. KnolbS., SchomackerR., LerchM., SchloglR. From molybdenum based model catalysts to technically applied systems // TechnischenUniversitat Berlin, - Berlin,-2004.

УДК 544.773.42

Иванова Н.К., Жилина О.В., Харламова Д. В.

## АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

**Иванова Наталья Константиновна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: n.ivanova1618@gmail.com

**Жилина Ольга Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Харламова Дарья Вячеславовна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*В данной статье разработана новая методика синтеза гидрозоля диоксида церия в кислой среде с использованием золь-гель технологии. Изучено влияние однозарядных и двухзарядных электролитов и pH дисперсионной среды на агрегативную устойчивость и размер частиц гидрозолей диоксида церия.*

**Ключевые слова:** синтез гидрозолей; гидрозоль диоксида церия; агрегативная устойчивость; коагуляция.

## AGGREGATIVE STABILITY AND ELECTROLYTE COAGULATION OF CERIUM DIOXIDE HYDROSOLS SYNTHESIZED IN ACID MEDIUM

Ivanova N.K., Zhilina O.V., Harlamova D. V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In this work new method of synthesis CeO<sub>2</sub> sols by sol-gel technology was done. During this work influence of pH values and electrolytes additives on the aggregative stability and particles size of CeO<sub>2</sub> soles were studied.*

**Keywords:** hydrosol synthesis; cerium dioxide sol; aggregative sustainability; coagulation.

### Введение

Нанодисперсные оксиды церия широко применяются в различных областях, в том числе, в микроэлектронике, для получения защитных антикоррозионных покрытиях металлов, в качестве высокоэффективных трехмаршрутных катализаторов в автомобилях, а также в реакциях каталитического окисления многих органических веществ. В последние годы нанодисперсный диоксид церия рассматривают как перспективный материал для использования в биомедицинских технологиях благодаря его низкой токсичности и способности снижать окислительный стресс в организме.

Для получения оксидных материалов с необходимыми характеристиками, такими как: дисперсность, размер пор, удельная поверхность — эффективным является применение золь-гель технологии, так как она позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса. Поэтому целью данной работы была разработка методики синтеза агрегативно устойчивого золя диоксида церия и изучение его основных коллоидно-химических свойств.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов для получения гидрозолей в работе использовался нитрат церия (III) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, (“х. ч.”), водные растворы аммиака (“х. ч.”) и азотной кислоты (“х. ч.”). Коагуляцию полученных гидрозолей изучали в присутствии нитрата, сульфата и хлорида натрия (“х. ч.”).

Синтез гидрозоля CeO<sub>2</sub> осуществлялся золь-гель методом на основе разработанных методик синтеза гидрозоля YOОН, EuOОН [1-2]. На первом этапе к сильноразбавленному раствору нитрата церия (III) (~1,3·10<sup>-3</sup> моль/л) добавляли избыток раствора аммиака при интенсивном перемешивании в соотношении 1:4. В результате гидролиза избытком аммиака образовывалась твердая фаза, которую затем отделяли центрифугированием. Степень промывки осадка контролировали по электропроводности промывных вод с помощью электронного кондуктометра SuntexSc-170. Промытый осадок пептизировали раствором азотной кислоты до достижения значения pH 2,3-2,7 дисперсионной среды при одновременной обработке ультразвуком на установке УЗДН—А (25 кГц) в течение 3 минут. В результате получали агрегативно устойчивый опалесцирующий гидрозоль CeO<sub>2</sub> с pH дисперсионной среды 2,45.

Для определения концентрации диоксида церия CeO<sub>2</sub> в полученном золе был использован термогравиметрический метод. Исследуемый золь высушивали до сухого остатка, а затем прокаливали при температуре 600 °С в течение 1 часа. Содержание дисперсной фазы в гидрозоле составило 0,46 мас. %.

Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей церия в присутствии электролитов проводилось турбидиметрическим методом на фотоколориметре ФЭК-56М при длине волны проходящего света 440 нм в кюветах толщиной 10 мм.

Значение электрокинетического потенциала и гидродинамический радиус частиц гидрозоля CeO<sub>2</sub> измеряли методом динамического светорассеяния на

Photocor Compact-Z при различных значениях pH дисперсионной среды.

### Результаты и их обсуждение

При изменении pH дисперсионной среды и введения в нее электролитов в гидрозоле могут происходить образования новых структур, поэтому для возможности практического применения синтезированных гидрозолей  $\text{CeO}_2$  была исследована область значений pH дисперсионной среды, в которой исследуемые кислые золи обладают агрегативной устойчивостью.

Из результатов измерений, представленных на рис. 1 и рис. 2, видно, что область значений pH устойчивого состояния гидрозоля находится в интервале от 1,5 до 5,7. В области устойчивости золя  $\text{CeO}_2$  электрокинетический потенциал положителен и достигает максимальных значений равных 25-30 мВ. При значениях  $\text{pH} > 5,7$  происходит снижение электрокинетического потенциала, обусловленное приближением к изоэлектрической точке (согласно литературным данным  $\text{pH}_{\text{изт}} = 6,8-8$  [3]), в результате этого в гидрозоле начинается процесс коагуляции и происходит резкий рост размеров частиц до 800-900 нм. Увеличение размера частиц приводит к увеличению оптической плотности, что отражено на рис. 2. Увеличение оптической плотности при значениях pH ниже 1,5 происходит в результате коагуляции, обусловленной сжатием диффузной части двойного электрического слоя за счет возрастания ионной силы дисперсионной среды.

Из данных на рисунке 2 также видно, что в зоне устойчивости гидрозоля  $\text{CeO}_2$  гидродинамический радиус частиц принимает минимальные значения и находится в пределах 15-50 нм. Для измерений размеров частиц на Photocor Compact-Z необходимо работать с сильноразбавленным гидрозолем  $\text{CeO}_2$ , поэтому, при снижении pH с помощью азотной кислоты, очевидно, происходит растворение дисперсной фазы, и исследуемая система становится гомогенной. В связи с этим, размеры частиц при  $\text{pH}=1-1,5$  методом светорассеяния определить не удалось.

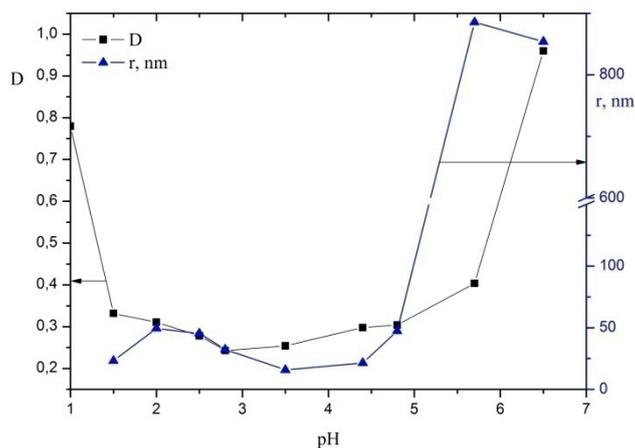
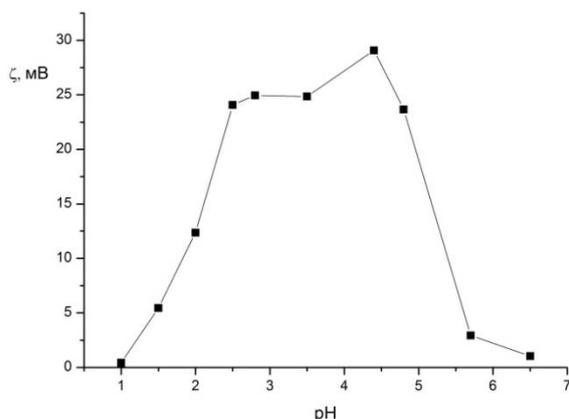


Рис. 2. Зависимости оптической плотности D и гидродинамического радиуса частиц гидрозоля  $\text{CeO}_2$  от pH

Электролитную коагуляцию гидрозоля  $\text{CeO}_2$  вызывали добавлением в него растворов сульфата, нитрата и хлорида натрия. Так как частицы гидрозоля заряжены положительно, то процесс коагуляции обусловлен присутствием анионов – сульфата, нитрата и хлорида соответственно. С ростом концентрации электролита в золе значения потенциального барьера уменьшается, а скорость коагуляции соответственно возрастает, как и значения  $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ . По графической зависимости

$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$  от концентрации электролита определяется значение порога быстрой коагуляции  $c_{\text{ст}}$ , когда  $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau} = \text{const}$  и константа скорости коагуляции равна константе скорости быстрой коагуляции  $k=k_6$ .

Из зависимостей, представленных на рис. 3, видно, что для однозарядных электролитов значение порога быстрой коагуляции  $c_{\text{ст}}$  идентично и составляет порядка 0,122 моль/л. Для двухзарядного электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  процесс коагуляции начинается значительно быстрее и при меньших концентрациях, чем для  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  (рис. 4), порог быстрой коагуляции  $c_{\text{ст}}$  равен  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а соотношение порогов коагуляции  $c_{\text{ст}} \text{ однозар.} / c_{\text{ст}} \text{ двузар.}$  составляет  $\sim 400$ .

Рис. 1. Зависимости оптической плотности D и гидродинамического радиуса частиц гидрозоля  $\text{CeO}_2$  от pH

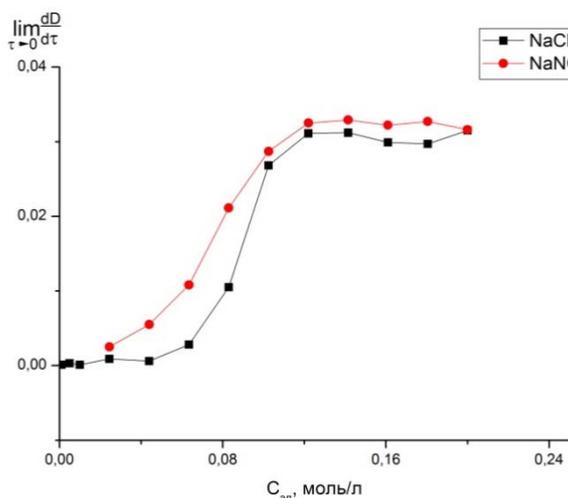


Рис. 3. Зависимость  $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$  от концентрации 1-1 электролитов NaCl, NaNO<sub>3</sub> в гидрозоле CeO<sub>2</sub>

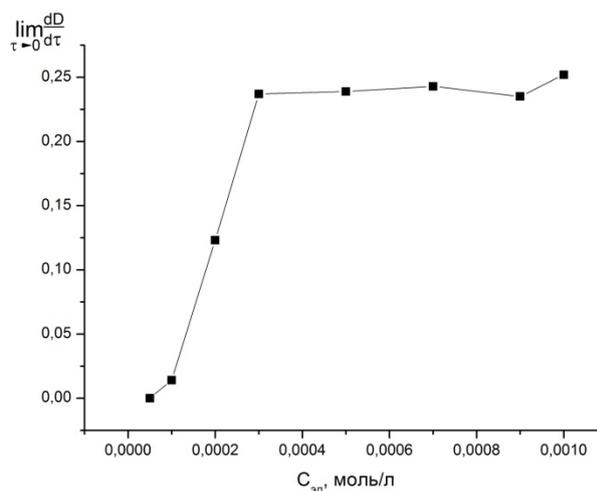


Рис. 4. Зависимость  $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$  от концентрации 1-2 электролита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в гидрозоле CeO<sub>2</sub>

Комплекс проведенных исследований позволит в дальнейшем провести расчеты энергетических кривых исследуемой системы в соответствии с теорией устойчивости ДЛФО, рассчитать константу Гамакера и оценить вклад структурной составляющей в агрегативную устойчивость гидрозоля CeO<sub>2</sub>.

### Список литературы

1. Белова И. А., Киенская К. И., Гродский А. С., Назаров В. В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксигидроксида иттрия // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 5. С. 601–606.
2. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. Синтез и агрегативная устойчивость гидрозолей оксигидроксида европия // Коллоидный журнал – 2016. – Т. 78. № 4. С. 450 – 457.
3. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ М.: Химия, 1997. 480 с.

УДК 544.6:546.723:546.41

Борисовская А.Е., Ачкасов М.Г., Колесников В.А.

**ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ CaCl<sub>2</sub> ОТ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА****Борисовская Анастасия Евгеньевна** магистрант 1 курса факультета естественных наук РХТУ им. Д.И.

Менделеева, e-mail: borisovskaya-95@mail.ru

**Ачкасов Михаил Геннадиевич**, магистрант 2 курса факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедры ТНВ и ЭП.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*Определены оптимальные значения pH среды для извлечения труднорастворимых соединений железа из технологического раствора CaCl<sub>2</sub>. Установлено влияние природы вводимой добавки на электрофлотационный процесс извлечения труднорастворимых соединений железа. Введение анионного флокулянта в систему содержащую хлорид железа позволяет достичь максимального значения степени извлечения 98% при pH=6,6. Большой вклад на степень электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Fe(III) вносит амфотерный ПАВ (Бетанав АП.45) степень извлечения 93%.*

**Ключевые слова:** хлорид кальция, технологический раствор, кокамидопропилкарбоксибетаин, алкилкарбоксибетаин, кокамидопропилбетаин, алкилдиметиламинооксид, алкилбензилдиметиламмоний хлорид, дидецилдиметиламмоний хлорид, дидецилдиметиламмоний хлорид, алкилбензилдиметиламмоний хлорид.

**CLEANING OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OF CaCl<sub>2</sub> FROM HARDLY SOLUBLE IRON COMPOUNDS**

Borisovskaya A.E., Achkasov M.G., Kolesnikov V.A.

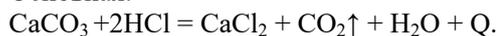
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Determined optimal values pH medium for extracting hardly soluble iron compounds from technological solution CaCl<sub>2</sub>. Influence of the nature additive on electroflotation process extracting hardly soluble compounds iron. Introduction of anionic flocculant in system, containing ferric chloride let attain maximum value extracting rate 98% at pH=6,6. Substantial contribution on electroflotation extracting rate hardly soluble compounds Fe(III) contributes amphoteric SAS (cocamidopropyl betaine AP.45) value extracting rate 93%.*

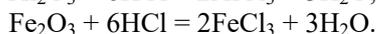
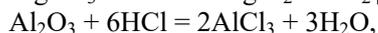
**Keywords:** calcium chloride, process solution, cocamidopropylcarboxybetaine, alkylcarboxybetaine, cocamidopropyl betaine, alkyl dimethylamine oxide, alkylbenzyl dimethylammonium chloride, didecyldimethylammonium chloride, didecyldimethylammonium chloride, alkylbenzyl dimethylammonium chloride.

Процесс получения жидкого хлористого кальция основан на растворении карбонатной породы в соляной кислоте, с последующей нейтрализацией кислого раствора хлористого кальция известковым молоком, отстаиванием и фильтрованием шлама хлористого кальция. Растворение карбонатной породы в соляной кислоте относится к экзотермическим процессам и происходит по следующим реакциям:

Основная:



Побочные:



Как видно из реакций, приведенных выше, одним из основных побочных продуктов в процессе получения жидкого хлористого кальция является хлорид железа (III), который загрязняет целевой продукт. В связи с чем было решено исследовать процесс очистки от труднорастворимых соединений

железа (III) из технологического раствора хлорида кальция, методом электрофлотации, который успешно зарекомендовал себя для переработки образующихся во время процесса электролитов.

**Методическая часть**

Исследования по электрофлотационному извлечению проводились при комнатной температуре (20±2 °С) в непроточном электрофлотаторном аппарате объемом 500 мл с площадью поперечного сечения 10 см<sup>2</sup>; используемый анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали 08Х18Н10Т. Схема установки показана на рисунке 1. Последующая фильтрация для раствора осуществлялась через обеззоленные фильтры ТУ 2642-001-68085491-2011, диаметр пор 2-3 мкм.

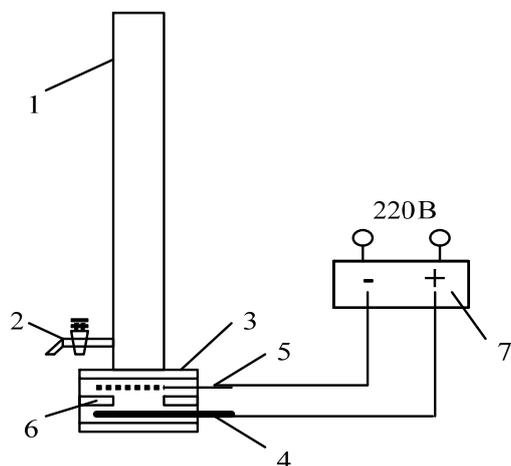


Рис. 1 – Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия

1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока

Анализ на содержание ионов железа проводили по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (РХТУ).

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения  $\alpha$  по формуле [1] (1):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{кон}}$  – начальная и конечная концентрация загрязняющего компонента, мг/л.

Состав модельного раствора с неизменяемыми концентрациями: ионы железа(III) – 50 мг/л, хлорид кальция – 300 г/л;

добавки флокулянтов и ПАВ – 5 мг/л.

Условия электрофлотационного процесса: объёмная плотность тока – 0,4 А/л; время проведения эксперимента 30 мин.

Задача заключается в поиске оптимального значения рН среды для образования труднорастворимых соединений железа (III) и пути его отделения электрофлотацией и фильтрацией. А также изучить влияние ПАВ и флокулянтов

различной природы на эффективность извлечения труднорастворимых соединений железа (III).

### Экспериментальные результаты и их обсуждения

В таблице 1 представлены результаты зависимости рН на эффективность электрофлотационного и фильтрационного извлечения труднорастворимого соединения  $\text{Fe}^{3+}$ . Делая вывод из таблицы 1 можно сказать, что процесс электрофлотации не дает положительных результатов, но проводя последующую фильтрацию, убеждаемся в наличии дисперсной фазы в растворе и лучше всего она образуется при рН=6,6. Дальнейшие исследования проводились при рН=6,6 для водных растворов  $\text{CaCl}_2$ , содержащих ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таблица 1. Влияние рН среды на эффективность электрофлотационного и фильтрационного извлечения труднорастворимого соединения  $\text{Fe}^{3+}$

рН	$\tau$ , мин	$\alpha$ , %
5,7	30	5
	+Ф	91
6,6	30	1
	+Ф	94
8,5	30	5
	+Ф	70

Условия эксперимента: 50 мг/л  $\text{FeCl}_3$ , 300 г/л  $\text{CaCl}_2$ ,  $J_v=0,4$  А/л, время 30 мин.

Положительное влияние на электрофлотационное извлечение железа(III) оказывают некоторые типы флокулянтов и ПАВ. Данные по влиянию добавок на степень извлечения железа (III) представлены в таблицах 2,3.

Из таблицы 2 можно сделать вывод, что все типы флокулянтов в той или иной степени улучшают процесс электрофлотации. Наибольшая эффективность электрофлотационного извлечения достигается в присутствии анионного флокулянта Praestol 2530. Последующая фильтрация раствора позволяет достичь суммарной степени извлечения на уровне 98%, т.е. дисперсная фаза извлекается эффективно и электрофлотационный процесс можно улучшить.

Таблица 2. Влияние природы флокулянтов на эффективность электрофлотационного и фильтрационного извлечения труднорастворимого соединения  $\text{Fe}^{3+}$

Добавка		Степень извлечения $\alpha$ , %	
		ЭФ	ЭФ + Ф
Без добавки		1	94
Катионные флокулянты	Zetag 7565	62	92
	Zetag 8105	65	98
	Zetag 8160	76	94
	Zetag 8115	32	88
	Praestol 859	47	92
	C 496	84	92
Анионные флокулянты	Praestol 2530	90	98
	M 345	78	95
Неионогенные флокулянты	Ferrocuyll 8737	81	90
	Praestol 2500	78	92

Условие эксперимента: 50 мг/л  $\text{FeCl}_3$ , 300 г/л  $\text{CaCl}_2$ ,  $C(\text{флок})=5$  мг/л,  $J_v=0,4$  А/л, время 30 мин., рН – 6,6.

Таблица 3 - Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного и фильтрационного извлечения труднорастворимого соединения  $Fe^{3+}$ 

Добавка			Степень извлечения $\alpha$ , %	
			$\Phi$	$\Phi + \Phi$
Без добавки			1	94
Катионные ПАВ	Катапав	Алкилбензилдиметиламмоний хлорид	6	54
	Септапав ХСВ.70	Дидецилдиметиламмоний хлорид	13	39
	Септапав	Дидецилдиметиламмоний хлорид	25	91
	Катинол	Алкилдиметил(2-гидроксиэтил) аммоний хлорид	9	81
Анионный ПАВ	NaDDS	Додецилсульфат натрия	1	90
Амфотерный ПАВ	Бетапав А 1214.30	Алкилкарбоксиветаин	88	92
	Бетапав АП.45	Алкилкарбоксиветаин	93	93
Неионогенный ПАВ	Оксипав А 1218.30	Алкилдиметиламинооксид	3	86
	Синтанол АЛМ -10	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров первичных высших жирных спиртов	10	89
	Препарат ОС-20-Б	Смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов	1	88
	ПЭО-1500	полиэтиленоксид	79	92

Условие эксперимента: 50 мг/л  $FeCl_3$ , 300 г/л  $CaCl_2$ ,  $C(ПАВ)=5$  мг/л,  $J_v=0,4$  А/л, рН – 6,6, время 30 мин.

По результатам представленным в таблице 3 выявлено, что эффективное влияние на электрофлотационное извлечение оказывает добавление амфотерного ПАВ(Бетапав А 1214.30) и (Бетапав АП.45) степень извлечения составляет 88% и 93%. Все остальные добавки дают в свою очередь результаты ниже 80%, поэтому нельзя с уверенностью сказать, что они положительно влияют на динамику электрофлотационного процесса извлечения  $Fe^{3+}$  в присутствии хлорида кальция.

#### Заключение

Таким образом, были проведены исследования по изучению влияния значение рН

среды, а также ПАВ и флокулянтов различной природы на процесс электрофлотационного извлечения соединения железа (III). Доказано, что добавка флокулянта анионной природы положительно сказывается на динамику электрофлотационного процесса. Максимальный эффект извлечения железа из технологического раствора  $CaCl_2$  достигается при добавлении амфотерного ПАВ (Бетапав АП.45), степень извлечения достигает 93%.

#### Список литературы

1. Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятков А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. – М.: ДеЛи плюс, 2016. - 289с

УДК 541.182:66.08

Кленова А.О., Васин А.Г., Белова И.А., Макулова В.С., Деркачева И.В., Курьяков В.Н.

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДА САМАРИЯ

**Кленова Анастасия Олеговна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;

**Васин Андрей Германович**, обучающийся факультета естественных наук;

**Белова Ирина Александровна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: irinabelova@yandex.ru;

**Макулова Виктория Сергеевна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;

**Деркачева Ирина Владиславовна**, обучающаяся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9

**Курьяков Владимир Николаевич**, научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН;

\*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина д.3

*Синтезирован гидрозоль кислородсодержащих соединений самария из хлорида соответствующего металла. Были определены некоторые коллоидно-химические свойства полученной системы, такие как: концентрация дисперсной фазы, область агрегативной устойчивости, размер частиц дисперсной фазы, а также величина и знак электрокинетического потенциала.*

**Ключевые слова:** гидрозоль кислородсодержащих соединений самария; наночастицы; агрегативная устойчивость;  $\zeta$ -потенциал.

## SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF HYDROSOLS OBTAINED FROM SAMARIUM CHLORIDE

Klenova A.O., Belova I.A., Vasin A.H., Makulova V.S., Derkacheva I.V., Kurykov V.N.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*Samarium oxygenates compounds hydrosol was synthesized. Some colloid-chemical properties of obtained system were determined, such as disperse phase concentration, area of aggregative stability, particles size, value and sign of zeta potential.*

**Keywords:** samarium oxygenates compounds hydrosol; nanoparticles; aggregative stability;  $\zeta$ -potential.

### Введение

Получение и исследование соединений редкоземельных элементов на данный момент является очень актуальной задачей. Это связано с их уникальными свойствами, нашедшими широкое применение в различных научных областях, таких как оптика, биомедицина, катализ и многие другие [1, 2]. Особенный интерес вызывают наночастицы на основе соединений лантаноидов (в виде гидрозолей, высокодисперсных порошков и др.). Например, все больше внимания уделяется синтезу катализаторов состава  $\text{SmCoO}_3$ , получаемых с помощью золь-гель технологии, и изучению их свойств [3].

Характеристики таких систем (в особенности такие, как фазовый состав, размеры и форма частиц, область агрегативной устойчивости и электрокинетический свойства), содержащих наночастицы, практически полностью зависят от условий их образования. Исследование влияния условий синтеза позволит подобрать оптимальные условия для получения конечного материала с заданными свойствами.

В связи с этим нами была поставлена задача получить и определить некоторые характеристики гидрозолей соединений самария из хлорида соответствующего металла. Полученные результаты планируется сравнить с ранее полученными

данными исследований гидрозолей, полученных из нитрата самария. На основе сравнения двух систем будет сделан вывод и оценено влияние аниона исходной соли в синтезе дисперсных систем кислородсодержащих соединений самария.

### Экспериментальная часть

Гидрозоль кислородсодержащих соединений самария получали по методике, описанной в работе [4]. В качестве исходных реагентов использовались хлорид самария  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и водный раствор аммиака  $\text{NH}_3$  (все реактивы марки "х.ч."). Синтез проводили следующим образом: в водный раствор хлорида самария резко вливали рассчитанное количество водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Далее образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности промывных вод. Промытый осадок диспергировался под действием ультразвукового поля до получения опалесцирующего гидрозоля.

Содержание дисперсной фазы в синтезированном золе определялось с помощью фотометрического титрования [5]. Титрантом являлся водный раствор трилона Б, а в качестве индикатора использовался водный раствор ксиленолового оранжевого. Эквивалентный объем

титранта определялся по зависимости оптической плотности  $D$  от объема трилона Б, ушедшего на титрование. Расчет концентрации гидрозоля велся в пересчете на оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Для оценки размера частиц дисперсионной фазы гидрозоля был использован метод Геллера. Для этого определялась величина оптической плотности  $D$  при различных длинах волн  $\lambda$  с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП. По зависимости  $\lg D - \lg \lambda$  определялся коэффициент в уравнение Геллера [6], после чего рассчитывался размер частиц.

Интервал рН дисперсионной среды, при котором гидрозоль кислородсодержащих соединений самария сохранял агрегативную устойчивость, определялся по изменению величины оптической плотности  $D$  при различных значениях рН с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП. Измерения рН проводились с помощью прибора рН-метр HI фирмы «HANNA».

Для изучения влияния рН дисперсионной среды на электрокинетические свойства полученного гидрозоля были определены величина и знак  $\zeta$ -потенциала при некоторых значениях показателя кислотности. Измерения электрокинетического потенциала проводились методом электрофоретического рассеивания света с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z [7, 8].

### Обсуждение результатов

Золь, синтезированный указанным способом, является агрегативно устойчивым и не теряет таковых свойств в течение нескольких месяцев. К сожалению, на данный момент фазовый состав полученной системы не был определен. Исходя из химической реакции, протекающей в процессе образования частиц, можно однозначно сказать, что твердая фаза состоит только из кислородных соединений самария. Концентрация дисперсионной фазы в синтезированном золе составила 10.5 г/л в пересчете на оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Далее были определены размеры частиц дисперсионной фазы методом Геллера. По результатам расчетов средний размер частиц оказался равен 135 нм. Важно отметить, что данный метод дает значение гидродинамического размера частиц, то есть частицы с учетом имеющихся на них поверхностных слоев. Для определения истинного размера в дальнейшем планируется получить и обработать серию микрофотографий, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Также была найдена область рН агрегативной устойчивости синтезированного золя. Данный показатель определялся как интервал рН, в котором изменение оптической плотности было незначительным или отсутствовало вовсе. Исходя из полученной зависимости (рис.1), можно сделать вывод что данная система сохраняет устойчивость в интервале от 6.6 до 9.3 единиц рН.

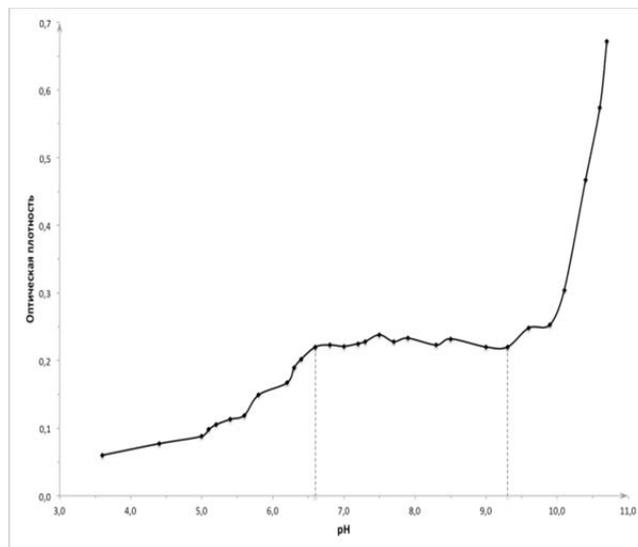


Рис.1. Область рН агрегативной устойчивости гидрозоля кислородсодержащих соединений самария

При более низких значениях рН падение оптической плотности связано с растворением частиц твердой фазы и переходом их в ионную форму. При рН более 10 наблюдался рост оптической плотности, что может быть объяснено протеканием коагуляции и укрупнением частиц дисперсионной фазы.

На следующем этапе работы были определены знак и величина электрокинетического потенциала частиц дисперсионной фазы гидрозоля. На рисунке 2 показано изменение  $\zeta$ -потенциала от величины рН дисперсионной среды.

Из приведенной зависимости видно, что поверхность частиц несет положительный заряд, а величина  $\zeta$ -потенциала в области устойчивости золя изменяется от 33 до 27 мВ.

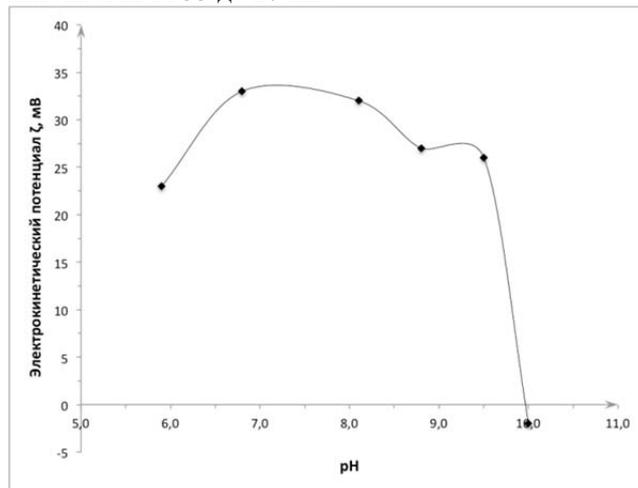


Рис.2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины рН дисперсионной среды гидрозоля кислородсодержащих соединений самария

При дальнейшем увеличении рН дисперсионной среды, знак заряда становится отрицательным. Изоэлектрическая точка наблюдается при рН равном 10. По литературным данным [9] рН изоэлектрической точки оксида самария составляет 8.3. Вероятно, это связано с различием в фазовом составе.

## Выводы

Был получен гидрозоль кислородсодержащих соединений самария из хлорида соответствующего металла. Определены его некоторые коллоидно-химические свойства. Полученные результаты будут использованы в дальнейшей работе по оценке влияния аниона исходной соли на характеристики получаемых гидрозолей. Полученный гидрозоль может использоваться при получении различных перспективных материалов.

## Список литературы

1. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. I.1. P. 189-227.
2. Comby S., Surender E.M., Kotova O., Truman L.K., Molloy J.K., Gunnlaugsson T. Lanthanide-Functionalized Nanoparticles as MRI and Luminescent Probes for Sensing and/or Imaging Applications // Inorg. Chem. 2014. V.53. №4. P. 1867-1879.
3. Osarieme Uyi Osazuwa, Herma Dina Setiabudi, Sureena Abdullah, Chin Kui Cheng. Syngas production from methane dry reforming over SmCoO<sub>3</sub> perovskite catalyst: Kinetics and mechanistic studies // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V.42. I.15. P. 9707-9721.
4. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия // Коллоид. Журн. 2008. Т.70. №5. С.601-606.

5. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава Ln(AsUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 2008. Вып. 2. С. 54–61.
6. Назаров В.В., Гродский А.С., Моргунов А.Ф., Шабанова Н.А., Кривощепов А.Ф., Колосов А.Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов // под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского – М.: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – 374 с.
7. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Y., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid chemical properties of binary sols as precursors for YAG optical ceramics. Ceramics International. V.42. 2016. P. 17571–17580.
8. Сайт российской компании, разрабатывающей приборы динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru/> (дата обращения 25.04.2017)
9. Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. V.152. P. 14-25.

УДК 66.08

Артепкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Костюченко И.О., Щербакон В.В.

**ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ НИТРАТА ЛИТИЯ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГц**Артепкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [yulyart@muctr.ru](mailto:yulyart@muctr.ru),Коваленко Леонид Владимирович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов, [lkovalenko@muctr.ru](mailto:lkovalenko@muctr.ru)Короткова Екатерина Николаевна, ассистент кафедры общей и неорганической химии, [daisy0408@yandex.ru](mailto:daisy0408@yandex.ru),Костюченко Илья Олегович, студент магистратуры факультета естественных наук, [ilya.kost@mail.ru](mailto:ilya.kost@mail.ru),Щербакон Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: [shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru).

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

*На частоте 2455 МГц исследовано поглощение микроволновой энергии концентрированными водными растворами нитрата лития. Показано, что с повышением концентрации скорость высокочастотного нагревания исследованных растворов проходит через минимум. Существование этого минимума может быть связано с уменьшением теплоемкости раствора при увеличении его концентрации.***Ключевые слова:** микроволновый нагрев, водные растворы, нитрат лития диэлектрические свойства**PECULIARITIES OF ABSORPTION OF MICROWAVE ENERGY OF LITHIUM NITRATE AQUEOUS SOLUTION**

Artemkina Yu.M., Kovalenko L.V., Korotkova E.N., Kostutchenko I.O., Shcherbakov V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

*At a frequency of 2455 MHz, the absorption of microwave energy by concentrated aqueous lithium nitrate solutions was studied. It is shown that the rate of high-frequency heating of the solutions under study passes through a minimum with increasing concentration. The existence of this minimum may be due to a decrease in the heat capacity of the solution as its concentration increases.***Keywords:** microwave heating, aqueous solutions, lithium nitrate, dielectric properties

Сверхвысокочастотные (СВЧ) технологии широко используются в настоящее время в научных исследованиях [1] и в химической технологии [2]. При воздействии электромагнитного излучения СВЧ диапазона на вещество, находящееся в различном агрегатном состоянии, в результате теплового и специфического воздействия микроволновой энергии происходит значительное ускорение химических процессов. Изменяя различные параметры СВЧ облучения, можно избирательно воздействовать на компоненты реакционной смеси. Для эффективного использования СВЧ облучения в химии и в химической технологии необходимо установить оптимальные условия поглощения микроволновой энергии реакционной системой и установить связь между удельными электрическими характеристиками реакционной смеси и поглощаемой СВЧ мощностью. Это, в первую очередь, касается жидких смесей, в которых протекает значительное количество химических процессов.

В работах [3-7] были проведены исследования высокочастотного нагревания индивидуальных и смешанных полярных растворителей на частоте 2455 МГц. В этих работах была установлена связь скорости СВЧ-нагрева  $V$  с диэлектрическими характеристиками жидких непроводящих систем. Установлено, что скорость  $V$

тем выше, чем больше определяемая диэлектрическими характеристиками высокочастотная (ВЧ) электропроводность (ЭП) полярного растворителя [3-5]. Показано, в частности, что при увеличении концентрации неэлектролита скорость величина  $V$  проходит через максимум [6-7]. Появление этого максимума обусловлено существованием в водно-органических смесях максимума ВЧ ЭП смешанного растворителя [8-10]. В результате в работах [11,12] были сформулированы оптимальные условия СВЧ-облучения реакционных непроводящих систем – максимальное поглощение наблюдается в водных растворах неэлектролитов, ВЧ проводимость которых наибольшая. В настоящей работе на частоте 2455 МГц изучено поглощение микроволновой энергии водным раствором нитрата лития.

**Методика эксперимента.** Поглощение микроволновой энергии водным раствором нитрата лития исследовалось с использованием микроволновой системы Discover Bench Mate [3]. ВЧ-мощность установки составляла 10 Вт. В специальный сосуд с магнитной мешалкой помещалось 5 мл исследуемого раствора. Контроль температуры обеспечивается бесконтактным инфракрасным датчиком. В процессе эксперимента через каждые 10 секунд снимались значения температуры до окончания процесса ВЧ-нагрева (80

секунд). Для определения скорости ВЧ-нагрева различных по составу растворов анализировались графики температуры  $t$  от времени  $\tau$ :

$$t = t_0 + k\tau. \quad (1)$$

В уравнении (1)  $t_0$  – начальная температура раствора.

Для проверки воспроизводимости кривых  $t=f(\tau)$  исследование каждого раствора повторялось 2 – 3 раза. Полученная скорость ВЧ нагрева  $V=k$  сравнивалась со скоростью ВЧ нагрева воды. При этом кривая ВЧ-нагрева воды снималась в начале и в конце каждой серии эксперимента. Анализ результатов ВЧ-нагрева воды дал следующую величину скорости ее нагрева  $V$ :

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 0,300 \pm 0,009 \text{ град/с}. \quad (2)$$

Относительная ошибка определения  $V(\text{H}_2\text{O})$  не превышает 3%.

### Результаты эксперимента и их обсуждение.

В работе было исследовано поглощение микроволновой энергии разбавленными и концентрированными растворами  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{KCl}$ . На рис. 1 приведены кривые ВЧ-нагрева воды и растворов  $\text{LiNO}_3$  различного состава.

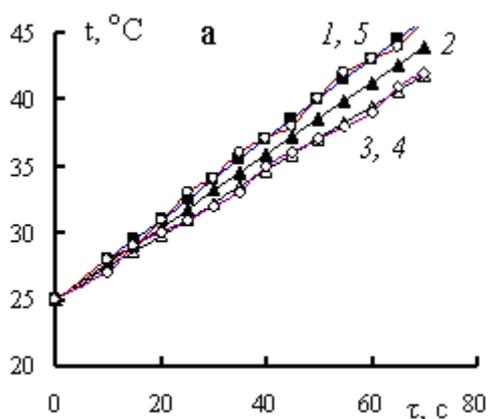


Рис. 1. Кривые ВЧ нагрева воды (1) и водных растворов  $\text{LiNO}_3$ ; концентрация (моль/л): 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 6,0; 5 – 8,0

Как видно из представленных кривых, наблюдается практически линейная зависимость температуры раствора от времени ВЧ-облучения, что позволяет определить скорость ВЧ-нагрева, уравнение (1).

Зависимость скорости ВЧ нагрева  $V$  водных растворов  $\text{LiNO}_3$  от их молярной концентрации  $C$  приведена на рис. 2. При повышении концентрации электролита величина  $V$  проходит через пологий минимум. Следует отметить, что скорость нагрева 8 М раствора нитрата лития практически равна скорости нагрева дистиллированной воды.

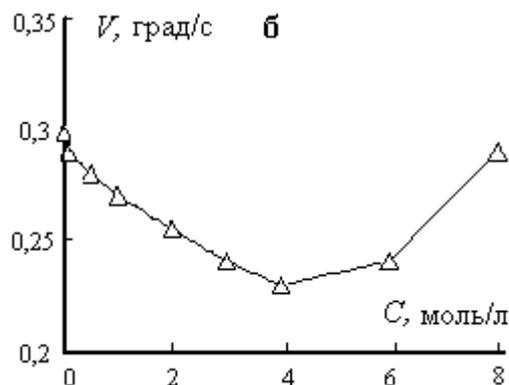


Рис. 2. Зависимость скорости ВЧ нагрева водных растворов  $\text{LiNO}_3$  от концентрации

Равенство скоростей нагрева чистой воды и концентрированного (8 М) раствора нитрата лития не означает, что чистый растворитель и концентрированный раствор одинаково поглощают микроволновую энергию. При одинаковых скоростях нагрева раствора и растворителя количество поглощенной теплоты 8 М  $Q$  раствором  $\text{LiNO}_3$  будет меньше, чем чистым растворителем. Величина  $Q$  определяется выражением:

$$Q = V C_p \rho, \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}, \quad (3)$$

в котором  $V$  – скорость ВЧ нагрева,  $C_p$  – удельная теплоемкость раствора,  $\rho$  – его плотность.

Поскольку теплоемкость раствора электролита уменьшается при повышении концентрации [13], то концентрированный раствор  $\text{LiNO}_3$  будет менее интенсивно поглощать микроволновую энергию.

Поглощаемая веществом микроволновая энергия прямо пропорциональна величине активной составляющей его комплексной ВЧ ЭП  $\kappa'$  и напряженности поля  $E$  [14]:

$$P = \kappa' E^2. \quad (4)$$

Таким образом, чем больше ВЧ ЭП вещества  $\kappa'$ , тем интенсивнее это вещество будет поглощать энергию СВЧ поля. Величина ВЧ ЭП определяется диэлектрическими характеристиками раствора, в частности его статической диэлектрической проницаемостью (ДП)  $\epsilon_s$  и временем дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$  и зависит от круговой частоты электромагнитного поля  $\omega$ . В дипольной релаксационной области зависимость ВЧ ЭП от параметров  $\epsilon_s$ ,  $\tau$  и  $\omega$  описывается выражением [15]:

$$\kappa' = \frac{\epsilon_s \epsilon_0 (\omega\tau)^2}{\tau [1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (5)$$

В выражении (5)  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

При увеличении концентрации водного раствора электролита наблюдается уменьшение

статической ДП и времени диэлектрической релаксации [16]. При этом, рассчитанная на частоте 2455 МГц по уравнению (5) ВЧ ЭП также уменьшается с ростом концентрации электролита в растворе. В случае водного раствора NaCl, например,  $\kappa'$  4 М раствора в три раза меньше, чем  $\kappa'$  воды [15]. Проведенная нами оценка величины  $\kappa'$  водных растворов LiNO<sub>3</sub> на частоте 2455 МГц на основе справочных данных по диэлектрическим свойствам [16] с использованием уравнения (5) показала, что с увеличением концентрации нитрата лития также как и в случае раствора NaCl наблюдается уменьшение его ВЧ ЭП. Это уменьшение и вызывает, по нашему мнению, снижение с ростом концентрации скорости ВЧ нагревания раствора в области концентрации 0 – 4 моль/л.

#### Список литературы

- Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J. //Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 9225-9283.
- Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В.//Химическая технология. 2000. №3. С. 2.
- Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Поглощение энергии СВЧ излучения полярными растворителями на частоте 2450 МГц // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 12. С. 21-24.
- Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Щербаков В.В. Поглощение микроволнового излучения водными растворами некоторых спиртов //Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 114-116.
- Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. Особенности поглощения микроволновой энергии некоторыми полярными растворителями на частоте 2455 МГц //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 3. С. 35-38
- Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. Исследование высокочастотного нагревания некоторых водных растворов электролитов и неэлектролитов // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 9-15.
- Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности поглощения электромагнитной энергии водными растворами на частоте 2455 МГц. II. Растворы неэлектролитов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 7. С. 66-69.
- Артемкина Ю.М., Кузнецов Н.М., Талалаев Ф.С., Щербаков В.В. Высокочастотная проводимость некоторых водных растворов неэлектролитов на частоте 2450 МГц // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 61-66.
- Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н. Высокочастотная электропроводность смесей воды с ацетоном, диметилсульфоксидом и карбамидом // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 3. С. 322.
- Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Короткова Е.Н. Высокочастотная проводимость смесей воды с метанолом, этанолом и пропанолом // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 2. С. 211.
- Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Иваненко Е.С., Щербаков В.В. высокочастотная электропроводность и оптимальные условия воздействия микроволнового облучения на процессы, протекающие в полярных растворителях // В книге: Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 2014. С. 5-8.
- Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М. Применение СВЧ-облучения для интенсификации химических процессов, протекающих в полярных растворителях // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 5. С. 297-303
- Василев В.А. Расчет плотности и теплоемкости водных растворов неорганических соединений. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1979. 48 с.
- Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. –М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959.
- Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н. Диэлектрические характеристики и высокочастотная проводимость системы хлорид натрия – вода // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1153.
- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. –М.: Наука. 1977. –400 с.

УДК 544.773.422

Штында А.О., Жилина О.В.

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НИТРАТОМ ЦЕРИЯ****Штында Антон Олегович**, обучающийся кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств, e-mail: a951109@ya.ru;**Жилина Ольга Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9.

*Показана возможность стабилизации гидрозолей диоксида церия нитратом церия(III). Получен стабильный гидрозоль  $\text{CeO}_2$ , определены некоторые коллоидно-химические свойства полученной системы, такие как: концентрация дисперсной фазы, область агрегативной устойчивости, размер частиц дисперсной фазы, а также величина и знак электрокинетического потенциала.*

**Ключевые слова:** гидрозоль диоксида церия, наночастицы, агрегативная устойчивость,  $\zeta$ -потенциал.

**SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE HYDROSOLS, STABILIZED BY CERIUM NITRATE**

Shtynda A.O., Zhilina O.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Cerium nitrate stabilized hydrosol of cerium dioxide was synthesized, some colloid-chemical properties of obtained system were determined, such as disperse phase concentration, area of aggregative stability, particle size, value and sign of zeta potential.*

**Keywords:** cerium dioxide hydrosol, nanoparticles, aggregative stability,  $\zeta$ -potential.

За последнее время опубликовано много работ, посвященных получению материалов на основе различных соединений церия [1, 2]. Это связано с уникальными характеристиками соединений данного элемента. Диоксид церия находит применение в противокоррозионных покрытиях, входит в состав катализаторов селективного окисления и дегидрогенизации. В настоящее время ведутся исследования возможности использования нанодисперсного диоксида церия в косметике, благодаря его способности нейтрализовать свободные радикалы [2]. В представленной работе был получен гидрозоль диоксида церия, стабилизированный нитратом церия, и изучены некоторые его свойства.

Золь диоксида церия был синтезирован путем химического осаждения [3]. В ходе синтеза использовались следующие реактивы: нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и водный раствор аммиака  $\text{NH}_3$ . Все реактивы марки "х.ч.". Синтез гидрозоля проводился следующим образом: к водному раствору нитрата церия приливали рассчитанное количество водного раствора аммиака при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок промывался дистиллированной водой, после чего к осадку добавляли рассчитанное количество нитрата церия (III) и диспергировали его под действием ультразвукового поля до образования опалесцирующего золя. Полученная система являлась агрегативно устойчивой, по меньшей

мере, в течение 6 месяцев. pH свежеприготовленного золя составил 4,5.

Концентрация дисперсной фазы является одной из важнейших характеристик гидрозоля. В отношении исследуемой системы определение содержания твердой фазы проводили термогравиметрическим методом, прокаливая сухой остаток при температуре  $650^\circ\text{C}$ .

Концентрация дисперсной фазы составила 0,769 % масс и рассчитывалась по формуле:

$$\omega = \frac{m_C - m_{II}}{m_3 - m_{II}} \times 100\% \quad (1)$$

где  $\omega$  – концентрация дисперсной фазы золя, % масс;

$m_{II}$  – масса прокаленного тигля;

$m_3$  – масса тигля с золем;

$m_C$  – масса тигля с прокаленным образцом;

Одним из важных параметров дисперсных систем является размер частиц дисперсной фазы. Для синтезированного золя размеры частиц были определены методом динамического светорассеивания [4,5]. По результатам фотонно-корреляционной спектроскопии, размер частиц оказался равным 21 нм. Данный метод позволяет установить гидродинамический радиус частиц, то есть размер частиц с учетом поверхностных слоев.

Другим важным параметром для таких дисперсных систем, как гидрозоль, является

область агрегативной устойчивости. Данный показатель определялся по зависимости величины оптической плотности  $D$  от значения  $pH$  дисперсионной среды (рис.1). Измерения оптической плотности проводили турбидиметрическим методом с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП при длине волны падающего света 440 нм [6], величину  $pH$  дисперсионной среды определяли с помощью прибора  $pH$ -meter HI фирмы «HANNA».

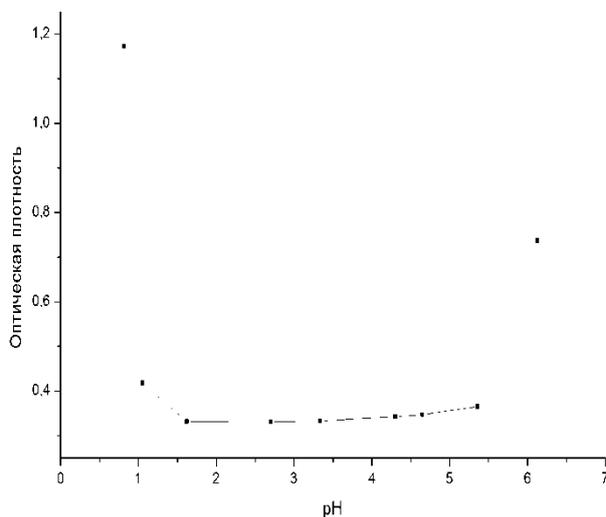


Рис.1. Область  $pH$  агрегативной устойчивости гидрозоля диоксида церия

Область устойчивости определялась как участок зависимости, где изменение оптической плотности отсутствовало или было незначительным. Это соответствует области  $pH$  в интервале 1,6-5,3. При уменьшении  $pH$  дисперсионной среды ниже 1,6 оптическая плотность исследуемой системы повышается. В данной области  $pH$  повышается ионная сила дисперсионной среды, что приводит к коагуляции системы. Начиная с  $pH$  5,3, также наблюдается увеличение оптической плотности золя, что свидетельствует о протекании агрегации частиц  $SeO_2$ . Повышение  $pH$  приводит к агрегации частиц вследствие снижения величины положительного заряда на них. Данный золь агрегативно устойчив в более широком интервале  $pH$ , чем золь церия, пептизированный азотной кислотой.

Характер зависимости оптической плотности от величины  $pH$  свидетельствует о том, что в обеспечении агрегативной устойчивости данной системы значительную роль играет электростатический фактор. Силы электростатического отталкивания зависят как от толщины диффузного слоя, так и от его толщины, поэтому величина  $pH$  и наличие электролитов оказывают большое влияние на них.

Далее были определены знак и величина электрокинетического потенциала частиц дисперсионной фазы гидрозоля диоксида церия. Измерения проводились методом

электрофоретического рассеивания света с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z [4, 5]. Была получена зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины  $pH$  дисперсионной среды в области агрегативной устойчивости исследуемой системы (рис.2).

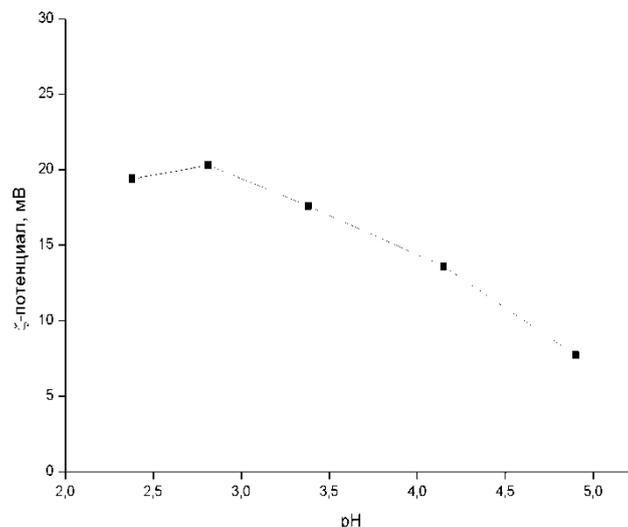


Рис.2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины  $pH$  дисперсионной среды гидрозоля диоксида церия

Установлено, что во всем диапазоне значений  $pH$  агрегативной устойчивости частицы золя заряжены положительно (перемещение к катоду) и с ростом  $pH$  величина  $\zeta$ -потенциала снижается.

Еще одно важное свойство дисперсных систем – устойчивость в присутствии электролитов. Для ее определения была получена зависимость критической концентрации коагуляции золя при введении нитрата натрия от величины  $pH$  дисперсионной среды (рис.3). Исследование проводили турбидиметрически при длине волны проходящего света 440 нм. Измерение оптической плотности проводили через 1 минуту после смешения раствора электролита с золем.

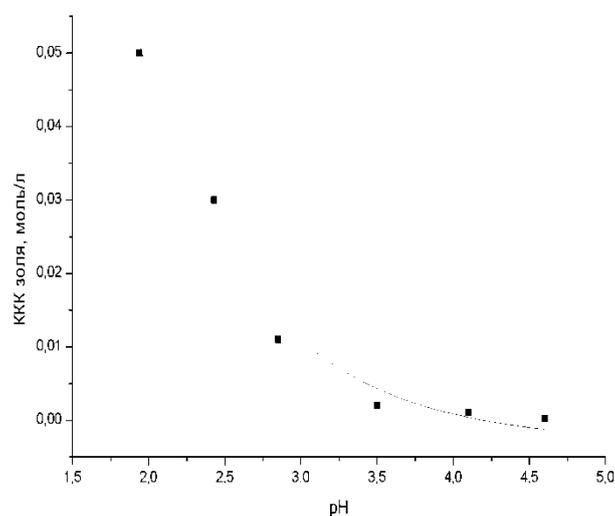


Рис.3. Зависимость величины критической концентрации коагуляции золя в присутствии нитрата натрия от величины  $pH$  дисперсионной среды

Критическая концентрация коагуляции золя возрастает с понижением величины рН дисперсионной среды, из чего можно сделать вывод о том, что в кислой области золь обладает большей агрегативной устойчивостью. Аналогичная зависимость была получена при использовании сульфата натрия в качестве электролита. Сравнением критических концентраций коагуляции при одинаковых значениях рН было установлено, что коагуляция в присутствии сульфата натрия происходит при намного меньших концентрациях электролита ( $\text{скрNaNO}_3/\text{скрNa}_2\text{SO}_4 = 70$ ). Данное соотношение указывает на то, что коагуляция золя протекает по концентрационному механизму.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы: был получен агрегативно устойчивый гидрозоль диоксида церия. Добавление нитрата церия (III) приводит к повышению агрегативной устойчивости золя по сравнению с золем, пептизированным азотной кислотой [3]. Для синтезированного золя были определены некоторые коллоидно-химические характеристики.

#### Список литературы

1. Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине. // *Biotechnologia acta*. 2013. Т. 4. № 1. С. 9 – 28.
2. I. Selestin Raja, N. Duraipandi, Manikantan Syamala Kiran and Nishter Nishad Fathim. An emulsion of pigmented nanoceria as a medicinal cosmetic. // *RSC Advances*. 2016. № 6. P. 100916 – 100924.
3. Антонова А.А., Жилина О.В., Каграманов Г.Г. и др. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида церия. // *Коллоидный журнал*. 2001. Т. 63. С. 729.
4. Finsy R. Particle sizing by quasi-elastic light scattering. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1944. № 52. P. 79-143.
5. Сайт компании производителя приборов динамического светорассеяния [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru/zeta-potential-analyzer> (дата обращения 20.05.2017).
6. Назаров В.В., Гродский А.С., Моргунов А.Ф., Шабанова Н.А., Кривощепов А.Ф., Колосов А.Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов. // М. : ИКЦ «Академкнига». 2007. 374 С.

УДК 544.022.347: 546.23: 546.24:

Фигурина И.В., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

## НЕСТЕХИОМЕРИЯ И СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ

**Фигурина Ирина Витальевна**, обучающийся кафедры химии и технологии кристаллов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; figurina592@gmail.com

**Зыкова Марина Павловна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Можевитина Елена Николаевна**, к.х.н., научный сотрудник; Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия;

**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Получены новые фундаментальные сведения о процессе извлечения сверхстехиометрических компонентов в кристаллическом ZnSe легированном теллуrom по времени. Исследованы спектры фотолюминесценции твердого раствора на основе ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> со сверхстехиометрическими компонентами до и после их извлечения. Изучено влияние сверхстехиометрических компонентов на спектры фотолюминесценции.*

**Ключевые слова:** *сцинтилляторы, люминесценция, твердый раствор, селенид цинка, нестехиометрия*

## NONSTOICHIOMETRY AND THE LUMINESCENCE SPECTRUM OF CRYSTALLINE ZINC SELENIDE DOPED WITH TELLURIUM

Figurina I.V., Zykova M. P., Mozhevitina E.N\*, Avetissov I.C.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russia

*The new fundamental information is obtained on the process of extraction of excess stoichiometry components in crystalline ZnSe doped of tellurium in time. The photoluminescence spectra of a solid solution based on ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> with excess stoichiometry components before and after their extraction are studied. The effect of excess stoichiometry components on the photoluminescence spectra was studied.*

**Keywords:** *scintillators, luminescence, solid solution, zinc selenide, nonstoichiometry*

В целях разработки и усовершенствования физико-технологических основ получения сцинтилляционных материалов на основе селенида цинка с изовалентными примесями требуются комплексные исследования свойств получаемых полупроводниковых сцинтилляторов. Наиболее распространенными являются приборы контроля, созданные на основе сцинтилляторов ZnSe(Te). На сегодняшний день остаются актуальными вопросы создания новых высокоэффективных сцинтилляторов, изучение их свойств и разработка технологии их изготовления. К тому же в литературе недостаточно раскрыты проблемы влияния нестехиометрических компонентов на спектральные характеристики люминесценции кристаллов ZnSe легированного Te.

Изовалентная примесь теллура, внедряясь в подрешетку кристалла ZnSe, занимает позицию Te<sub>se</sub> и создает в ней сложные донорно-акцепторные комплексы (ДАП) [1,2]. Поскольку ковалентный радиус атома теллура значительно больше ( $r(\text{Te}^{2-})=1,32 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Se}^{2-})=1,14 \text{ \AA}$ ), создаются небольшие локальные напряжения в подрешетке кристалла, при этом основная часть Te входит в состав метастабильного твердого раствора, а так же

скапливается по границам зерен и в дислокациях, как и другие примеси.

Синтез анализируемого препарата ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> (препарат I) проводили в ампуле из кварцевого стекла «ОС. Ч» (ТУ5932-014-00288679-01) с пространственным разделением синтезируемого препарата и гетерофазной смеси. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы внутреннюю поверхность ампул предварительно покрывали пиролитическим графитом. Отжиги проводили в двухзонной печи сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температуры с точностью  $\pm 1 \text{ K}$  при температуре при температуре  $T=1223 \text{ K}$  в течение 128 часов. По итогам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) препарат содержал концентрацию теллура в количестве  $x=0,3 \text{ мас. \%}$ , чистота была не хуже, чем 99,9993 мас.% (по 60 примесям, исключая теллур).

Нестехиометрию синтезированного препарата измеряли методом «извлечения» [3]. Метод основан на переводе в паровую фазу избыточных компонентов из кристаллического ZnSe(Te) в условиях, при которых концентрация оставшегося

избыточного компонента оказывается ниже погрешности химического анализа. При температуре извлечения  $T_{изв.} = 773$  К, сверхстехиометрические компоненты «извлекались» из препарата в паровую фазу, после чего пар перетекал в «холодную» часть с температурой  $T = 500$  К и конденсировался на стенках ампулы. Количественное определение состава конденсата проводили методом МС-ИСП с пределом обнаружения  $1 \times 10^{-8}$  г/мл по Te, Se, Zn.

Время извлечения сверхстехиометрических компонентов в твердом растворе ZnSe(Te) составляло 5 (препарат II-1), 24 (препарат II-2), 72 (препарат II-3), 96 (препарат II-4), 128 (препарат II-5) часов. Через 72 (II-3) часа концентрация селена изменяется незначительно и общее отклонение от стехиометрии по халькогенидам в препарате II-3 составило  $(1,03 \pm 0,36) \times 10^{-5}$  моль изб. Halk / моль ZnSe (рис.1). Можно утверждать, что процесс извлечения избыточных компонентов в кристаллическом ZnSe имеет конечный характер.

Стоит отметить, что при извлечении сверхстехиометрических компонентов (халькогенидов) в первые часы происходит извлечение практически половины избыточного

теллура и большая часть селена в холодный конец ампулы (таблица 1).

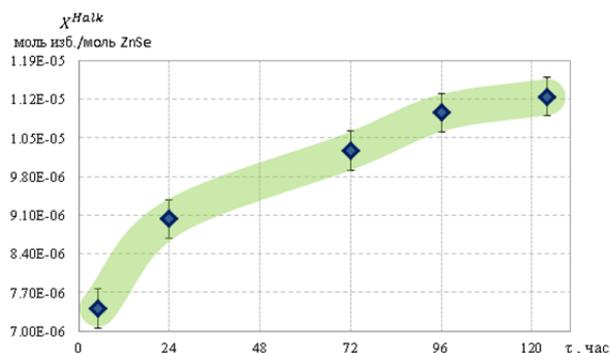


Рис. 1. Процесс извлечения сверхстехиометрических компонентов по времени

Дальнейшее увеличение времени выдержки незначительно повлияло на поведение избыточного селена. Свободные атомы Se, образовавшиеся в подрешетке кристалла при процессе легирования теллуrom, имеет слабые ковалентные связи и легко покидают свои позиции при термическом отжиге.

Таблица 1. Отклонение от стехиометрии в препарате ZnSe, синтезированных в условиях термодинамического равновесия  $S_{s-ZnSeL(Te)V}$ .

№	Т К	Время ч	Анализ				$X_{Halk}$ моль изб. Halk/моль ZnSe
			$m_{ZnSe}$ г	$m_{Zn}$ мкг	$m_{Se}$ мкг	$m_{Te}$ мкг	
II-1	773	5	0,9010	$1,00 \pm 0,10$	$5,58 \pm 0,34$	$52,30 \pm 2,00$	$(7,41 \pm 0,87) \times 10^{-6}$
II-2		24	0,9201	$0,50 \pm 0,01$	$7,00 \pm 0,30$	$63,45 \pm 2,00$	$(9,04 \pm 0,36) \times 10^{-6}$
II-3		72	0,9100	$1,30 \pm 0,10$	$7,39 \pm 0,43$	$57,62 \pm 1,78$	$(1,03 \pm 0,36) \times 10^{-5}$
II-4		96	0,8205	$0,50 \pm 0,03$	$6,96 \pm 0,34$	$80,75 \pm 2,34$	$(1,10 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
II-5		128	1,0209	$12,30 \pm 0,20$	$22,01 \pm 0,17$	$102,00 \pm 0,81$	$(1,12 \pm 0,01) \times 10^{-5}$

Схема процесса предполагает, что после первых суток процесс извлечения замедляется и система приближается к равновесному состоянию, при этом достигает устойчивое состояние через 72 часа (рис.2).

Процесс извлечения сверхстехиометрического Se из кристаллического селенида цинка было изучено в работе [4], где показано, что сверхстехиометрический компонент полностью извлекается за 72 часа.

Спектры фотолюминесценции измеряли с помощью спектрометра OceanOptics QE65000 (длина волны возбуждения 365 нм) при комнатной температуре. Исходный спектр фотолюминесценции синтезированного твердого раствора на основе  $ZnSe_{1-x}Te_x$  ( $x = 0,3$  мас. %) (I) имеет достаточно широкую полосу в области 600-750 нм.

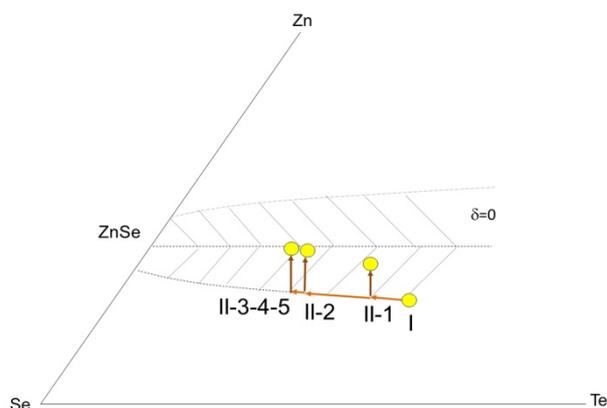


Рис. 2. Фрагмент области твердого раствора  $ZnSe_{1-x}Te_x$  при извлечении стехиометрических компонентов халькогенидов.

Спектр фотолюминесценции носит сложный характер и содержит полосы  $\lambda=580$ ,  $\lambda=640$ ,  $\lambda=730$  нм, каждая из которых отвечает за свой рекомбинационный центр люминесценции и вследствие чего образуют широкий спектральный пик в интервале 600-750 нм при комнатной температуре (рис. 3). Предположительно, в процессе легирования кристаллического порошка селенида цинка образуется большое количество точечных дефектов в виде  $V_{Zn}''$ ,  $V_{Zn}'$ ,  $Se_i'$ ,  $Zn_i$ ,  $Te_{se}$ , которые в процессе легирования переходят в образование различных сложных комплексов  $\{V_{Zn}^- + Te_{se}^0 + Zn_i\}^0$ , дублета  $\{V_{Zn}Te_{se}\}$ , дающего вклад в длинноволновой части красной области спектра [5, 6, 7].

Исследование спектральных характеристик кристаллического  $ZnSe_{1-x}Te_x$  (I) показали, что извлечение сверхстехиометрических компонентов (халькогенов) не повлияло на смещение основного пика, расположенного на  $\lambda=640$  нм ( $E=1,95$  эВ), при этом интенсивность спектрального пика выросла спустя 24 часа, но через 96 часов начала снижаться. Длительный отжиг и извлечение теллура снижает концентрацию  $Te_{se}$ , задействованных в триплетном комплексе  $\{V_{Zn}^- + Te_{se}^0 + Zn_i\}^0$ , таким образом, интенсивность спектрального пика начинает падать. Известно, что для увеличения количества триплетных комплексов образцы кристаллов  $ZnSe_{1-x}Te_x$  проходят обработку в парах Zn [8]. Такая обработка ведет к увеличению вакансии по Френкелю  $\{V_{Zn}+Zn_i\}$  и вероятность образования рекомбинационного центра  $\lambda=640$  нм возрастает.

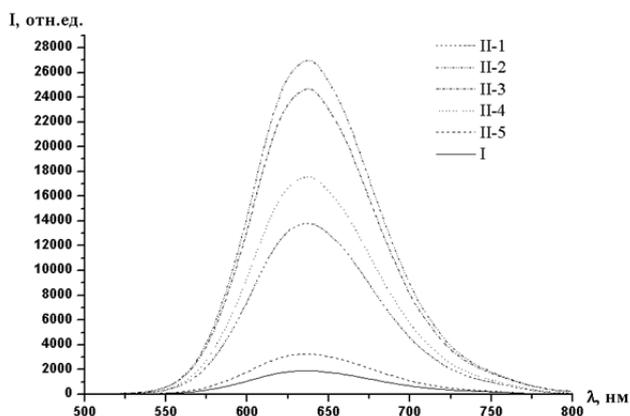


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов  $ZnSe(Te)$  до (I) и после извлечения (II-1 5 часов; II-2 24 часа; II-3 72 часа; II-4 96 часов; II-5 128 часов)

Изучено влияние сверхстехиометрических компонентов, образующих в кристаллической решетке  $ZnSe$  ряд сложных рекомбинационных

центров люминесценции, на спектральные характеристики будущего сцинтилляционного материала. Получена зависимость процесса извлечения сверхстехиометрических компонентов от времени извлечения. Показано, что длительный отжиг ухудшает спектральные характеристики будущего кристалла и отрицательно сказывается на интенсивности спектрального пика фотолюминесценции на  $\lambda=640$  нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №15-13-10028 РФФ.*

#### Список литературы

1. Grinyov B.V., Ryzhikov V.D., Seminozhenko V.P. Scintillation detectors and systems of radiation monitoring on their base, Akadempriodyka, Kiev. – 2010.
2. Ryzhikov V., et al. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals //Journal of Crystal Growth – 2013. Vol.364. P. 111-117.
3. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Tran Khanh Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds //Cryst. Res. Technol. – 2014. P. 1 – 8.
4. I. Avetissov, Khan Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor // Book of Abstracts:17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Warsaw, Poland, 11-16 August 2013 P. 390-391
5. Ryzhikov V.D., Silin V.I., and. Starzhinsky N.G. A new  $ZnSe_{1-x}Te_x$  scintillator: luminescence mechanism. Nuclear tracks and radiation measurements. – 1993. Vol. 21.1.P. 53-54.
6. Makhnii V. P., and. Tkachenko I. V. Mechanism for forming the red emission band of  $ZnSe<Te>$  scintillation crystals //Journal of Optical Technology – 2003.Vol.70.9. P. 665-668.
7. Baltramiejūnas, R., Ryzhikov, V. D., Gavryushin, V., Kazlauskas, A., Račiukaitis, G., Silin, V. I., Stepankevičius, V. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped  $ZnSe:Te$  crystals //Journal of luminescence.–1992. 52 (1-4). P. 71-81.
8. Kazlauskas K., Novickovas A., and Tamulaitis G. Influence of isoelectric impurities on scintillation and luminescence properties of ZnSe based scintillators //Functional materials – 2002.Vol.9.3.P. 433

УДК 544.77.03

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ $C_{19}H_{40}$ И $C_{23}H_{58}$ И ИХ СМЕСЯХ

**Иванова Дарья Дмитриевна**, студентка 3 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;  
e-mail: ivanovad.97@mail.ru

**Киенская Карина Игоревна**, доцент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств, кандидат химических наук;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

**Курьяков Владимир Николаевич**, научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН;

\*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина, д.3

*В статье приводятся результаты исследований фазовых переходов (плавление/кристаллизация, ротаторные фазы парафинов) методом динамического и статического рассеяния света в эмульсии индивидуальных парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{58}$  и их смеси в воде. Эмульсии приготовлены методом ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ. Определены температуры фазовых переходов и измерена температурная зависимость размера эмульсии.*

**Ключевые слова:** эмульсия, парафин, фазовые переходы, динамическое рассеяние света.

## THE STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN EMULSIONS OF PURE PARAFFINS $C_{19}H_{40}$ AND $C_{23}H_{58}$

Ivanova Daria Dmitrievna, Kienskaya Kerina Igorevna, \*Kuryakov Vladimir Nikolaevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*The article presents the results of studies of phase transitions (melting / crystallization, rotational phases of paraffins) by dynamic and static light scattering in the water emulsion of pure paraffins  $C_{19}H_{40}$  and  $C_{23}H_{58}$  and their mixtures prepared by ultrasonic dispersion without the use of surfactants. The temperatures of the phase transitions are determined and the temperature dependence of the size of the emulsion is measured.*

**Keywords:** Emulsion, paraffin, phase transitions, dynamic light scattering.

### Введение

Эмульсия – это дисперсная система, в которой и дисперсионная среда, и дисперсная фаза являются жидкостями. Эмульсии могут быть образованы двумя несмешивающимися жидкостями и являются частью общего класса двухфазных систем, называемых дисперсными. В эмульсии одна жидкость (дисперсная фаза) диспергируется в другой (дисперсная среда). Обычные эмульсии по своей природе нестабильны и, таким образом, не склонны к спонтанному образованию. Для образования эмульсии необходим ввод энергии – путем встряхивания, перемешивания, гомогенизации или воздействия мощного ультразвука. Методы получения эмульсий подразделяются на две основные группы: высокоэнергетические и низкоэнергетические [1]. При производстве дисперсных систем высокоэнергетическими методами обычно используют такие устройства эмульгирования, как коллоидные мельницы [2], гомогенизаторы высокого давления [3], различные мешалки и ультразвуковые преобразователи [1]. К низкоэнергетическим методам относятся методы инверсной точки эмульсии (EIP) [4], метод температурной инверсии фаз (PIT) [5].

В настоящее время одним из перспективных направлений изучения являются парафиновые эмульсии. Парафиновые эмульсии интересны тем,

что являются эмульсиями при температурах выше температуры плавления используемого парафина и представляют собой суспензии при температурах ниже температуры плавления. Эмульсия парафина в воде является так называемым материалом изменяющими фазу (*Phase-change material, PCM*) [6]. Когда парафин в эмульсии кристаллизуется, высвобождается запасенная энергия в форме скрытой теплоты. И наоборот, когда парафин в эмульсии плавится, энергия поглощается. Это свойство *PCM* можно использовать для хранения тепловой энергии, обеспечения тепловых барьеров или термоизоляции. Также парафиновые эмульсии применяются как флокулирующая добавка в бетон. Главная функция флокулирующих добавок заключается в снижении интенсивности водоотделения от разрушительной формы (каналы) до более постепенной инфльтрации (нормальной) в смесях, в которых ожидаются высокие скорость и объем водоотделения. Флокулирующая добавка представляет собой химическое соединение, которое воздействует на состояние флокуляции водной цементной фазы путем изменения сил, действующих между частицами, существующими в данной системе.[7]

### Экспериментальная часть

Для приготовления эмульсий использовались парафины  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{48}$ , приобретенные в компании ACROS ORGANICS, с паспортной чистотой не хуже 99% и медицинскую

дистиллированную воду для инъекций. При помощи нагрева смеси парафин-вода до температур выше температур плавления используемого парафина, и обработки образца с помощью ультразвукового диспергирования, нами были приготовлены образцы эмульсий с весовой концентрацией парафина в воде 0,01%. Также была приготовлена смесь двух эмульсий индивидуальных парафинов. Смешивание производилось одинаковых объемов эмульсий с одинаковой интенсивностью рассеяния света под углом 90 градусов. Помимо эмульсий индивидуальных парафинов, была приготовлена эмульсия смеси двух используемых парафинов с весовой концентрацией парафинов в смеси один к одному (50 % вес.). Для приготовления этой эмульсии одинаковое по массе количество двух парафинов нагрели выше температур плавления обоих парафинов, интенсивно перемешали и охладили до комнатной температуры. Данную смесь парафинов затем использовали для приготовления эмульсии по методике, описанной выше.

Измерение навесок производилось на аналитических весах Sartorius BP 301S (цена деления 0,1 мг). Ультразвуковое диспергирование проводилось в течении 30 секунд на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц и мощностью 75 Вт. Эмульсии были приготовлены без добавления ПАВ. Измерения методом динамического рассеяния света показали, что характерный гидродинамический радиус частиц в полученных эмульсиях около 100 нм. Измерения методом динамического и статического рассеяния света было выполнено на оборудовании Photocor Compact (Россия) и Photocor Complex (Россия) [8]. Измерения проводились под углом 90 градусов. Для измерений методом динамического рассеяния света образцы разбавлялись дистиллированной водой в 10 раз. Полученные образцы, как в состоянии эмульсии, так и в состоянии суспензии не коалесцировали.

Метод динамического рассеяния света (*Dynamic Light Scattering - DLS*) – это метод предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных частиц в жидкости в диапазоне размеров от 0,5 нм до нескольких микрометров. Данный метод хорошо себя зарекомендовал и широко используется для определения размеров наночастиц различной природы, например, зольей металлов в золь-гель технологии [9]. Используя метод динамического и статического рассеяния света, были проведены исследования приготовленных образцов эмульсий в широком интервале температур. Фазовые переходы жидкость-твердое тело (плавление и кристаллизация) и фазовые переходы ротаторных фаз парафинов в приготовленных образцах сопровождаются яркими особенностями на измеряемых температурных зависимостях интенсивности рассеянного света.

#### Результаты и их обсуждение

Для приготовленных эмульсий и их смесей были измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света. На рис. 1а и 1б приведены результаты измерений температурных

зависимостей интенсивности рассеянного света для исследованных эмульсий индивидуальных парафинов при нагревании и охлаждении.

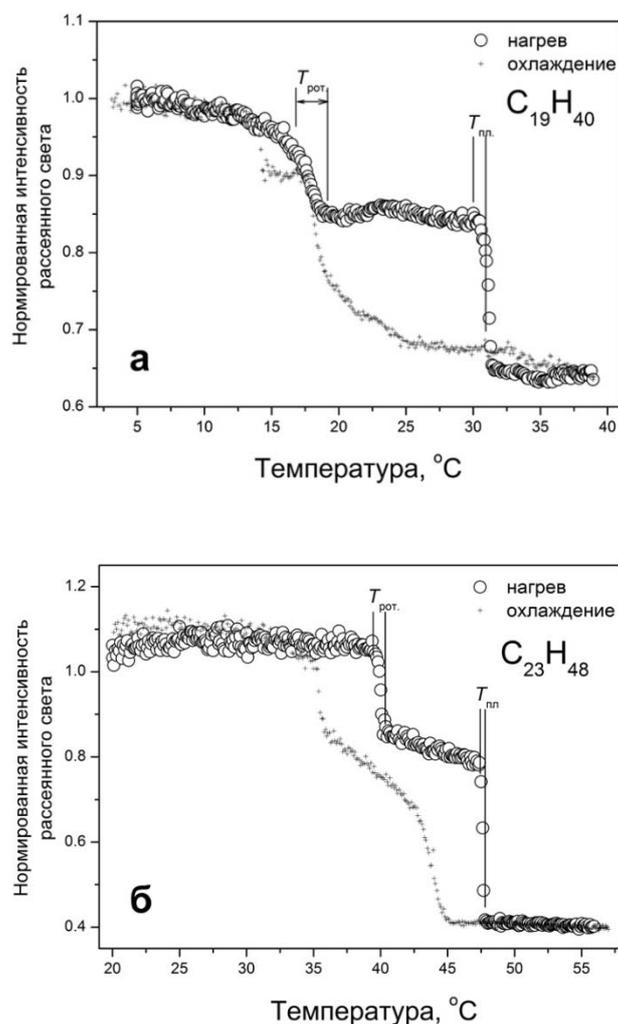
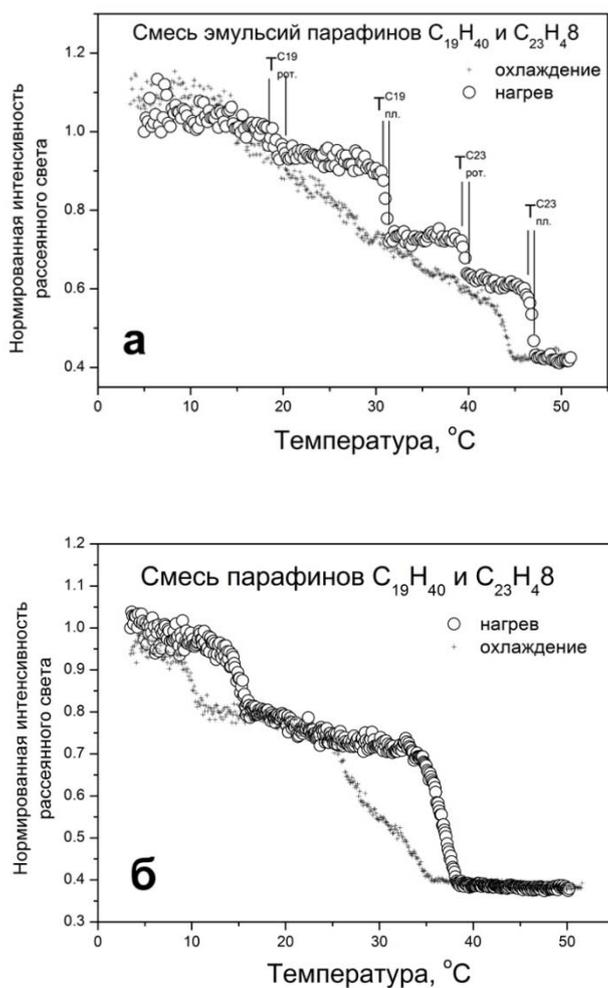


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света при нагреве и охлаждении эмульсий индивидуальных парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{48}$

Из рис. 1 видно, что в процессе нагрева при переходе парафина в эмульсии из твердой фазы в жидкую, наблюдается скачкообразное уменьшение интенсивности рассеяния ( $T_{пл}$ ), что связано с уменьшением разности показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы. Например, для парафина  $C_{19}H_{40}$  показатель преломления при 20 °С (твердая фаза) равен 1,4409, а при 40 °С, когда этот парафин жидкий, показатель преломления равен 1,43095. На рис. 1а и 1б. также присутствует скачек интенсивности рассеянного света при нагреве ( $T_{рот}$ ), связанный с переходом парафина из кристаллического состояния в ротационно-кристаллическую фазу [10, 11], при температуре ниже температуры плавления данного парафина. Аналогично, метод динамического рассеяния света может быть использован для определения фазовых переходов в везикулах [12].

На рис. 2а и 2б приведены результаты измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света для смеси

эмульсий парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{48}$  (рис. 2б) и для эмульсии, приготовленной из смеси парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{48}$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности рассеянного света при нагреве и охлаждении смеси двух эмульсий индивидуальных парафинов  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{23}H_{48}$  (рис. 2а) и эмульсии приготовленной из смеси этих парафинов (рис. 2б)

На рис. 2а достаточно четко воспроизвелись особенности в интенсивности рассеянного света, связанные с фазовыми переходами двух эмульсий из которых приготовлен образец. На рис. 2б температурная зависимость нагрева и охлаждения аналогична индивидуальным парафинам – с двумя скачками интенсивности, как при нагреве, так и при охлаждении. Нужно отметить, что температура кристаллизации смеси двух парафинов (рис. 2 б) оказалась ниже температур кристаллизаций обоих парафинов. Данный результат требует дополнительной проверки.

Авторами предложена новая методика определения температур фазовых переходов парафинов. Полученные результаты совпадают с экспериментальными данными других авторов [13]. В работе показано, что методом динамического и

статического рассеяния света можно не только измерить размер парафиновых эмульсий, но и определить интервал температур плавления парафинов в эмульсии. Предложенная методика позволяет проводить исследования влияния различных факторов на температуры фазовых переходов парафинов, таких, как примеси к парафинам, размер эмульсии, давление, примеси в дисперсионную среду и др.

#### Список литературы

1. Marino H. Phase Inversion Temperature Emulsification: From Batch to Continuous Process: PhD Thesis. Univ. of Bath. 2010.
2. King A.G., Keswani S.T. Colloid Mills: Theory and Experiment // J. American Ceramic Society. 1994. 77(3). Pp. 769-777.
3. Solans C. et al. Nano-emulsions // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2005. V.10. Pp. 102-110.
4. Fernandez P. et al. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 251. Pp. 53-58.
5. Shinoda K., Saito H. The stability of o/w type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 30(2). Pp. 258-263.
6. Сайт производителя PCM-материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pcmproducts.net/> (дата обращения: 20.05.2017).
7. <http://betony.ru/dobavki/flokuliruyuschie-dobavki.php> (дата обращения: 20.05.2017).
8. Сайт российской компании, производителя приборов динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.photocor.ru/zeta-potential-analyzer> (дата обращения: 20.05.2017).
9. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов: методы исследования, результаты, поведение в природе // СПб.: Нева. 2002.
10. Sirota E. B., King H. E., Singer D. M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // J. Chem. Phys. 1993. 98(7). Pp. 5809–5824.
11. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Y., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid chemical properties of binary sols as precursors for YAG optical ceramics // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 17571–17580.
12. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. 2012. т. 142. С. 1258.
13. База данных физико-химических свойств веществ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chemspider.com/> (дата обращения: 20.05.2017).

УДК 547.7

Хатунцева Е.А., Сухоруков А.Ю.

## СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ НИТРОЗОАЛКЕНОВ

**Хатунцева Елизавета Андреевна**, студентка 1 курса магистратуры факультета естественных наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: Elizaveta.khat@yandex.ru

**Сухоруков Алексей Юрьевич**, к.х.н., заместитель заведующего лаборатории функциональных органических соединений, ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия  
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

В статье приводится способ синтеза изоксазолинов по реакции [4+1] циклоприсоединения кетостабилизированного сульфониевого ильда 1-диметилсульфанил-1-фенилэтанона к нитрозоалкенам, генерируемых *in situ* из бис(силокси)енаминов.

**Ключевые слова:** изоксазолины, нитрозоалкены, бис(силокси)енамины, сульфониевые ильды

## SYNTHESIS OF SUBSTITUTED ISOXAZOLINES BASED ON NITROSOALKENES

Khatuntseva E.A., Suhorukov A.Yu.

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Science, Moscow, Russia.

A method for the synthesis of isoxazolines by the [4 + 1] cycloaddition of a ketostabilized sulphonium ylide of 1-dimethylsulfanyl-1-phenylethanone to nitroso alkenes generated in situ from bis(siloxy)enamine is described.

**Keywords:** isoxazolines, nitroso alkenes, bis(siloxy)enamines, sulfonium ylides

## Введение

Изоксазолины **1** являются важными промежуточными продуктами для органического синтеза, в том числе и для синтеза природных и биологически активных соединений. Соединения на основе изоксазолинов могут обладать антибактериальной, фунгицидной и противоопухолевой активностью. Кроме того, раскрытие изоксазолинового цикла часто применяется в синтезе сложных биологически активных соединений. Изоксазолины являются удобными предшественниками для гидроксикетонов **2**, аминокспиртов **3**, diketонов **4**, и др. (схема 1) [1-5].

На сегодняшний день основным методом синтеза изоксазолинов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения N-оксидов различных нитрилов [1]. N-оксиды **7** чаще всего генерируются *in situ* из хлороксимов **6** под действием основания или непосредственно из соответствующих оксимов **5** в присутствии

окислителей [6-10]. При этом сами N-оксиды **7** склонны к димеризации с образованием фуросанов **9** (схема 2) и в случае слабых диполярофилов выход целевого изоксазолина **8** заметно снижается.

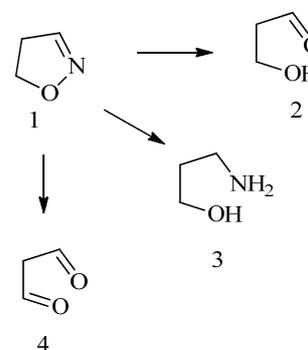


Схема 1

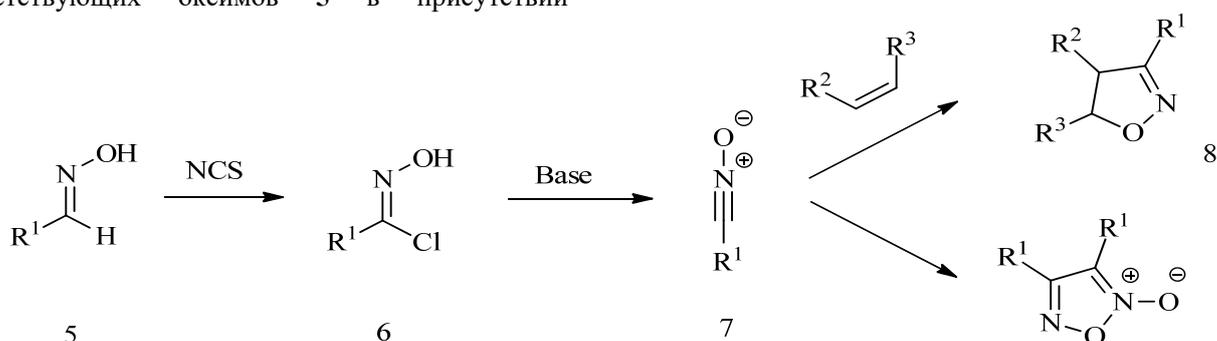


Схема 2

В настоящей работе предложен другой метод синтеза изоксазолинов **8** по реакции [4+1] циклоприсоединения илидов **11** к нитрозоалкенам **10** (схема 3).

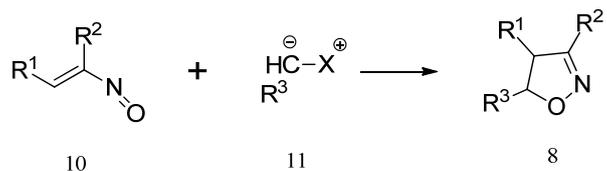


Схема 3

### Обсуждение результатов

Нитрозоалкены, в основном, нестабильные соединения, обладающие высокой реакционной способностью, в связи с этим, встает вопрос о доступном способе их генерации в растворе. В результате предыдущих исследований было выявлено, что наиболее удобными предшественниками нитрозоалкенов являются бис(силокси)енамины [11,12].

N, N – бис(триалкилсилокси)енамины **14** – продукты двойного силилирования алифатических нитросоединений **12**, имеющих α-водородный атом. Синтез проводят под действием TMSBr или TMSOTf, в присутствии триэтиламина (схема 4) [13,14].

Илиды серы – одни из наиболее изученных илидов в органической химии, чаще всего

используют сульфониевые или сульфоксониевые илиды, некоторые из них являются достаточно устойчивыми соединениями, которые можно выделить в виде кристаллов [15]. В качестве исходного илида был выбран илид 1-диметилсульфанил-1-фенилэтанона **17**, т. к. диметилсульфид является хорошей уходящей группой, синтез осуществляется из доступных реагентов, а кетогруппа обеспечивает дополнительную стабилизацию бетаиновой структуры.

Получают данный илид из бромацетофенона **15** солевым методом. Первой стадией является взаимодействие с диметилсульфидом с образованием соответствующей соли **16**, и далее, под действием основания, образуется непосредственно сульфониевый илид **17** (схема 5) [16].

### Обсуждение результатов

Исследование реакции получения изоксазолинов проводили с использованием модельной BSENA **18** (2-[N,N-бис(триметилсилокси)]аминопропен) по схеме 6. После варьирования условий реакции, таких как растворитель (MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, THF), температура (от комнатной до 50 °С), время (2-48 ч.) и соотношение реагентов, было выявлено, что оптимальным является проведение реакции при температуре 50 °С в течение двух часов в ацетонитриле при отношении BSENA к илиду 1:1,2.

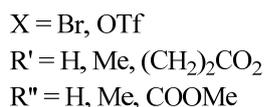
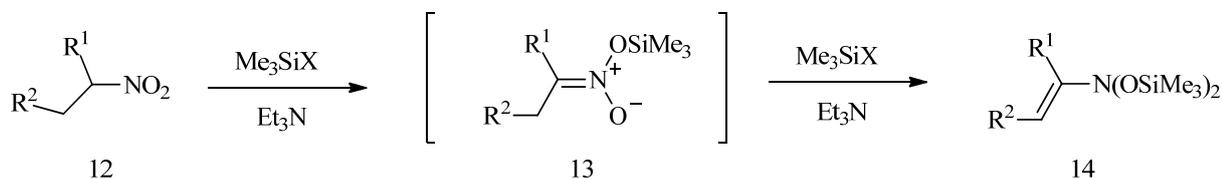


Схема 4

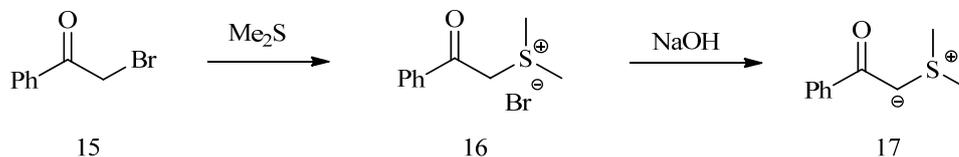


Схема 5

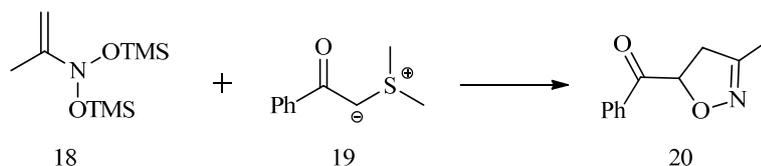


Схема 6

Выход при оптимизации определяли с использованием стандарта 1,1,2-трихлорэтилена методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Структура конечного изоксазолина подтверждена с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров, а также методом высокочастотной масс-спектрометрии. Характеристичными сигналами являются сигналы протона в пятом положении гетероцикла 5.7 (dd, 1H, J3=11.7, CH) и CH<sub>2</sub>-группы в четвертом положении 3.14 (dd, 1H, J3=11, CH<sub>2</sub>), 3.61 (dd, 1H, J3=11, CH<sub>2</sub>), так как в исходных соединениях этот сигнал отсутствует, а высокая константа спин-спинового взаимодействия и положение сигнала говорит об образовании гетероцикла.

Таким образом, представлена принципиальная возможность синтеза замещенных изоксазолинов из нитрозоалкенов и сульфониевых илидов по реакции [4+1] циклоприсоединения. Дальнейшее изучение данной реакции предполагается проводить с применением ряда других доступных BSENA и различных илидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 17-03-01079\_a и 17-33-80172\_мол\_эв).*

#### Список литературы

1. Sukhorukov A. Y., Ioffe S. L. Chemistry of six-membered cyclic oxime ethers. application in the synthesis of bioactive compounds //Chemical reviews. – 2011. – Т. 111. – №. 8. – С. 5004-5041.
2. Jager, F.; Collinas, P. A. Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products; John Wiley & Sons: New York, 2002; p 361.
3. Han X. et al. Catalytic Asymmetric Synthesis of Isoxazolines from Silyl Nitronates //Organic letters. – 2015. – Т. 17. – №. 13. – С. 3194-3197.
4. Zhang P. et al. Synthesis and biological activities of novel isoxazoline-linked pseudodisaccharide derivatives //Carbohydrate research. – 2012. – Т. 351. – С. 7-16.
6. Sharma V., Sharma K. V. Synthesis and biological activity of some 3, 5-diarylisoaxazoline derivatives: reaction of substituted chalcones with hydroxylamine hydrochloride //Journal of Chemistry. – 2010. – Т. 7. – №. 1. – С. 203-209.
7. Bialecki J.B., Ruzucka J., Attygalle A. B. Synthesis of [2,3,4,5,6- $^2\text{H}_5$ ]phenyl glucosinolate // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals – 2007 – vol.50 – p. 711-715
8. Bhat A. R., Athar F., A. Azam A. New derivatives of 3,5-substituted-1,4,2-dioxazoles: Synthesis and activity against Entamoeba histolytica // European Journal of Medicinal Chemistry – 2009 – vol. 44 – p. 926-936
9. Lam, Patrick Y. S., Jessica J., Charles G. Catalyst-Free Synthesis of Highly Biologically Active 5-Arylidene Rhodanine and 2, 4-Thiazolidinedione Derivatives Using Aldonitrones in Polyethylene Glycol // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters – 2003 - vol. 13 - n. 10 - p. 1795 – 1799
10. Jie J., Peng T., Hai-Liang L. Microfluidics assisted synthesis and bioevaluation of sinomenine derivatives as antiinflammatory agents // European Journal of Medicinal Chemistry – 2013 - vol. 62 - p. 280 – 288
11. Ioffe S. L. Conjugated nitrosoalkenes //Russian chemical reviews. – 1998. – Т. 67. – №. 6. – С. 467-484.
12. Dilman A. D. et al. Chemistry of N, N-Bis (silyloxy) enamines; 1: Novel Convenient Method for the Synthesis of  $\beta$ -Nitro Oximes by C, C-Cross-coupling of Terminal N, N-Bis (silyloxy) enamines with Nitronate Anions //Synthesis. – 1999. – Т. 1999. – №. 10. – С. 1767-1775.
13. Dilman A. D. et al. Novel Convenient Method for the Synthesis of N, N-Bis (trimethylsilyloxy) enamines //Synthesis. – 1998. – Т. 1998. – №. 02. – С. 181-185.
14. Dilman A. D. et al. Chemistry of N, N-Bis (silyloxy) enamines; 1: Novel Convenient Method for the Synthesis of  $\beta$ -Nitro Oximes by C, C-Cross-coupling of Terminal N, N-Bis (silyloxy) enamines with Nitronate Anions //Synthesis. – 1999. – Т. 1999. – №. 10. – С. 1767-1775.
15. Джонсон А., Калявина В. А. Химия илидов: Пер. с англ. – Мир, 1969.
16. Tewari R. S., Awasthi A. K. Metal-ylide complexes: Mercury (II), cadmium (II), cobalt (II), and nickel (II) complexes of ambidentate sulfonium ylides //Journal of organometallic chemistry. – 1984. – Т. 271. – №. 1-3. – С. 403-407.

УДК 543.422.8:541.135+669.28

Шакуров Р.И., Кузнецов В.В.\* , Филатова Е.А., Кузнецов В.В.\*\*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПУТЕМ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СООСАЖДЕНИЯ В СПЛАВ С КОБАЛЬТОМ

Шакуров Руслан Ильдарович, аспирант кафедры общей и неорганической химии, e-mail: [ryslan-92@bk.ru](mailto:ryslan-92@bk.ru);

\* Кузнецов Виталий Владимирович, д.х.н., профессор, преподаватель кафедры общей и неорганической химии;

Филатова Елена Алексеевна, к.х.н., доцент, преподаватель кафедры аналитической химии;

\*\* Кузнецов Владимир Витальевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, А-47, Миусская пл., 9, Россия

*Одним из приоритетов в современной аналитической химии является поиск новых, быстрых и эффективных методов определения молибдена в природных и сточных водах. В настоящей работе предпринята попытка разработки такой методики. В результате были достигнуты значения пределов обнаружения сопоставимые с наиболее актуальными на данный момент методами анализа молибдена. Предложены способы дальнейшего повышения точности методики.*

**Ключевые слова:** электрохимическое концентрирование, рентгенофлуоресцентный анализ, молибден

## DETERMINATION OF MOLYBDENUM BY X-RAY-FLUORESCENT METHOD WITH PRELIMINARY CONCENTRATION BY ITS ELECTROCHEMICAL SOLUTION IN ALLOY WITH COBALT

Shakurov R.I., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Kuznetsov V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*One of the priorities in modern analytical chemistry is the search for new, fast and effective methods for the determination of molybdenum in natural and waste waters. In this work, an attempt to develop such a technique is made. As a result, the detection limit values were comparable with the most current methods of molybdenum analysis. Methods for further improving the accuracy of the technique are proposed.*

**Keywords:** electrochemical concentration, X-ray fluorescence analysis, molybdenum.

Разработка быстрых и эффективных методов определения молибдена в природных и сточных водах – одна из важных задач, стоящих перед современной аналитической химией. Существующие в настоящее время методики концентрирования и определения молибдена нельзя признать оптимальными. Известная фотометрическая методика определения молибдена [1] связана с трудоемкой жидкость-жидкостной экстракцией и осложнена нестабильностью окраски аналитической формы – тиоцианатного комплекса Mo(V). Определение молибдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией затруднено вследствие его высокой температуры плавления. Применение атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией, рекомендованное действующим в настоящее время ГОСТ Р51309–99, связано с необходимостью компенсации матричных эффектов [2]. Упоминания заслуживают методы электрохимического концентрирования электроактивных координационных соединений молибдена, этот способ позволяет перейти к определению микроколичеств Mo [3]. Таким образом, разработка эффективных методик,

позволяющих проводить концентрирование и определение молибдена, остается актуальной.

Известно, что электрохимическое восстановление соединений Mo(VI) в водных растворах в зависимости от кислотности среды протекает либо до растворимых комплексов Mo(V) и Mo(III), либо до оксида, соответствующего приближительной формуле MoO<sub>2</sub>. Упомянутые соединения с трудом поддаются концентрированию. В то же время восстановление соединений Mo(VI) до металлического молибдена может быть осуществлено путем их совместного осаждения с металлами группы железа. При этом реализуется механизм «индуцированного» осаждения, а полученные осадки содержат значительное количество металлического молибдена [4,5]. Однако использование процесса «индуцированного» осаждения для аналитических целей неизвестно.

В данной работе предпринята попытка электрохимического концентрирования Mo с помощью его совместного с кобальтом осаждения из аммонийно-цитратных растворов. Состав используемых растворов приведен в таб. 1.

Таблица 1. Состав растворов для электрохимического соосаждения молибдена с кобальтом

Компонент	Концентрация $c$ , моль дм <sup>-3</sup>
Молибдат натрия	$10^{-5} - 10^{-3}$
Сульфат кобальта	0,2
Цитрат натрия	0,28
Хлорид аммония	0,19

В процессе электроосаждения молибден оказывается сконцентрированным в виде сплава с кобальтом на поверхности твердого катода. Для экспрессного определения молибдена в твердой фазе без растворения сплава кобальт-молибден, полученного электролизом, можно рекомендовать рентгенофлуоресцентное окончание.

Растворы для осаждения сплава кобальт-молибден хорошо известны [4,5] и могут быть приготовлены по общепринятым методикам. В анализируемые растворы, содержавшие  $10^{-5} - 10^{-3}$  моль дм<sup>-3</sup> молибдена в виде молибдата натрия дополнительно вводили необходимые количества сульфата кобальта, цитрата натрия и хлорида аммония (таб. 1). Для приготовления растворов использовали реактивы марки х.ч. и дистиллированную воду. рН католита поддерживали равным 6,0, время осаждения сплавов кобальта с молибденом на поверхность медного катода – 10 минут. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,075 А см<sup>-2</sup>. Геометрическая площадь образцов составляла 1 см<sup>2</sup>. Катодное и анодное пространства электрохимической ячейки не разделялись. Осаждение проводили при комнатной температуре. В качестве анода использовали платинированный титан. Перед нанесением покрытия медные образцы обезжировали, а затем активировали в 10% растворе азотной кислоты в течение 1 минуты.

Массу полученного покрытия определяли гравиметрически, взвешивая медный образец до и после электролиза. При этом считали, что варьирование концентрации молибдата натрия в исследуемом интервале практически не влияет на выход по току сплава кобальт-молибден. Это предположение подтверждается данными гравиметрии. Средняя толщина нанесенного покрытия составила 8 мкм.

Определение состава полученного сплава проводили рентгенофлуоресцентным методом,

используя спектрометр X-MET 7500. Определение содержания молибдена проводили по его резонансной линии Mo  $K_{\alpha}$ .

На рентгенофлуоресцентных спектрах полученных образцов молибден начал фиксироваться с его концентрации в растворе  $5 \cdot 10^{-5}$  моль дм<sup>-3</sup>. Обнаружена очень хорошая линейная корреляция между интенсивностью сигнала, соответствующего линии  $K_{\alpha}$ -молибдена и его содержанием в анализируемом растворе. Присутствие в образце кобальта и меди не мешает определению молибдена ( $K_{\alpha}$ -Mo расположена в диапазоне энергий 17-18 кЭв;  $K_{\alpha}$ . Cu – 7-9 кЭв;  $K_{\alpha}$ . Co – 6-7 кЭв). Рентгенофлуоресцентный анализ позволяет проводить селективное определение молибдена, в то время как определение молибдена в присутствии железа и кобальта методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой затруднено из-за наложения спектральных линий этих элементов.

При использовании в качестве выходной характеристики площади под спектральной кривой получается наиболее хорошая линейная корреляция ( $r = 0.998$ ). Наклон корреляционной зависимости (коэффициент инструментальной чувствительности)  $b$  составляет  $10^7$ , аппроксимированная прямая проходит через начало координат (рис.1). Уравнение градуировочной зависимости приведено на рис. 1.

Определенное при помощи формулы Кайзера:

$$c_{\min} = 3\sigma/b,$$

( $\sigma$  – уровень фонового сигнала (шума),  $b$  – коэффициент инструментальной чувствительности)

значение предела обнаружения составило  $2 \cdot 10^{-5}$  моль Мо дм<sup>-3</sup>. Эта величина, в принципе, сопоставима с данными атомно-абсорбционного метода анализа, рекомендованного в настоящее время для определения молибдена в питьевой воде [2]. Однако для практики необходимы дальнейшие повышение чувствительности и снижение предела обнаружения молибдена. В принципе, повышение чувствительности может быть достигнуто путем увеличения длительности электролиза (до 30 мин.). При этом могут быть осаждены более толстые слои, в которых количество атомов молибдена будет больше. Рентгенофлуоресцентный метод дает информацию о химическом составе слоя толщиной приблизительно 20 мкм, поэтому «запас» для снижения предела обнаружения предлагаемого метода, в принципе, есть.

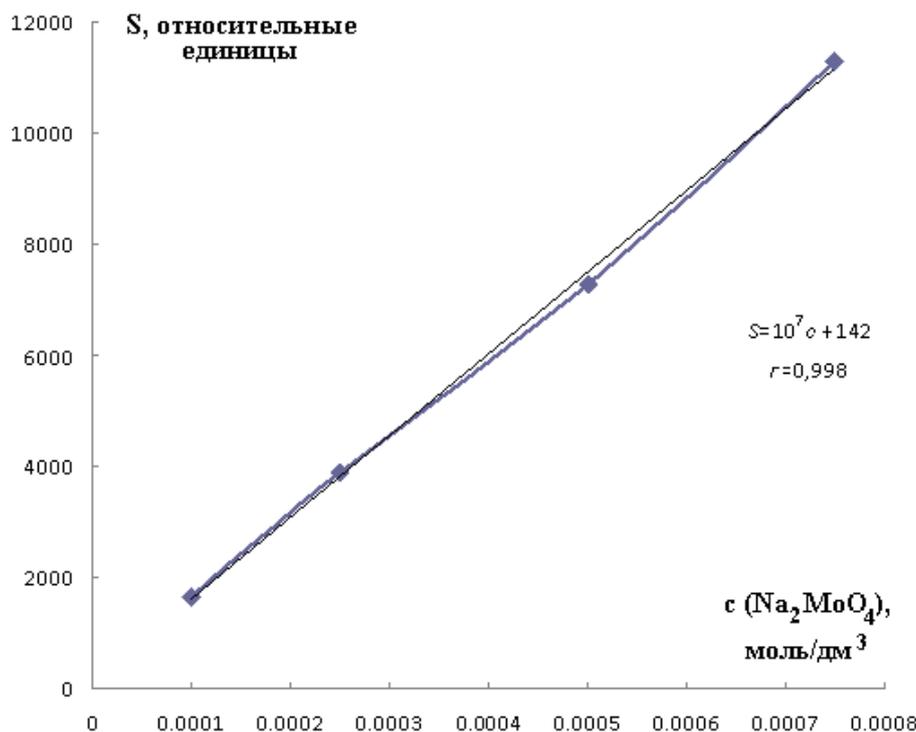


Рис. 1. Зависимость отклика линии  $K\alpha$ -молибдена на рентгенофлуоресцентном спектре электрохимически полученного сплава Co-Mo и концентрацией молибдата натрия в растворе

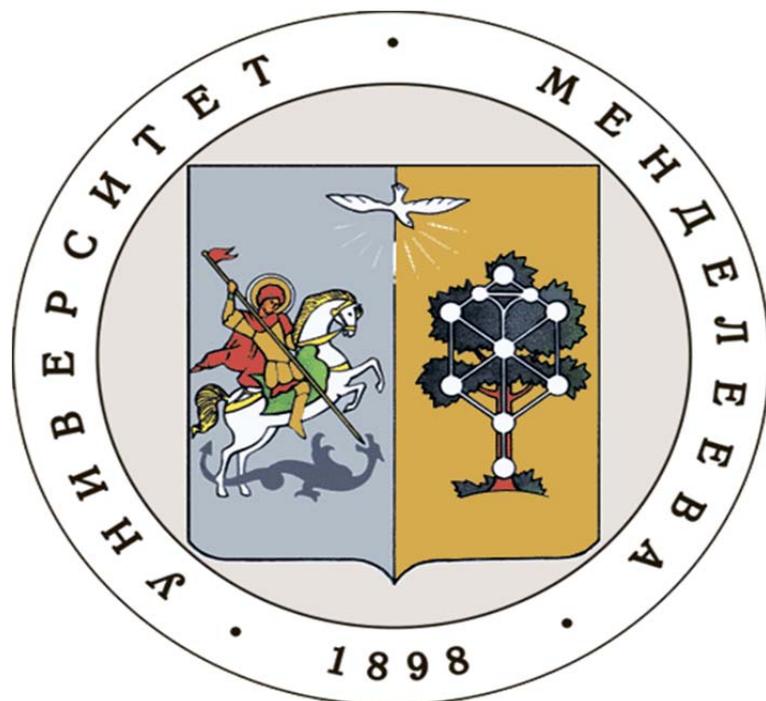
В ходе определения происходит некоторое обогащение осадка молибденом по сравнению с раствором. Отношение молярных концентраций молибдена и кобальта в осадке в 1,3–1,5 раза больше по сравнению с раствором, применяемым для осаждения. Однако эту величину можно повысить путем интенсификации процесса осаждения молибдена. Ввиду низкой концентрации соединений Mo(VI) в растворе при осаждении молибдена возникают диффузионные ограничения, поэтому для повышения парциальной плотности тока его осаждения целесообразна интенсификация гидродинамического режима электролиза.

В принципе, электрохимическое концентрирование молибдена путем его совместного осаждения в сплав с кобальтом оправдало себя. Однако необходимо проведение дополнительных исследований для снижения предела обнаружения молибдена.

#### Список литературы

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена – Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1962. – С.132-135.
2. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии. – Госстандарт России, переиздание, 2006.
3. Constant M., G. van den Berg Direct determination of Molybdenum in seawater by adsorption voltammetry// Anal.Chem. 1985. Vol 3. №58. – P. 1532-1536.
4. Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим способом и его свойства: дисс...канд. химич. наук. – Москва, 2010 – С. 80-83.
5. Кузнецов В.В., Пшеничкина Т.В. Кинетика катодных реакций при осаждении сплава кобальт-молибден// Электрохимия. 2010. Т 46. №4. – С. 423-432.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

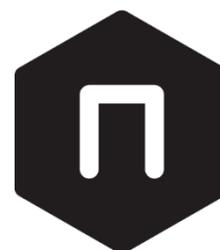
**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXI**

**№ 4 (185) 2017**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9