

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 7

Москва
2018

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 XXXII,
У78 № 7 (203). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 93 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2018

Содержание

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ (ОРГАНИЧЕСКАЯ, ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ, КОЛЛОИДНАЯ И ДР.)

Наумович Я.А., Сухоруков А.Ю., Иоффе С.Л.

**ОКСИМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ ОН-КИСЛОТ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К
СИНТЕЗУ α -ОКСИОКСИМОВ 6**

Кривицкая А.В., Хренова М.Г., Цирельсон В.Г.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ С АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ
МЕТАЛЛО- β -ЛАКТАМАЗЫ 9**

Зубенко А.Д., Карноухова В.А., Федорова О.А.

**НОВЫЕ АМИДНЫЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ И
СВОЙСТВА 12**

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

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ НА ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ ПАРАФИНА $C_{25}H_{52}$ ПРЕДСТАВЛЕННОГО В ВИДЕ
НАНОЭМУЛЬСИИ 15**

Ушаков П.Ю., Голованов И.С., Сухоруков А.Ю.

**КОМПЛЕКС МАРГАНЦА(IV) С 4,6,10-ТРИГИДРОКСИ-1,4,6,10-
ТЕТРААЗААДАМАНТАНОМ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ..... 18**

Казимир А.Р., Егорова А.Н.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В КОНФОРМЕРАХ С5
ДИАМИДА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ: КИНЕТИЧЕСКИЙ И ОБМЕННЫЙ
ВКЛАДЫ 21**

Серегина Т.С., Иванова В.Р., Харитонов В.Г., Деревнин И.А., Зайцев В.В., Дятлов В.А.

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ТКАНИ,
СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГЛИКОЗИДНЫЕ АНТИБИОТИКИ..... 24**

Попов М.М., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С., Тележкина А.В.

**ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОГРУЖНЫХ
МОДУЛЕЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ 27**

Крушева М.А., Соловьев С.Н.

**ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ТОЛУОЛЕ, О-КСИЛОЛЕ И
О-ДИХЛОРБЕНЗОЛЕ ПРИ 288.15 К..... 30**

Волков М.А., Кузнецов В.В., Герман К.Э., Жирухин Д.А.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ..... 33

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ 35

Тележкина А.В., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С., Кузнецов В.В., Капустин Е.С.

НОВЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ 38

Коротенко В.Н., Егорова А.Н.

ОСОБЕННОСТИ АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЕРИНЕ В ТЕРМИНАХ КОМПОНЕНТ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ..... 41

Тележкина А.В., Кругликов С.С., Душик В.В., Рыбкина Т.В., Кузнецов В.В.

О ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W 44

Крушева М.А., Соловьев С.Н.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ТОЛУОЛЕ, О-КСИЛОЛЕ И О-ДИХЛОРБЕНЗОЛЕ ПРИ 308.15 К 47

Колесников А.В., Ачкасов М.Г., Гайдукова А.М.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 50

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

ОСОБЕННОСТИ КАЛИБРОВКИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ..... 53

Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5 H_2O$ 56

Ахапкина Т.Е., Соловьев С.Н.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ NaI В СМЕСЯХ ИЗОПРОПАНОЛ-ВОДА НА ОСНОВЕ ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ..... 59

Тележкина А.В., Кузнецов В.В. Душик В.В., Жуликов В.В.

О НАВОДРОЖИВАНИИ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W..... 62

Доронин Я.И., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ КАДМИЯ И БАРИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ..... 65

Михеева Е.Н., Базлова И.В., Жилина Н.Н.

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ 68

Тарасенкова А.Э., Кизим Н.Ф.

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ТРИ-Н-БУТИЛФОСФАТОМ 71

Щепкина М.М., Клёнова А. О., Белова И.А., Макулова В.С., Курьяков В.Н.

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ И ЭРБИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ 74**

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Щербаков В.В.

**ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-
МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ 77**

Полякова А.С., Панченко П.А., Фёдоров Ю.В., Фёдорова О.А.

**СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО
ДИТИАКРАУНСОДЕРЖАЩЕГО 4-МЕТОКСИ-1,8-НАФТАЛИМИДА 80**

Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Соколова А.Н.

**ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ..... 83**

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В.

**ВЛИЯНИЕ СВЧ И УВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА
КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 86**

Донина М.В., Буйнова Е.В., Мотузенко Н.Д., Яровая О.В.

**РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ НА МЕМБРАНАХ С НАНЕСЁННЫМ КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНЫМ СЛОЕМ ДИОКСИДА МАРГАНЦА..... 89**

УДК: 547-326

Наумович Я.А., Сухоруков А.Ю., Иоффе С.Л.

ОКСИМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ ОН-КИСЛОТ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ α -ОКСИОКСИМОВ

Наумович Яна Анатольевна, аспирантка, инженер-исследователь лаборатории Функциональных органических соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия, e-mail:

yanauumovich@yandex.ru

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

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

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Иоффе Сема Лейбович, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Функциональных органических соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Предложен новый подход к синтезу труднодоступных α -оксиоксимов. Этот метод основан на ранее неизвестной реакции присоединения НО-кислот к N,N-бис(окси)енаминам. Показано, что во взаимодействии с N,N-бис(окси)енаминами могут успешно вступать различные карбоновые и гидроксамовые кислоты, а также моно- и бисфенолы. Целевые продукты были получены с хорошими выходами (52-98%). Полученные α -оксиоксимы могут быть восстановлены до фармакологически ценных производных 1,2-аминоспиртов и 1,2-гидроксиламиноспиртов.

Ключевые слова: оксиминоалкилирование, α -оксиоксимы, карбоновые кислоты, бис(окси)енамины, нуклеофильное присоединение.

OXYMINOALKYLATION OF OH-ACIDS AS A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF α -OXYOXIMES

Naumovich Ya.A., Sukhorukov A.Yu, Ioffe S.L.

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

A new approach to the synthesis of α -oxyoximes is proposed. This method is based on the previously unknown reaction of addition of HO-acids to N, N-bis (oxy) enamines. Various carboxylic and hydroxamic acids, as well as mono- and bisphenols, have been successfully involved in interaction with enamines. The target products were obtained in good yields (52-98%). The resulting α -hydroxy oximes can be reduced to derivatives of 1,2-aminoalcohols and 1,2-hydroxylamine alcohols.

Keywords: oximinoalkylation, α -oxyoximes, carboxylic acids, bis(oxy)enamines, nucleophilic addition.

Введение

α -Оксиоксимы широко используются в органическом синтезе, а также проявляют широкий спектр биологической активности [1], однако методы их получения плохо развиты. В работе предложен новый подход к их синтезу исходя из доступных нитронатов 1 циклической и ациклической структуры.

Обсуждение результатов

Предложенный подход заключается в трансформации нитронатов 1 в бис(окси)енамины 2 посредством силилирования с последующим присоединением к ним нуклеофилов при содействии кислот Льюиса [2] (Схема 1).

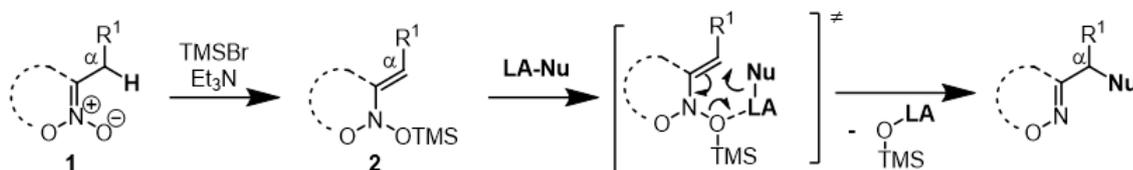


Схема 1. Стратегия синтеза α -функционализированных оксимов

В качестве нуклеофилов в работе были исследованы синтетически значимые О-нуклеофилы, в частности, карбоксилат-, фенолят- и алколят- анионы. При этом в качестве кислоты Льюиса выступает протон.

С целью оптимизации условий была проведена серия реакций модельного шестичленного циклического бис(окси)енамина с уксусной кислотой в различных растворителях (Схема 2). Оказалось, что в неполярных растворителях действительно удается получить целевой продукт

присоединения уксусной кислоты 3а. Лучший результат получен в толуоле (Таблица 1).

Реакция в толуоле была изучена более подробно для выяснения ее субстратной специфичности. Реакция является общей, протекает для ряда различных карбоновых кислот с шестичленными и пятичленными циклическими бис(окси)енаминами. Используя этот метод, была получена серия трудно доступных карбоксизамещенных N-О гетероциклов 3 с хорошими выходами (Схема 3).

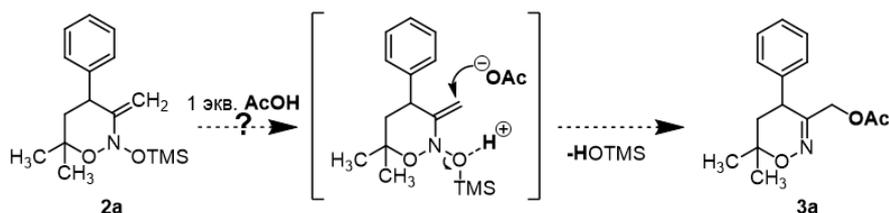


Схема 2. Синтез модельного α -оксиимина 3а

Таблица 1. Оптимизация условий реакции

Растворитель	ТГФ	CH ₃ CN	Толуол	Гексан	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	EtOAc	ДМФ	Ацетон	CCl ₄
Выход 3а	58	41	75	68	62	39	45	0	31	46

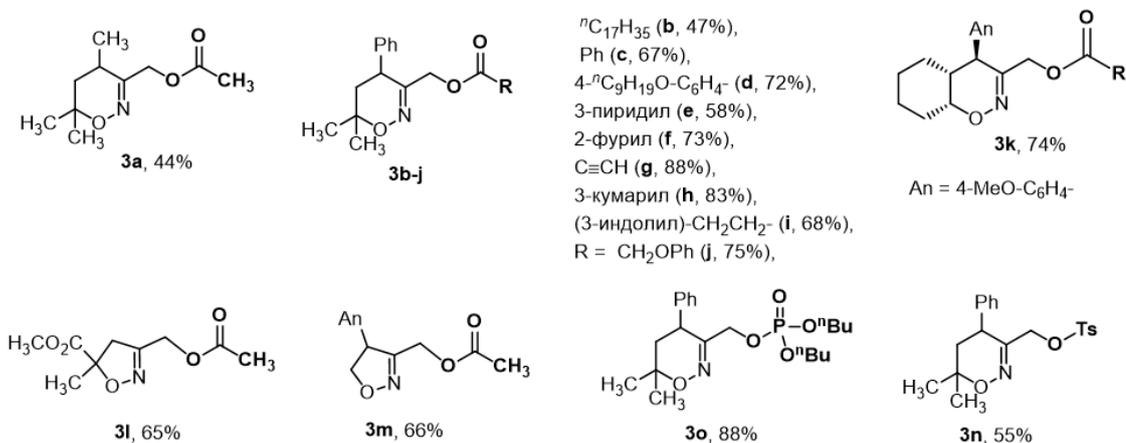
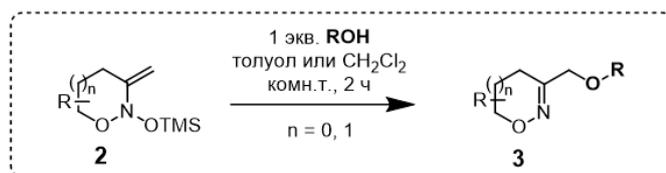


Схема 3. Реакция циклических бис(окси)енаминов с карбоновыми кислотами в толуоле

Данная процедура оказалась неприменимой для ациклических бис(окси)енаминов 2 ввиду низких выходов целевых продуктов и образования большого количества побочных продуктов перегруппировки исходных енаминов 2 (Схема 4).

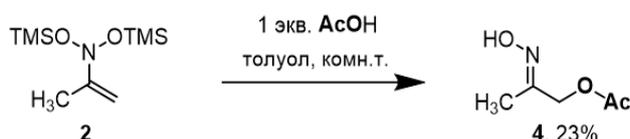


Схема 4. Реакция ациклических бис(окси)енаминов с карбоновыми кислотами в толуоле

Использование ДМФ в качестве растворителя позволило кардинально повысить выходы продуктов реакции ациклических бис(окси)енаминов 2 с карбоновыми кислотами. С помощью этого метода из различных карбоновых кислот, в том числе природных, были получены соответствующие оксиминоалкильные эфиры с хорошими выходами. Ди- и трикарбоновые кислоты подвергаются селективному исчерпывающему оксиминоалкилированию при использовании избытка енамина 2 (Схема 5).

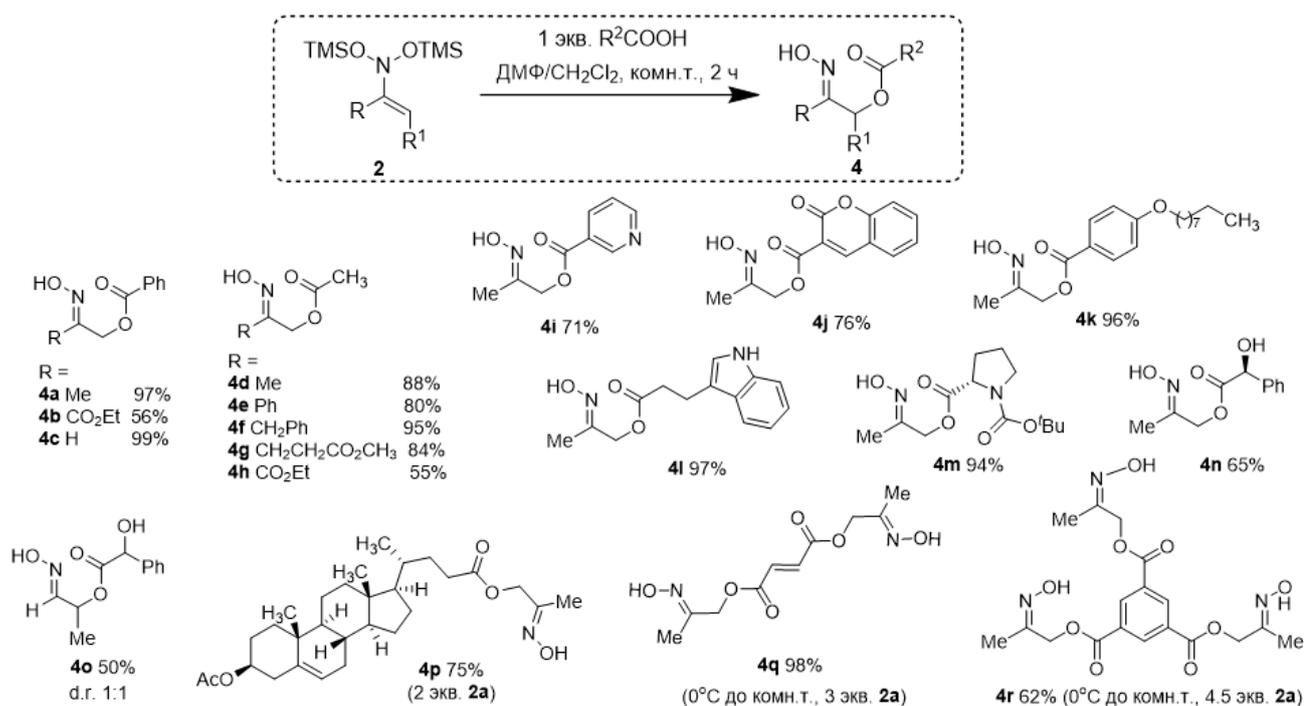


Схема 5. Реакция ациклических бис(окси)енаминов с карбоновыми кислотами в ДМФ

В реакцию с ациклическими бис(окси)енаминами **2** в ДМФ также успешно вступают не только карбоновые, но и другие ОН-кислоты, а именно N-гидроксифталимид, алкилфосфорные кислоты и даже фенолы, которые как известно являются слабыми ОН-кислотами. Посредством данной реакции были синтезированы модифицированные производные эстрогена, гидрохинона и известного лиганда BINOLA (Схема 6).

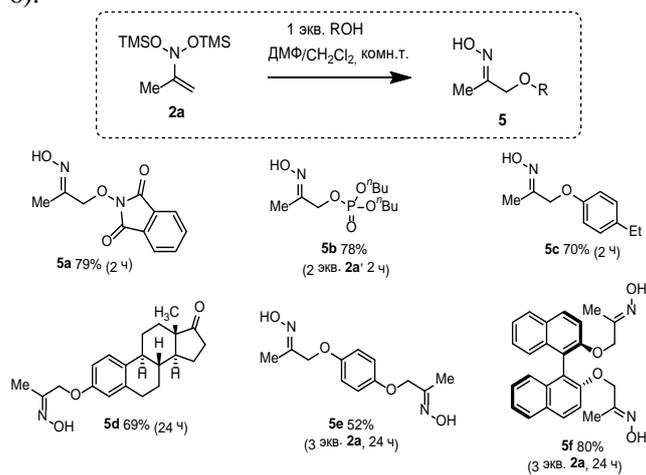


Схема 6. Реакция ациклических бис(окси)енаминов с другими ОН-кислотами в ДМФ

Заключение

Изучено взаимодействие бис(окси)енаминов с О-нуклеофилами. Показано, что использование О-нуклеофилов в форме соответствующих кислот предпочтительнее и удобнее, чем в форме солей с металлами. Разработан общий метод селективного оксиминоалкилирования различных ОН-кислот, в том числе моно- и бис-фенолов, карбоновых и гидроксамивых кислот, путем их взаимодействия с доступными *N,N*-бис(силокси)енаминами. С помощью этого метода осуществлен синтез труднодоступных 3-ацилоксиметил-замещенных 5,6-дигидро-4*H*-1,2-оксазинов и изоксазолинов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-13-01411).

Список литературы

- J. Rheinheimer, B. Nave, D. Kremzow, S. Redlich, C. Pilger, C. Rosenbaum, W. F. Grammenos // Patent 2009053250 A1, Apr. 30, 2009.
- Ya. A. Naumovich, Yu. V. Nelyubina, V. E. Buckland, Yu. A. Khoroshutina, D. A. Sen'ko, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, // Org. Biomol. Chem. — 2016. № 14. — P.3963-3974.

УДК 544.18

Кривицкая А.В., Хренова М.Г., Цирельсон В.Г.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ С АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ МЕТАЛЛО- β -ЛАКТАМАЗЫ**Кривицкая Александра Вячеславовна** студентка 4 курса факультета естественных наук
e-mail: al_krivickaya@mail.ru**Хренова Мария Григорьевна** д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия**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., 9

*В работе представлены результаты изучения реакции гидролиза антибиотиков цефалоспоринового ряда L1 металло- β -лактамазой из *Stenotrophomonas maltophilia* методами молекулярного моделирования, включая комбинированный метод квантовой механики/молекулярной механики и квантово-топологическую теорию атомных взаимодействий. Показано, что полная энергия системы - интегральный параметр - не позволяет надежно ранжировать родственные соединения по их каталитическим константам, в то время как выделение ключевых взаимодействий в активном центре фермента и использование дескрипторов электронной плотности для их количественного описания дает линейные зависимости.*

Ключевые слова: металло- β -лактамаза, гидролиз антибиотиков, антибиотики цефалоспоринового ряда, квантово-топологическая теория атомов в молекулах, КМ/ММ.

ELECTRON DENSITY PROPERTIES AND INTERACTIONS OF CEPHALOSPORIN ANTIBIOTICS WITH THE METALLO- β -LACTAMASE ACTIVE SITEKrivitskaya A.V.¹, Khrenova M.G.², Tsirelson V.G.¹¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia²The Federal Research Centre "Fundamentals of Biotechnology" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*This work presents the results of the study of cephalosporin antibiotics hydrolysis in the active site of L1 metallo- β -lactamase from *Stenotrophomonas maltophilia* by molecular modeling tools, including combined quantum mechanics/molecular mechanics approach and quantum theory of atoms in molecules. It is shown that the total energy of the system, that is its integral parameter, does not allow reliably ranking related compounds by their catalytic constants. Contrary, selection of key interactions in the active site of enzyme and use of electron density descriptors for their quantitative description gives linear dependences between microscopic (calculated) and macroscopic (experimental) properties.*

Keywords: metallo- β -lactamase, hydrolysis of antibiotics, cephalosporin antibiotics, QTAIM, QM/MM.

Один из механизмов резистентности бактерий связан с инактивацией β -лактамных антибиотиков в результате их гидролиза β -лактамазами. Ранее предложен механизм реакции гидролиза окрашенного цефалоспоринового субстрата нитроцефина L1 металло- β -лактамазой из *Stenotrophomonas maltophilia*, полученный комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) (Рис.1) [1]. Реакция состоит из трех элементарных стадий; последняя стадия, включающая перенос протона с каталитического остатка аспарагиновой кислоты на атом азота субстрата N_s, сопровождающийся разрывом координационной связи N_s...Zn²⁺, является лимитирующей. Именно эта стадия определяет каталитическую константу скорости стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен k_{cat} всей реакции в целом.

В данной работе мы провели анализ лимитирующей стадии реакции гидролиза антибиотиков цефалоспоринового ряда в активном центре L1 металло- β -лактамазы из *Stenotrophomonas maltophilia*. Были рассмотрены шесть соединений (Рис. 2, Таблица 1) с константами скоростей реакции гидролиза k_{cat} , различающимися в пределах одного порядка [2]. При переводе в энергетическую шкалу это соответствует разнице в энергиях менее 2 ккал/моль, что сопоставимо с фактической точностью современных расчетных методик теории функционала электронной плотности. Поэтому мы предлагаем и применяем здесь новые способы оценки наблюдаемых макроскопических параметров, в частности, k_{cat} , из полученных по результатам расчетов микроскопических параметров системы.

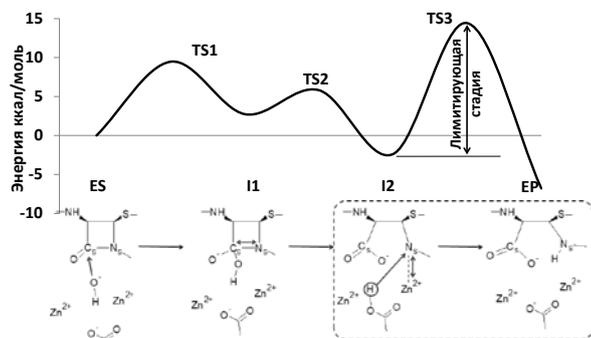


Рис. 1. Энергетический профиль и механизм реакции гидролиза нитроцефина металло- β -лактамазой [1]

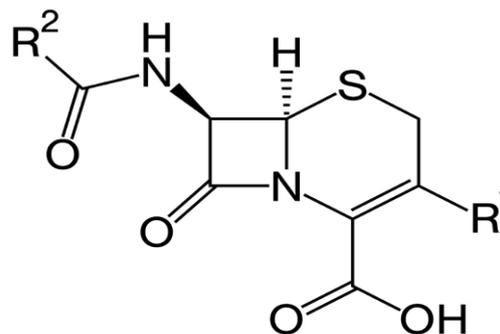


Рис. 2. Общая структура антибиотиков цефалоспоринового ряда

Таблица 1. Исследуемые антибиотики, их экспериментальные каталитические константы скорости реакции гидролиза и рассчитанные величины энергетических барьеров лимитирующей стадии реакции

Антибиотик	Цефсулодин	Цефепим	Нитроцефин	Цефалоридин	Цефалоспорин	Цефотаксим
k_{cat}, c^{-1}	7,5	15	20	28	62	66
$E, kcal/mol$	15.4	20.4	16.8	14.7	10.9	14.6

Модельные системы строились на основании уже имеющегося комплекса фермента металло- β -лактамазы с субстратом нитроцефином, окруженного сольватной оболочкой [1]. В ней проводились последовательные замены субстрата на выбранные антибиотики в структурах, близких к соответствующим переходным состояниям лимитирующей стадии, рассчитывалась гессиян энергии для исходной структуры и осуществлялся поиск седловой точки по мнимой колебательной моде, соответствующей координате реакции рассматриваемой стадии. Локализованные переходные состояния проверялись расчетом колебательных частот. Далее проводился спуск по поверхности потенциальной энергии в структуру предшествующего интермедиата для оценки энергетического барьера элементарной стадии. Расчеты проведены комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики. КМ часть системы описывалась методом Кона-Шэма в варианте PBE0-D3/6-31G** и включала субстрат, катионы цинка с координационными сферами, каталитический гидроксид анион, каталитическую аспарагиновую кислоту и аминокислотные остатки активного центра, образующие водородные связи (~150 атомов). ММ часть включала белковую макромолекулу и сольватную оболочку (~9000 атомов) и описывалась силовым полем AMBER.

По результатам расчётов оказалось, что вычисленные энергетические барьеры лимитирующей стадии (разницы энергий переходного состояния и предшествующего интермедиата) сильно различаются при переходе от одного антибиотика к другому и не находятся в монотонной зависимости от экспериментальной каталитической константы (Таблица 1). Это связано с тем, что как интегральная характеристика, полная энергия системы содержит заметные погрешности расчета квантово-механической и молекулярно-механической подсистем и перекрестных членов; суммарная ошибка может достигать несколько

ккал/моль. Более того, если при описании реакции в одной модельной системе погрешности могут компенсироваться, то при сравнении схожих систем они могут давать разнонаправленные вклады.

Поэтому нами применен альтернативный подход, основанный на детальном анализе электронной плотности в стационарных точках ППЭ в рамках квантово-топологической теории атомов в молекулах (QTAIM) [3,4] и поиске ключевых взаимодействий, отвечающих за наблюдаемые макроскопические параметры. В качестве таких параметров выбраны свойства критических точек связи (КТС) в электронной плотности, находящихся в реакционно-активной области в структуре переходного состояния (TS3, Рис. 1, 3) и предшествующего ему интермедиата (I2, Рис. 1). Поиск КТС проведен для всех модельных систем с шестью выбранными антибиотиками. В качестве дескрипторов связывания использованы электронная плотность, лапласиан электронной плотности, плотность электронной энергии. Также на основе эмпирических соотношений проведен расчёт порядка связи [5] и энергии водородной связи [6].

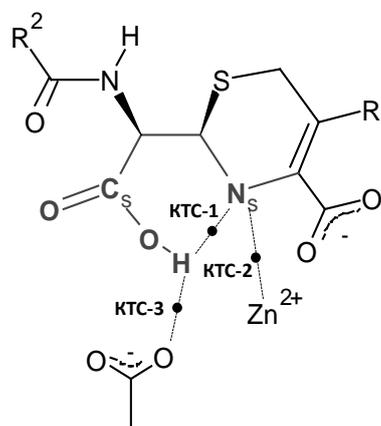


Рис. 3. Структура переходного состояния с КТС

Расчеты не обнаружили в структуре интермедиата I2 монотонных зависимостей дескрипторов связывания в КТС от каталитической константы k_{cat} . В структурах переходных состояний TS3 монотонные зависимости обнаружены только для КТС-1 (Рис. 4). Наши результаты приводят к выводу, что именно эти взаимодействия являются ключевыми для рассмотренных процессов. Установленный факт может быть использован для количественной оценки макроскопического параметра k_{cat} новых соединений цефалоспоринового ряда.

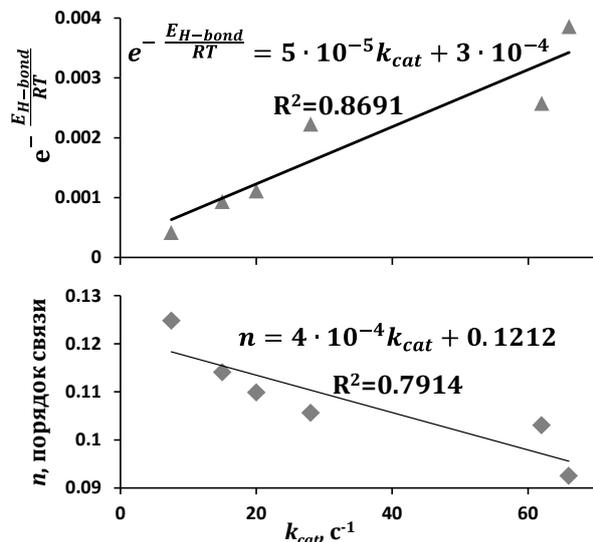


Рис. 4. Зависимости дескрипторов связывания и каталитических констант для КТС-1 (энергия водородной связи E_{H-bond} – сверху; порядок связи – снизу)

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-74-10056).

Список литературы

1. Khrenova M.G., Nemukhin A.V. Modeling the transient kinetics of the L1 metallo- β -lactamase // J. Phys. Chem. — 2018. — Vol. 122, no. 4. — P. 1378-1386.
2. Crowder M.W., Walsh T.R., Banovic L. Overexpression, purification, and characterization of the cloned metallo- β -lactamase L1 from *Stenotrophomonas maltophilia* // J. Antimicrob. Chemother. — 1998. Vol 42, no. 4. — P. 921-926.
3. Цирельсон В. Г. Квантовая химия, молекулы, молекулярные системы и твердые тела.: учебное пособие для вузов — 3-е изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — С. 495.
4. Bader R. Atoms in molecules: a quantum theory — USA: Oxford University Press, 1994. — P. 458.
5. Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // J. Comput. Chem. — 2012. — Vol. 33, no. 29. — P. 2303-2309.
6. Bartashevich E.V., Nikulov D.K., Vener M.V., Tsirelson V.G. QTAIMC study of the X-H/H...O bond order indices (X = O, N, C) in molecular systems // Comput. Theor. Chem. — 2011. — Vol. 973, no. 1-3. — P. 33-39.

УДК 547.898

Зубенко А.Д., Карноухова В.А, Федорова О.А.

НОВЫЕ АМИДНЫЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Зубенко Анастасия Дмитриевна, младший научный сотрудник, аспирант Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва, ул. Вавилова, д.28, e-mail: nastya.mutasova@yandex.ru;

Карноухова Валентина Александровна, младший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва, ул. Вавилова, д.28

Федорова Ольга Анатольевна, д.х.н., профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, заведующий лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

В настоящей работе были синтезированы амидные бензоазакраун-соединения и их производные с карбоксильными и пиридиновыми хелатирующими группами. С помощью рентгеноструктурного анализа определены особенности их строения, в том числе, и при взаимодействии с протоном и катионом меди. Результаты исследований показали преорганизацию синтезированных бензоазакраун-эфиров к связыванию катиона металла за счет макроциклического и хелатного эффекта.

Ключевые слова: азакраун-соединения, макроциклы, комплексообразование, тяжелые металлы.

NEW AMIDE BENZOAZACROWN COMPOUNDS: SYNTHESIS AND PROPERTIESZubenko A.D.¹, Karnoukhova V.A.¹, Fedorova O.A.^{1,2}¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Amide benzoazacrown compounds and their derivatives with carboxyl and pyridine chelating groups were synthesized. The features of their structure also their complexes with proton and copper ion were determined by X-ray analyses. To increase complex formation properties carboxyl and pyridine chelating groups were introduced in macrocycles. The results of study showed the preorganization of synthesized benzoazacrown compounds for binding metal ion due to macrocyclic and chelating effect.

Keywords: crown-compounds, macrocycles, complex formation, heavy metals.

Азакраун-соединения образуют комплексы с катионами щелочноземельных, тяжелых и переходных металлов не только в органических растворителях, но и в воде, что дает возможность их широкого практического применения. Их амидные производные в основном разрабатываются для создания анионных рецепторов, комплексообразование с катионами металлов представлено в литературе в меньшей степени. Однако, в результате исследований, проведенных нами ранее [1], было установлено, что амидные пиридинсодержащие азакраун-соединения способны быстро и прочно связывать катионы тяжелых металлов в водных растворах [2]. Необходимо отметить, что особый интерес представляют собой краун-эфиры, имеющие в своем составе ароматическое кольцо. Наличие этого структурного

фрагмента ограничивает стерическую подвижность макроцикла, а также обеспечивает возможность получения функциональных производных, подходящих для введения краун-эфира в состав более сложных систем. С целью расширения круга исследуемых комплексонов в рамках данной работы были поставлены следующие задачи: синтезировать бензоазакраун-соединения и их производные с хелатирующими группами, а также изучить их структурные особенности.

Для синтеза бензоазакраун-соединений использовали метод, разработанный нами ранее [3] (схема 1). При алкилировании пирокатехина этиловым эфиром бромуксусной кислоты получали диэфир **1**, который далее взаимодействовал с диэтилентриамином и триэтилтетраамином с образованием продуктов макроциклизации **2** и **3**.

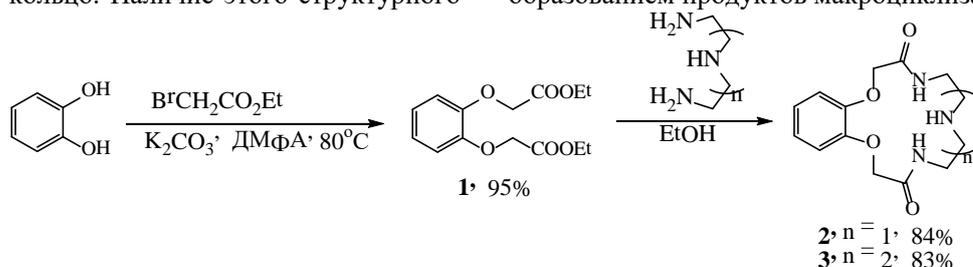


Схема 1. Синтез бензоазакраун-соединений

Для протонированного производного краун-соединения **2** был получен монокристалл, который изучался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (рисунок 1). Данные РСА показывают, что

протон присоединяется к наиболее основной аминогруппе макроцикла, образующийся положительно заряженный кватернизованный азот связывает анион хлора.

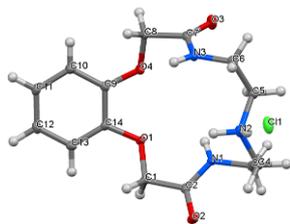


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ [2+HCl]

Создания более эффективных комплексонов, образующих прочные комплексы, возможно за счет введения дополнительных хелатирующих групп. Чаще всего это карбоксильные группы, поскольку помимо донорно-акцепторных взаимодействий они обеспечивают более прочное связывание катиона за счет кулоновских сил. В краун-соединения **2** и **3** карбоксильные группы вводились по реакции N-алкилирования третбутиловым эфиром бромуксусной кислоты (схема 2). Сложноэфирные группы были гидролизированы при кипячении в воде в нейтральной среде [4].

Кристаллическую структуру полученных комплексонов **6** и **7** исследовали с помощью РСА (рисунок 2). Было показано, что макроцикл имеет раскрытую полость, предорганизованную для связывания катиона металла, что обусловлено наличием структурно жестких фрагментов, таких

так бензольное кольцо и амидные группы. Карбоксильные группы расположены над и под плоскость макроцикла, и таким образом обеспечивается как макроциклический, так и хелатный эффект, что позволяет более прочно координировать катион металла.

Краун-соединения с метиленипиридиновыми группами в качестве хелатирующих также представляют интерес, поскольку гетероциклические атомы азота более мягкие с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона и хорошо координируют мягкие катионы тяжелых металлов. Пиридиновые группы вводились в макроцикл аналогично карбоксильным по реакции N-алкилирования 1-хлорметилпиридином в ацетонитриле (схема 3) [5]. Бензокраун-соединение **8** и его протонированное производное были изучены с помощью РСА (рисунок 3), который показал, что пиридиновая группа находится над полостью макроцикла. Присоединение протона происходит по третичной аминогруппе и приводит к образованию водородной связи между атомом азота пиридина и аммонийной группой.

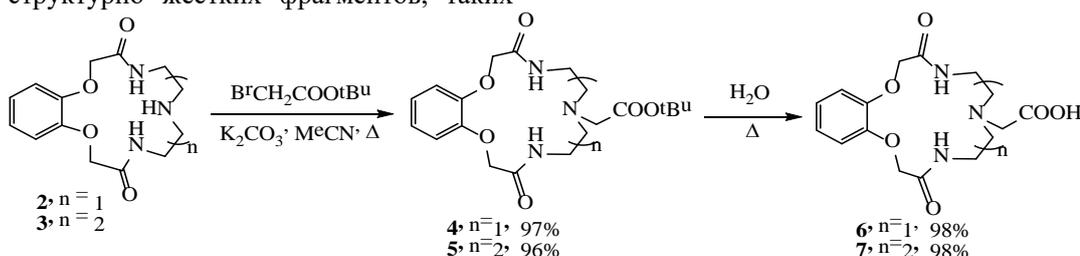


Схема 2. Введение карбоксильных групп в макроцикл

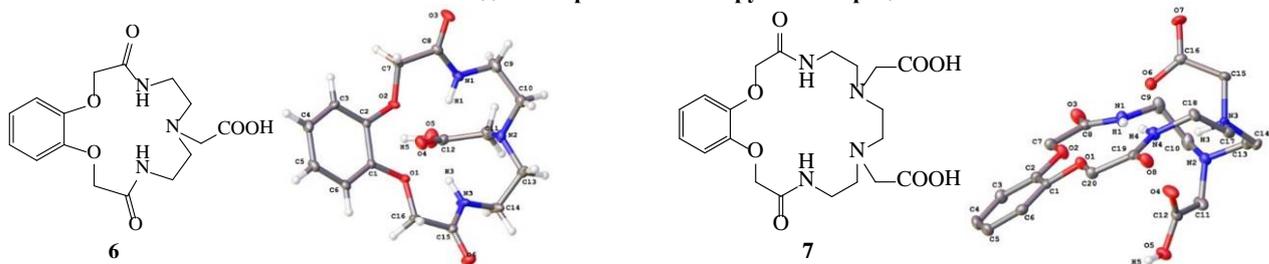
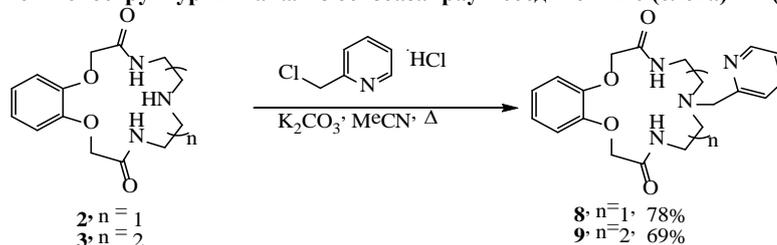
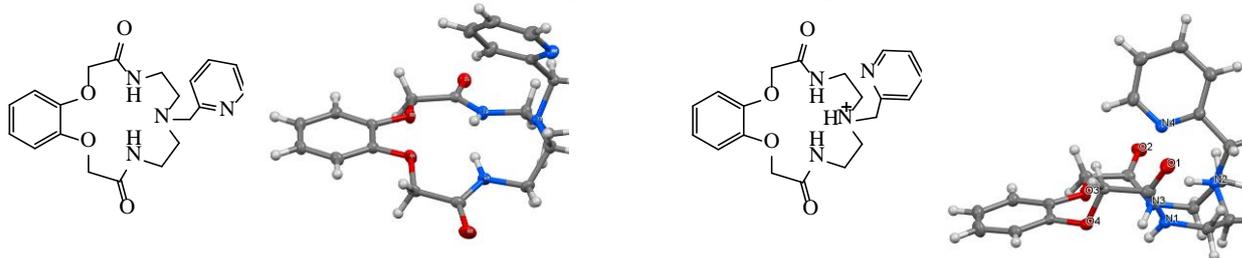
Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ бензоазакраун-соединений **6** (слева) и **7** (справа).

Схема 3. Введение пиридиновых групп в макроцикл

Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ бензоазакраун-соединения **8** (слева) и [8+H⁺] (справа).

На рисунке 4 представлена кристаллическая структура азакраун-соединения **9**. Пиридиновые группы располагаются по обе стороны от плоскости макроцикла аналогично карбоксильным группам соединения **7**. Интересной особенностью комплексообразования краун-соединения **9** с катионом меди является его связывание вне

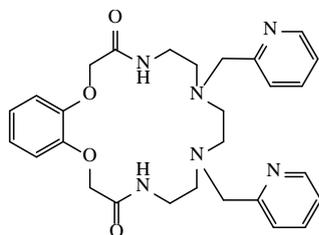


Рис. 4. Рентгеноструктурный анализ бензоазакраун-соединения **9**

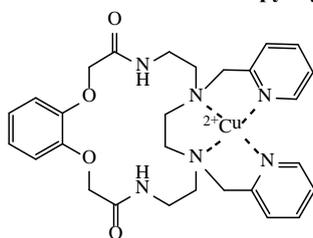
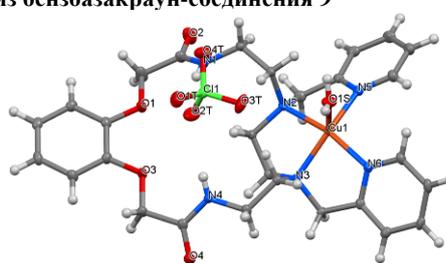
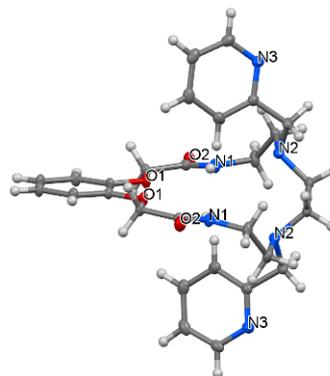


Рис. 5. Рентгеноструктурный анализ комплекса $[9 + \text{Cu}^{2+} + \text{ClO}_4^-]$

макроциклической полости за счет двух аминогрупп и атомов азота пиридина (рисунок 5). При этом макроциклический фрагмент связывает перхлорат-анион. Координация меди имеет квадратно-пирамидальную геометрию с молекулой воды в вершине.



Таким образом, в результате работы была синтезирована серия амидных бензоазакраун-соединений и их производных с различными по природе хелатирующими группами. Изучение их структурных особенностей методом рентгеноструктурного анализа показало предорганизованность синтезированных бензоазакраун-эфиров к связыванию катиона металла за счет макроциклического и хелатного эффекта. Однако на примере комплекса краун-соединения **9** с медью было показано, что связывание катиона происходит вне макроциклической полости. Дальнейшее изучение комплексообразующих свойств полученных производных в водных растворах позволит определить прочность образуемых ими комплексов и выявить селективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10226.

Список литературы

1. Fedorov Y., Fedorova O., Peregudov A., Kalmykov S., Egorova B., Arkhipov D., Zubenko A., Oshchepkov M. Complex formation of pyridine-azacrown ether

amide macrocycles with proton and heavy metal ions in aqueous solution // J. Phys. Org. Chem. – 2015. – Vol. 29. – P. 244-250.

2. Fedorov Yu. V., Fedorova O.A., Kalmykov S.N., Oshchepkov M.S., Nelubina Yu. V., Arkhipov D.E., Egorova B.V., Zubenko A.D. Potentiometric studies of complex formation of amidopyridine macrocycles bearing pendant arms with proton and heavy metal ions in aqueous solution // Polyhedron. – 2017. – Vol. 124. – P. 229–236.

3. Мутасова А. Д., Ощепков М. С., Ощепков А. С., Федорова О. А. Два подхода к синтезу бензотриазо-15-краун-5-эфира. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – № 9. – С. 80-82.

4. Зубенко А.Д., Сараева А.Г., Фомина А.А., Устимова М.А., Ощепков М.С., Ощепков А.С. Синтез новых комплексонов для катионов тяжелых и переходных металлов на основе бензоазакраун-эфиров // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – № 11. – С. 39-40.

5. Зубенко А.Д., Станкова А.И., Ощепков А.С., Федорова О.А. Синтез бифункциональных производных бензоазакраун-соединений // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Том 31. – № 12. – С. 51-53.

УДК 544.015.22

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПАРАФИНА $C_{25}H_{52}$ ПРЕДСТАВЛЕННОГО В ВИДЕ НАНОЭМУЛЬСИИ**Иванова Дарья Дмитриевна**, обучающаяся 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, Минусская пл., д. 9**Курьяков Владимир Николаевич**, старший научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН, кандидат физико-математических наук;

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

В статье приводятся результаты исследований влияния ограниченной геометрии на фазовые переходы (плавление/кристаллизация, ротаторные фазы) индивидуального парафина $C_{25}H_{52}$ методом динамического и статического рассеяния света. Исследуемый парафин представлен в виде эмульсии в воде с размером частиц не более 100 нм. Эмульсия приготовлена методом ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ. Определены температуры фазовых переходов для различных размеров эмульсии.

Ключевые слова: эмульсия, парафин, фазовые переходы, динамическое рассеяние света.

STUDY OF THE SIZE EFFECT ON PHASE TRANSITIONS OF PARAFFIN $C_{25}H_{52}$ IN THE FORM OF NANOEMULSION

Ivanova D.D., Kienskaya K.I., Kuryakov V.N.*

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 the size effect on the phase transitions (melting / crystallization, rotator phases) of the individual paraffin $C_{25}H_{52}$ via dynamic and static light scattering. The investigated paraffin is presented in the form of an emulsion in water with a particle size of not more than 100 nm. The emulsion is prepared by ultrasonic dispersion without the use of surfactants. The temperatures of phase transitions for different emulsion sizes are determined.

Keywords: Emulsion, paraffin, phase transitions, dynamic light scattering.

Введение

Физические свойства веществ, представленных в виде наночастиц, могут существенно отличаться от свойств веществ в макроскопическом состоянии. Например, у наночастиц металлов изменяются такие свойства, как теплоемкость, кристаллическая и электронная структура, диффузионная подвижность, химическая активность и др. В работах [1, 2] для наночастиц индия обнаружено существование кубической фазы, не наблюдающейся в макроскопическом образце металла. Опубликована работа [3], в которой проведены ультразвуковые исследования индия, внедренного в опал; авторами обнаружены снижение температуры фазового перехода (ФП), а также наличие температурного гистерезиса между процессами плавления и кристаллизации.

Для парафинов в эмульсиях и наноэмульсиях наблюдается эффект поверхностной кристаллизации. Энтропия молекулы на поверхности кристалла выше, чем в объеме. Следовательно, поверхность капель кристаллизуется при более высокой температуре, чем их объем. Этот эффект был обнаружен в работе [4]. Наличие упорядоченных поверхностных монослоев облегчает появление зародыша новой фазы и предотвращает

существенное переохлаждение алканов в объеме с длинной цепью, эффект рассмотрен в работе [5]. Исследование в работе [6] показывает, что молекулы в монослоях едва движутся вдоль поверхности, тогда, как движение перпендикулярное к поверхности менее ограничено. Существует упорядоченное расположение длинноцепочечных n-алканов на границе раздела жидкость-пар, в тонких пленках n-алканов, адсорбированных на твердой подложке, на границе раздела парафин-вода. Тонкие пленки длинноцепочечных n-алканов, адсорбированных на подложках из диоксида кремния, подвергаются поверхностному фазовому переходу, который сопровождается изменением толщины и смачивающих свойств на несколько градусов выше температуры фазового перехода в объеме. Процентное соотношение молекул алкана в объеме и в монослое на поверхности раздела фаз влияет не только на температуры фазовых переходов, но и на сами фазовые переходы. Следовательно, чем меньше частица и больше площадь поверхности фазы, тем больше отличий в свойствах алканов на поверхности от молекул в объеме.

Экспериментальная часть

Для приготовления исходного концентрированного образца использовали 10 мл бидистиллированной воды и 1 мг индивидуального парафина $C_{25}H_{52}$ (0,01 % весовой), смесь нагревали на водяной бане и диспергировали при температуре выше температуры плавления парафина. Мы использовали парафина Sigma-Aldrich (analytical standart, 99.5%). Для измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света, концентрированный исходный образец разбавлялся в 10 раз бидистиллированной водой. Для приготовления фильтрованных образцов разбавляли исходный образец бидистиллированной водой в два раза, нагревали до температуры около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продавливали шприцом через фильтр. Шприц и фильтр также нагревали в водяной бане до температуры около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Использовали фильтры (Syringe filters) Chromafil Xtra PET 0.2 мкм. (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG) и Ministart PES 0.1 мкм. (Sartorius Stedim Plastics GmbH). На фильтрах 0,2 мкм и 0,1 мкм оставались частички парафина, то есть концентрацию парафина в фильтрованных растворах можем только оценить, как не более чем 0,005% весовых процента.

Измерения температурных зависимостей интенсивности рассеянного света были выполнены на Photocor Compact-Z (Russia), угол рассеяния 90 градусов, длина волны лазера 654 нм, мощность лазера 20 мВт. Скорость изменения температуры во всех экспериментах была около $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в час. На каждом образце было выполнено не менее двух циклов нагрев-охлаждение. Первый цикл нагрев-охлаждение был нужен для снятия возможных напряжений, образовавшихся в частицах парафина после ультразвукового диспергирования.

Результаты и их обсуждение

В данной работе использовали метод светорассеяния для исследований фазовых переходов индивидуального n -алкана $C_{25}H_{52}$, представленного в виде частичек размером около 100 нм в воде. При температуре образца ниже температуры кристаллизации исследуемого n -алкана, система представляет собой золь – взвесь твердых частиц в жидкости, а при температуре образца выше температуры плавления исследуемого n -алкана, система представляет собой эмульсию (наноэмульсию) – капельки жидкости (масла) в воде. При нагреве или охлаждении такой системы монотонное изменение интенсивности рассеяния будет обусловлено температурной зависимостью показателя преломления воды и исследуемого n -алкана, а также изменением размера частичек n -алкана связанного с температурной зависимостью плотности.

Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры для не фильтрованного образца и образца фильтрованного через фильтр $0,2$ мкм представлены на рисунках 1 и 2.

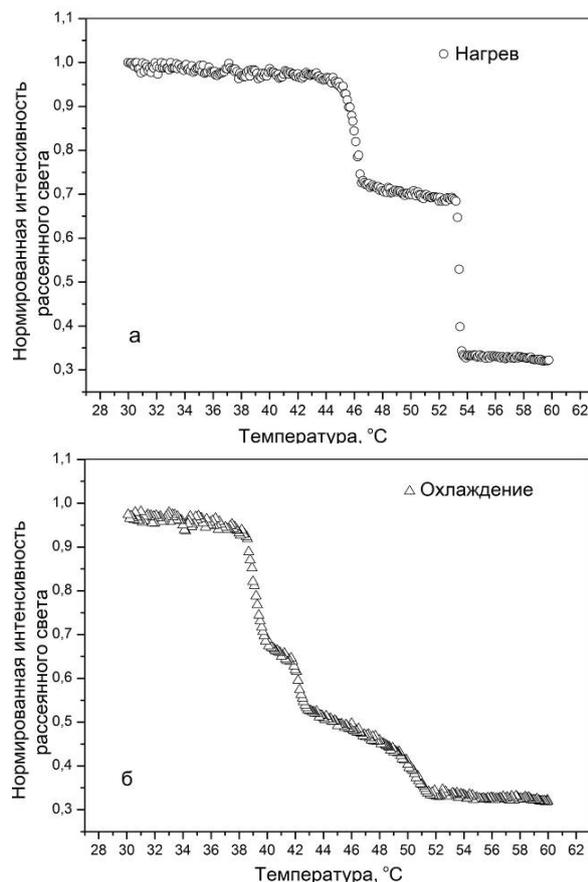


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света для образца нефильтованной эмульсии парафина $C_{25}H_{52}$ в воде, а – нагрев, б – охлаждение

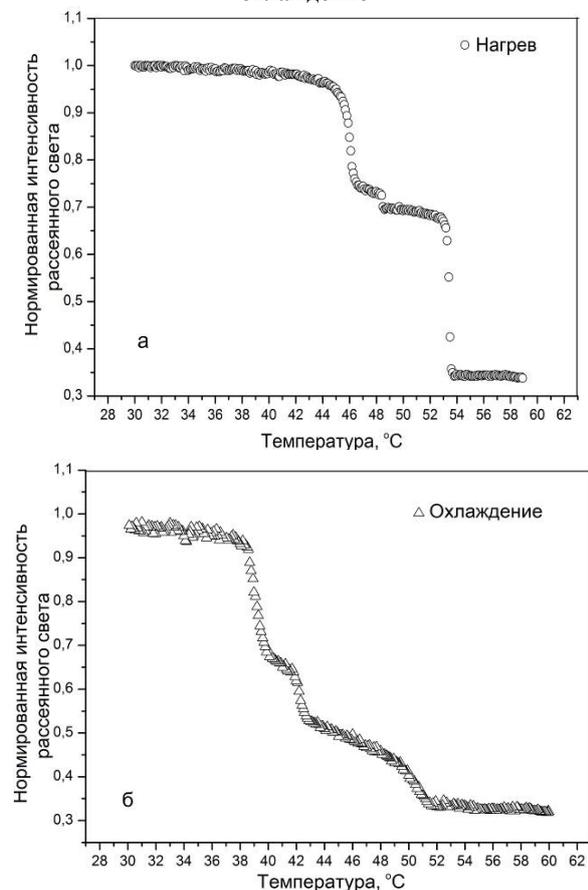


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света для образца эмульсии парафина $C_{25}H_{52}$ в воде, фильтрованной через фильтр $0,2$ мкм, а – нагрев, б – охлаждение

После приготовления образцов был измерен дзета-потенциал и размер парафиновых частиц (DLS). Для не фильтрованного, фильтрованного через фильтр 0,2 мкм и образца фильтрованного через фильтр 0,1 мкм гидродинамический радиус частиц был 131 ± 1 нм, 104 ± 12 нм и 48 ± 15 нм соответственно, а дзета-потенциал: -35 ± 2 мВ, -36 ± 5 мВ и -4 ± 1 мВ соответственно.

На рисунках 1 и 2 можно заметить характерные температуры, на которых происходит резкое изменение угла наклона температурных зависимостей интенсивности рассеянного света. По всей видимости, это температуры фазовых переходов парафина, составляющих дисперсную фазу исследуемых образцов. Используя аналогичную методику мы исследовали эмульсии индивидуальных n-алканов [7], эмульсии, приготовленные из смеси двух n-алканов с различными концентрациями компонент [8] и фазовые переходы в везикулах DODAB [9]. Фазовые переходы приводят к изменению показателя преломления, формы и размера дисперсной фазы, что приводит к изменению оптических свойств всей коллоидной системы и измеряемой в нашем эксперименте интенсивности рассеянного света.

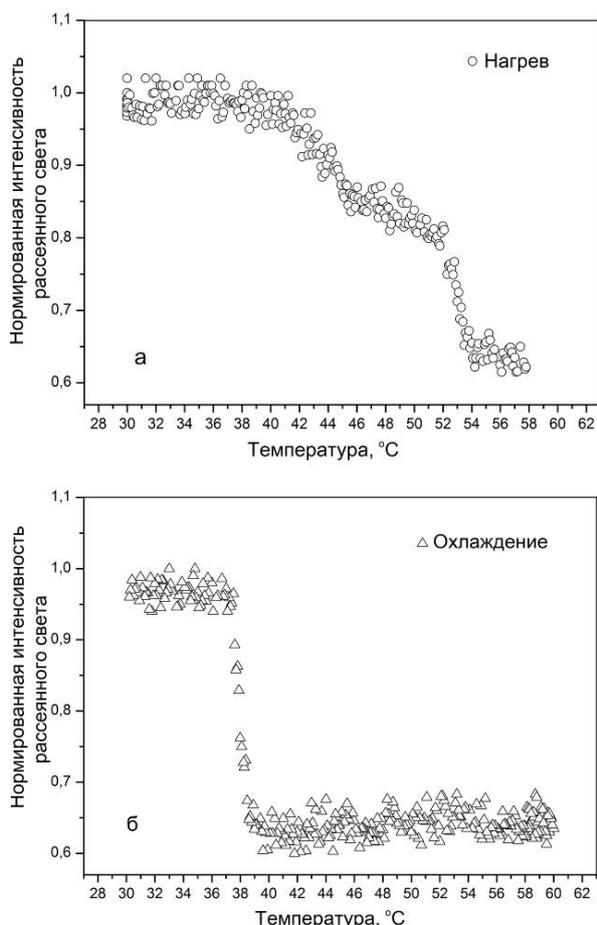


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света для образца эмульсии парафина $C_{25}H_{52}$ в воде фильтрованной через фильтр 0,1 мкм, а – нагрев, б – охлаждение

Как известно, в интервале температур от 30 до 60 °C фазовых переходов у воды нет. Следовательно, можно предположить, что для исследуемого нами дисперсной системы скачки интенсивности будут вызваны именно изменением показателя преломления парафина, а не воды. И именно температурное изменение показателя преломления парафина будет являться основной причиной монотонного изменения интенсивности рассеянного света при изменении температуры.

На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности рассеянного света от температуры для образца, фильтрованного через фильтр 0,1 мкм. Основное отличие образца, фильтрованного через фильтр 0,1 мкм от остальных – в исчезновении одного фазового перехода при охлаждении. Это явление мы связываем с эффектом ограниченной геометрии. Подавление фазового перехода также наблюдается и на других образцах эмульсий индивидуальных парафинов.

Список литературы

1. Balamurugan B., Kruis F., Shivaprasad S., Dmitrieva O., Zähres H. Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86, P. 083102.
2. Набережнов А.А., Совестнов А.Е., Фокин А.В. Особенности кристаллической структуры индия и свинца в условиях ограниченной геометрии // Журн. теор. физ. 2011. Т. 81. № 5. С. 49–54.
3. Sjöblom, Encyclopedic handbook of emulsion technology // New York: Marcel Dekker, 2001, P. 97.
4. Kraack H., Sirota E. B., Deutsch M. Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes // J. of Chem. Phys., 2000, V.112, № 15, P. 73-84
5. Gao X., Fu D., Xie B., Su Y., Wang D., Confined Phase Diagram of Binary n-Alkane Mixtures within Three Dimensional Microcapsules // J. Phys. Chem. B, 2014
6. Maeda N., Kohonen M. M., Phase Behavior of Long-Chain n-Alkanes at One and between Two Mica Surfaces, Christenson // J. Phys. Chem. B, 2001, Vol. 105, No. 25, P 5906 - 5913
7. 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 // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 4 (185). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 98 с – 88 с.
8. Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D., Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and Octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018 V. 347.
9. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solution // J. Exp. Theor. Phys. 2012. V. 115(6). P. 1105-1110.

УДК: 546.714

Ушаков П.Ю., Голованов И.С., Сухоруков А.Ю.

КОМПЛЕКС МАРГАНЦА(IV) С 4,6,10-ТРИГИДРОКСИ-1,4,6,10-ТЕТРААЗАДАМАНТАНОМ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ**Ушаков Павел Юрьевич**, студент 3 курса химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, e-mail: paul08orgchem@gmail.com**Голованов Иван Сергеевич**, инженер-исследователь лаборатории Функциональных органических соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия**Сухоруков Алексей Юрьевич**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории Функциональных органических соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

В работе представлен первый синтез комплекса ионов Mn^{4+} с полидентатным лигандом 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантаном. Исследована возможность применения данного соединения для спектрофотометрического определения ионов Mn^{2+} в растворе. Оптимизированы условия проведения фотометрической реакции. Исходя из спектральных данных вычислена константа устойчивости исследуемого комплекса.

Ключевые слова: марганец, 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантан, спектрофотометрия, константа устойчивости

COMPLEX OF MANGANESE(IV) WITH 4,6,10-TRIHYDROXY-1,4,6,10-TETRAAZAADAMTANE: SYNTHESIS AND APPLICATION

Ushakov P. Yu., Golovanov I.S., Sukhorukov A. Yu.

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

In this work the first synthesis of complex of manganese ions with polydentate ligand 4,6,10-trihydroxy-1,4,6,10-tetraazaadamantane is presented. The possibility of application of this complex in spectrophotometric determination of manganese (II) ions in solution was investigated. The conditions of spectrophotometric reaction were optimized. Stability constant is calculated from spectrophotometric data.

Keywords: manganese, 4,6,10-trihydroxy-1,4,6,10-tetraazaadamantane, spectrophotometry, stability constant.

Введение

Нашей научной группой недавно были синтезированы 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантаны (Ad), которые можно рассматривать как перспективные лиганды для координационной химии^[1]. Одной из интересных особенностей Ad является наличие в их структуре нескольких N-OH групп, что позволяет им выступать в роли полидентатных окси-лигандов. Следует отметить, что ранее в основном изучались комплексы переходных металлов с лигандами, содержащими только одну N-OH группу (Схема 1)^{[2]-[6]}.

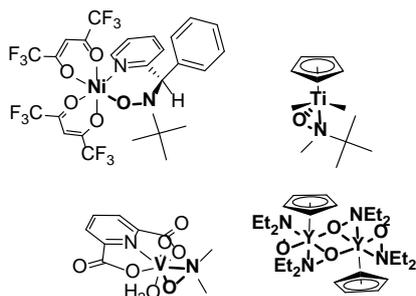


Схема 1. Гидроксиламиновые комплексы переходных металлов

Единственным известным комплексом марганца с лигандами, содержащими несколько N-OH групп, является комплекс с тримером оксима формальдегида, структура которого точно не установлена. Однако, этот факт не мешает его использованию для спектрофотометрического определения ионов марганца. Так как тетраазаадамантан содержит в своей структуре фрагмент, подобный тримеру оксима формальдегида, исследование возможности комплексообразования данного лиганда с марганцем представляет особый интерес.

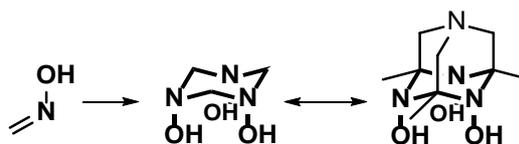


Схема 2. Аналогии строения тримера оксима формальдегида и Ad

Обсуждение результатов

На начальном этапе работы было проведено исследование комплексообразования лиганда Ad и ионов марганца. Получен и структурно

охарактеризован биядерный комплекс (Схема 3), который имеет в своем составе две мостиковые ацетатные группы, два иона металла, два лиганда и молекулу пиридина, которая координируется по одному из металлов. Следует также отметить, что одна из шести N-O групп в данном комплексе является мостиковой.

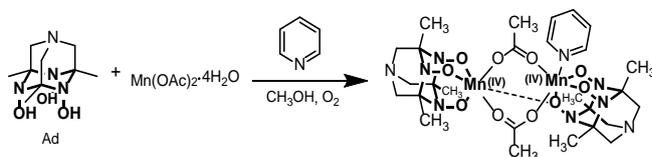


Схема 3. Синтез комплекса $Mn_2(OAc)_2Ad_2Py$

Также был исследован спектр поглощения $Mn_2(OAc)_2Ad_2Py$. Данное соединение имеет два максимума поглощения, приходящихся на 292 и 445 нм, также присутствует сильное поглощение в районе от 200 до 250 нм, которое может быть объяснено наличием в структуре пиридинового кольца. Молярный коэффициент поглощения раствора комплекса был рассчитан исходя из значений оптических плотностей при концентрации 10^{-4} и $2 \cdot 10^{-4}$ М и равен соответственно $8 \cdot 10^3$ л/(моль·см) при 445 нм и $1,2 \cdot 10^4$ л/(моль·см) при 292 нм.

Следующим этапом стало исследование комплекса без его выделения в чистом виде. Для доказательства того, что в реакционной смеси при прямой реакции ацетата марганца и лиганда в присутствии 6 эквивалентов пиридина (по лиганду) на воздухе продукт присутствует в той же форме, что и в растворе заведомого комплекса $Mn_2(OAc)_2Ad_2Py$, была проведена серия экспериментов. Из совпадения УФ-Вид спектров (рисунок 1) была доказана идентичность получаемого продукта и комплекса $Mn_2(OAc)_2Ad_2Py$.

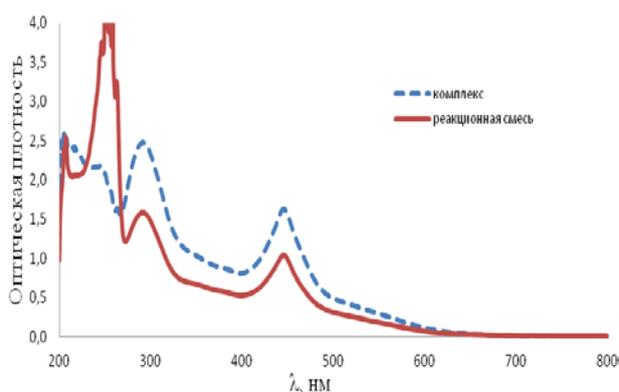


Рис. 1. Спектры поглощения комплекса и реакционной смеси

Исходя из этих данных (при 292 нм) была построена градуировочная зависимость (рисунок 2). Измерения проводились через 30, 60 и 90 минут после смешения реагентов. С течением времени наклон графиков увеличивался. Такое поведение можно связать с тем, что в структуре данного комплекса ионы марганца имеют степень окисления

+4, поэтому процесс комплексообразования включает их окисление кислородом воздуха, что требует дополнительного времени.

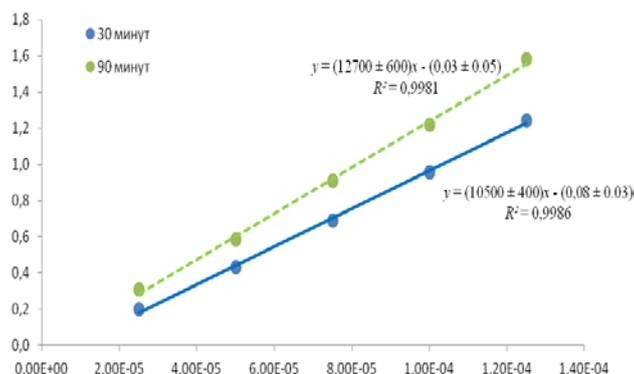


Рис. 2. Градуировочная зависимость №1; по оси абсцисс – c (молярная концентрация комплекса) М, по оси ординат - оптическая плотность; пунктирная линия - 90 минут, сплошная линия - 30 минут

Таким образом, избыточная концентрация реагентов может в определенной степени влиять на полноту связывания марганца, а, значит, и на чувствительность определения. Поэтому дальнейшим шагом стало исследование этого влияния. По результатам измерений построена кривая насыщения, приведенная на рисунке 3 (сплошная). С помощью нее можно удостовериться, что соотношение Mn:Ad в комплексе равно 1:1. Видно, что с ростом концентрации Ad происходит рост оптической плотности, которая постепенно выходит на постоянное значение при концентрации Ad больше $3 \cdot 10^{-4}$ М. Это может означать, что абсолютно весь марганец связывается в комплекс, поэтому из значений оптической плотности на данном участке можно рассчитать молярный коэффициент поглощения, который оказывается равным $1,34 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Исходя из этого значения, была построена кривая, описывающая предельный случай с очень высокой константой устойчивости комплекса (пунктиром).

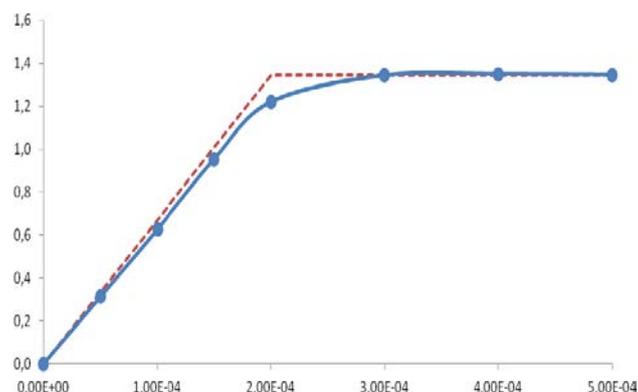


Рис. 3. Кривая насыщения; по оси абсцисс - c_0 М, по оси ординат - оптическая плотность ($c_{\text{марганца}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М)

Из взаимного расположения этих кривых становится понятно, что исследуемый комплекс обладает константой устойчивости в районе 10^{25} . Для более точного расчета рассмотрим равновесие комплексообразования и составим выражение для константы устойчивости данного комплекса

$$\beta = \frac{[Mn_2(\mu-OAc)_2Ad_2Py]}{[Mn^{2+}]^2 \cdot [AcO^-]^2 \cdot [Ad]^2 \cdot [Py]}$$

где: β - константа устойчивости комплекса

Принимая во внимания стехиометрию реакции, можно записать:

$$\beta = \frac{c}{4 \cdot (c_M - 2c)^2 \cdot (c_M - c)^2 \cdot (c_0 - 2c)^2 \cdot (6c_0 - c)}$$

где: β - константа устойчивости комплекса,
 c_M – начальная концентрация ионов марганца, равная $10^{-4} M$,
 c_0 – начальная концентрация лиганда,
 c – равновесная концентрация комплекса, рассчитывается из значений оптической плотности.

С помощью данной формулы было рассчитано значения константы устойчивости при разных

концентрациях Ad, которое оказалось равным $2,2 \cdot 10^{24}$.

Заключение

Впервые выделен и структурно охарактеризован комплекс Mn^{4+} с 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазадамантаном. Показана возможность его применения для спектрофотометрического определения ионов Mn^{2+} .

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00647).

Список литературы

1. A. N. Semakin, A. Y. Sukhorukov, A. V. Lesiv, S. L. Ioffe, K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina and V. A. Tartakovsky // Organic Letters 2009. 11. 4072-4075.
2. Leigh C. Porter, Michael H. Dickman, and Robert J. Doedens // Inorg. Chem. 1988. 27. 1548-1 552
3. Frederick A. Villamena, Michael H. Dickman, and DeLanson R. Crist // Inorg. Chem. 1998. 37. 1454-1457.
4. Jason J. Smee, Jason A. Epps, Guillaume Teissedre, Mandy Maes, Nichola Harding // Inorg. Chem. 2007. 46. 9827-9840.
5. Andrew P. Dove, Xiangjin Xie and Robert M. Waymouth // Chem. Commun. 2005. 2152-2154.
6. Ajay Venugopal, Tania Pape, Alexander Willnera and Norbert W. Mitzel // Dalton Trans. 2009. 5715-5719.

УДК 544.18

Казимир А.Р., Егорова А.Н.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В КОНФОРМЕРАХ C5 ДИАМИДА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ: КИНЕТИЧЕСКИЙ И ОБМЕННЫЙ ВКЛАДЫ

Казимир Александр Романович, обучающийся 1 курса магистратуры факультета естественных наук;
Егорова Анна Николаевна, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии, e-mail: anegor@muctr.ru
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

*e-mail: anegor@muctr.ru

Исследованы особенности распределения давления электронного газа в нековалентных взаимодействиях в конформерах диамида глютаминовой кислоты на основе квантово-химических расчетов характеристик электронной плотности.

Ключевые слова: диамид глютаминовой кислоты; нековалентные взаимодействия; метод функционала плотности; квантово-топологический анализ; давление электронного газа.

THE DISTRIBUTION OF ELECTRON-GAS PRESSURE IN THE CONFORMERS C5 DIAMID GLUTAMIC ACID: KINETIC AND EXCHANGE CONTRIBUTIONS

Kazimir A.R., Egorova A.N. *

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

The features of the pressure distribution of the electron gas in non-covalent interactions in the conformers of the glutamic acid diamide are studied on the basis of quantum-chemical calculations of the electron-density characteristics

Key words: glutamic acid diamide; non-covalent interactions; density functional method; quantum-topological analysis; electron gas pressure.

В химии белков в течение многих лет стоит проблема понимания структурной организации цепей, построенных из аминокислотных остатков, которая зависит как от взаимодействий с ближайшими и удаленными соседями, так и от стабилизирующего или дестабилизирующего взаимодействия их с боковыми цепями. Если учитывать взаимодействия внутри основной цепи и локальные взаимодействия «боковая цепь/основная цепь», игнорируя взаимодействия с ближайшими и удаленными соседями, то структурная организация аминокислотного остатка определяется торсионными углами ϕ и ψ (рис. 1). В зависимости от значений этих углов формируются конформации основной цепи аминокислотного остатка. Нековалентные взаимодействия, определяющие многие свойства молекулярных систем, образующиеся как внутри основных цепей, так и между основной и боковой цепями, определяют устойчивость формирующихся конформеров и представляют интерес для анализа. В качестве объекта исследования нами выбраны конформеры диамида глютаминовой кислоты $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$ в конформации основной цепи C5 и достаточно длинной и гибкой боковой цепью (рис. 1). Цель данной работы - исследовать кинетический и обменный вклады в распределение давления электронного газа в нековалентных взаимодействиях в конформерах диамида глютаминовой кислоты в сочетании с другими

квантово-химическими методами, опирающимися на данные о распределении электронной плотности (ЭП) [1]. Мы комбинируем квантово-топологический анализ электронной плотности (теория QTAИМС) [2] и анализ внутреннего давления в электронном континууме [3]. В теории QTAИМС взаимодействия между атомами в молекулах и кристаллах отождествляются со связевыми путями в ЭП. Анализ локального давления внутри неоднородного электронного континуума дает физически обоснованный способ найти характеристики концентрации и деконцентрации электронов в реальном пространстве молекул и кристаллов. При образовании этих систем электронное облако самоорганизуется в поле ядер и создаются области разной концентрации электронов. Внутреннее давление электронов в одних областях оказывается выше, а в других – ниже, а результирующая картина зависит от химического связывания – как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий. Внутреннее давление неоднородного электронного газа связано с электростатическими и квантовыми кинетическими и обменно-корреляционными эффектами. Вклады во 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 приведены в [3].

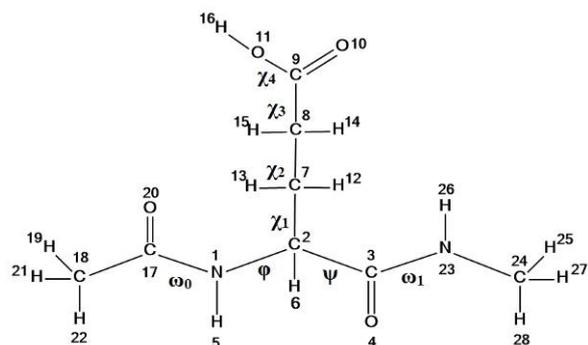


Рис. 1. Нумерация атомов и торсионные углы в молекуле $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$

Мы исследовали первые шесть (N1, N2, N3, N4, N5, N6) наиболее устойчивых конформеров молекулы $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$, отличающихся ориентацией боковой цепи с конформацией C5 основной цепи. Они отвечают локальным минимумам на гиперповерхности потенциальной энергии, рассчитанной в зависимости от значений двугранных углов χ_1 , χ_2 , χ_3 и χ_4 [4]. Оптимизация геометрии конформеров проведена методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) по программе GAMESS (версия PC/2003US) [5] до локализации

стационарных состояний. 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 и обменной компонент внутреннего давления неоднородного электронного континуума из волновых функций вычислено с использованием программы MULTIWFN [6].

Методом QТАИМС идентифицированы ковалентные и нековалентные взаимодействия, сопровождающиеся образованием связевых путей и критических точек связи (рис. 2). Нековалентные взаимодействия при образовании связевых путей приводят к замыканию псевдоциклов как в основной цепи так и между основной и боковой цепями и возникновению циклической КТ, причем устойчивость псевдоциклов различна (рис. 2). Конформер N4 на рис. 2 не представлен, так как образование связевых путей, отвечающих нековалентным взаимодействиям, для него не отмечено.

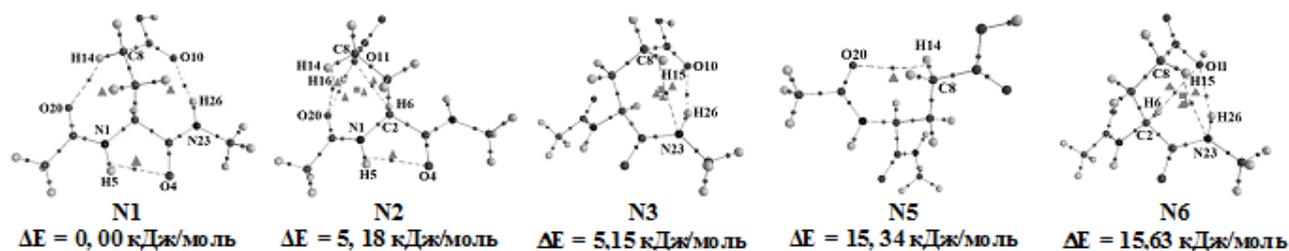


Рис. 2. Конформеры N1, N2, N3, N5, N6 молекулы $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{Glu} - \text{CONHCH}_3$. Показаны атомы, связевые пути и критические точки: маленькие кружки - КТ связей, треугольники - циклические КТ, квадраты - клеточные КТ. Связевые пути ковалентных взаимодействий показаны сплошными линиями, нековалентных - пунктирными.

По данным QТАИМС анализа, псевдоциклы, которые замыкают взаимодействия как боковая цепь/основная цепь C2-N6...O11 (N2, N6), C8-N15...N23 (N3, N6), C8-N14...O20 (N2, N5), так и внутри основной цепи N1-N5...O4 (N1, N2), близки к так называемой «структурной катастрофе». Критические точки (3,-1) и (3,+1) располагаются очень близко друг к другу (рис. 2), что может приводить при определенных условиях к исчезновению связевого пути между атомами и разрыву цикла. Такие псевдоциклы мы характеризуем как *неустойчивые*. К возникновению *устойчивых* псевдоциклов приводят нековалентные взаимодействия боковая цепь/основная цепь N23-N26...O10 (N1, N3), N23-N26...O11 (N6), O11-N16...O20 (N2), C8-N14...O20 (N1).

Квантовые кинетическая и обменная составляющие распределения внутреннего давления неоднородного электронного газа во внутримолекулярных фрагментах, включающих пары атомов, связанные нековалентными взаимодействиями и вовлеченные в псевдоциклы, представлены на рисунке 4. Электронный континуум на картах кинетической составляющей

сжат вдоль ковалентных N1/23-H5/26, C2/8-N6/14,15 и O11-N16 связей, образуя локальные мостики, отвечающие концентрациям связывающих электронных пар; они разделены седловыми точками на линиях связей. Видны также максимумы кинетической составляющей внутреннего давления неоднородного электронного газа, соответствующие несвязывающим (неподеленным) электронным парам атомов N1/23, C2/8 и O11. Распределение обменной составляющей так же четко ассоциируется с седловыми точками на линиях ковалентных связей и несвязывающими (неподеленными) электронными парами атомов: им отвечают минимумы обменной составляющей давления электронного газа.

На линиях нековалентных связей электронный континуум разрежен. На примере нековалентного взаимодействия C8-N14...O20, которое в конформере N1 замыкает *устойчивый* псевдоцикл, а в конформерах N2, N5 – *неустойчивые*, продемонстрируем особенности распределения кинетической и обменной составляющих давления электронного газа.

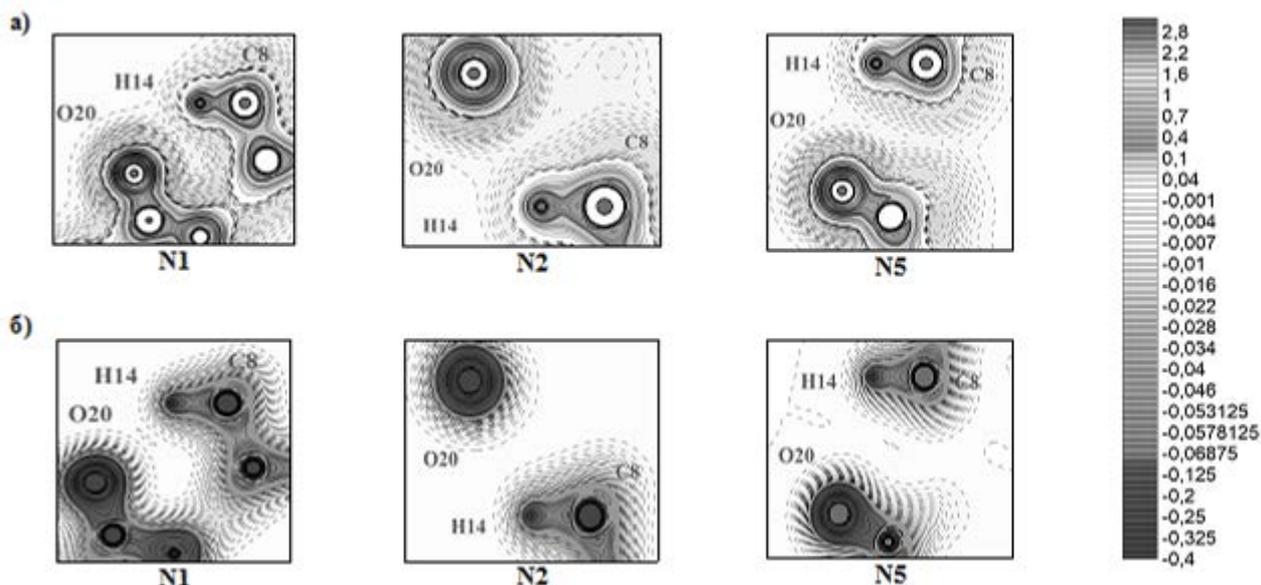


Рис. 3. Распределение кинетической (а) и обменной (б) частей внутреннего электронного давления во внутримолекулярных фрагментах, включающих атомы H14 и O20, связанные нековалентным взаимодействием C8-H14...O20 в конформерах молекулы $\text{CH}_3\text{CONH-Glu-CONHCH}_3$: конформер N1 – *устойчивый* псевдоцикл; конформеры N2 и N5 – *неустойчивый* псевдоцикл. Плоскости сечений проведены через указанные атомы. Изолинии представлены в интервалах $-0,4 \div -0,075$ а.е. с шагом 0,025 а.е.; $-0,075 \div -0,05$ а.е. с шагом 0,00625 а.е.; $-0,05 \div -0,010$ а.е. с шагом 0,002 а.е.; $-0,010 \div 0$ 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. (а) Положительным значениям отвечают непрерывные линии, отрицательным – пунктирные. (б) Непрерывные и пунктирные линии отвечают отрицательным значениям.

В конформере N1 между атомами H14 и O20, связанными нековалентными взаимодействиями и вовлеченными в *устойчивые* псевдоциклы, в распределении кинетической составляющей электронного континуума, образуются седловые точки (рис. 3). В распределении обменной составляющей между этими атомами образуются локальные минимумы (рис. 3).

В конформерах N2, N5 между атомами H14 и O20, связанными нековалентными взаимодействиями и вовлеченными в *неустойчивые* псевдоциклы, в распределении кинетической составляющей электронного континуума, седловые точки не образуются, а в распределении обменной составляющей между этими атомами локальные минимумы отсутствуют (рис. 3).

На картах распределения кинетического и обменного вкладов для остальных нековалентных взаимодействий, замыкающих как *устойчивые*, так и *неустойчивые* псевдоциклы (см. выше) наблюдаются такие же детали структуры.

Таким образом, совместное использование методов, опирающихся на данные о распределении электронной плотности, показано, что при образовании нековалентных взаимодействий в конформерах молекулы $\text{CH}_3\text{CONH-Glu-CONHCH}_3$ образование связевых путей в случае возникновения *устойчивых* псевдоциклов сопровождается образованием седловых точек в распределении ЭП и в кинетической части внутреннего электронного давления между связанными атомами. В распределении обменной составляющей между

этими атомами образуются локальные минимумы. Если нековалентное взаимодействие замыкает *неустойчивый* псевдоцикл эти детали структуры отсутствуют.

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. — Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publ., 1996. — 517 p.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Пер. с англ. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
3. Tsirelson V.G., Stash A.I., Tokatly I.V. Bonding in Molecular Crystals from the Local Electronic Pressure Viewpoint // Mol. Phys. — 2016. Vol. 114. — P. 1260-1269.
4. Казимир А.Р., Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г. Нековалентные взаимодействия в конформерах с5 диамида глютаминовой кислоты по данным квантово-химического анализа // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. Т.31, №4. — С.25-27.
5. Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.0 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (дата обращения: 24.04.2018)
6. <http://multiwfn.codeplex.com> (дата обращения: 10.04.2017).

УДК 66.092-977

Серегина Т.С., Иванова В.Р., Харитоновна В.Г., Деревнин И.А., Зайцев В.В., Дятлов В.А.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ТКАНИ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГЛИКОЗИДНЫЕ АНТИБИОТИКИ

Серегина Татьяна Сергеевна бакалавр 2 курса кафедры химической технологии пластических масс; e-mail: tatiana.seregina.2016@yandex.ru;

Иванова Виктория Романовна бакалавр 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Харитоновна Виктория Геннадьевна, магистр 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Деревнин Игорь Алексеевич бакалавр 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Зайцев Владимир Валентинович, к.м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУ ЦИТО им Н. Н. Приорова, Россия, Москва;

Дятлов Валерий Александрович, д.х.н., профессор, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, Миусская пл., 9
ФГБУ "НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова" Минздрава России Москва, 127299, ул. Приорова 10

Предложены способы химической обработки биологической ткани – ксеноперикарда и глисоновой капсулы печени, которые используются в качестве основы биологических протезов клапанов сердца и разделительных мембран. Способы позволяют получать материалы с улучшенной тромборезистентностью и бактериостатическими свойствами. В качестве полимеров-носителей использованы химически модифицированные полисахариды эпоксипропилдекстран и диальдегиддекстран, с которыми ковалентно связаны аминогликозидные антибиотики амикацин и гентамицин, а также антикоагулянт гепарин. Предложена концепция создания антибактериальных покрытий, локально выделяющих антибиотик под воздействием ферментов бактерий при инфицировании.

Ключевые слова: полисахариды, эпоксипропилдекстран, диальдегиддекстран, полимерные производные амикацина и гентамицина, методы обработки ксеноперикарда, биологические протезы клапанов сердца.

SYNTHESIS OF POLYMER MODIFIER BIOLOGICAL TISSUE CONTAINING AMINOGLYCOSIDE ANTIBIOTICS.

Seregina T.S., Ivanova V.R., Kharitonova V.G., Derevnin I.A., Zaitsev V.V.*, Dyatlov V.A.

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

*N. N. Priorov Institute of Orthopedics and Traumatology, Moscow, Russia

Methods of chemical treatment of biological tissue - xenopericardium and gelon capsule, which are used as the material for biological prostheses of heart valves and separation membranes are proposed. The methods allow to obtain materials with improved thrombosis resistance and bacteriostatic properties. Chemically modified polysaccharides epoxypropyl dextran and dialdehydextran have been used as the polymer drug carriers. That contain aminoglycoside antibiotics amikacin and gentamicin as well as anticoagulant heparin covalently bonded to the carrier. The concept is proposed comprises the creation of antibacterial coatings, locally secreted antibiotics on the action of bacterial enzymes during infection.

Keywords: polysaccharide, epoxypropyl dextran, dialdehyde dextran, polymeric derivatives of amikacin and gentamicin, methods of processing xenopericardium, heart valves biological prostheses.

Биологическая ткань – перикард и ксеногенная глисоновая капсула печени, обработанная химическими сшивающими агентами, находит все более широкое применение в медицине при создании уникальных биологических протезов, разделительных мембран и биоразлагаемых тканезамещающих материалов. На основе бычьего перикарда созданы протезы аортальных клапанов, имплантируемые через венозный катетер непосредственно в работающее сердце. Это позволяет в ряде случаев заменить травматичные полостные хирургические операции, требующие искусственного кровообращения, на малоинвазивные эндоскопические манипуляции. Обычно для химической обработки биоткани используют формальдегид, глутаровый альдегид и их смеси с сильными анионными детергентами

сульфатного или фосфатного типа [1]. Такой способ позволяет химически модифицировать коллагеновые волокна биоткани на достаточную глубину, придать материалу дополнительную прочность, устойчивость к протеолитическим ферментам, снизить иммуногенность с некоторой потерей эластичности, однако способ не позволяет придать поверхности перикардальной мембраны дополнительные полезные свойства, к которым относят бактериостатичность и тромборезистентность. Традиционным подходом при лечении бактериальных поражений клапанов сердца является классическая лекарственная терапия. Для уничтожения инфекций локализованных на поверхности клапана приходится заполнять антибиотиком весь организм, при этом создать местную повышенную концентрацию путем

локальной инъекции не удастся, так как он непрерывно смывается кровью. В то же время прочно связанный с поверхностью антибиотик не активен. Для осуществления его действия требуется контакт с мембраной либо проникновение внутрь клетки бактерии. Основным принципом, использованным в настоящей работе при создании бактерицидных покрытий длительного действия, является контролируемое выделение антибиотика с поверхности биопротеза под действием ферментов бактерий. При этом сигналом иницирующим выделение является сама инфекция, антибиотик выделяется только в месте бактериальной атаки, локальная концентрация в сотни раз превышает терапевтическую, а выделение прекращается после смерти бактерии и ее удаления с поверхности биопротеза.



Схема 1. Взаимодействие антибиотика с бактерией

Настоящая работа посвящена синтезу физиологически активных полимеров, содержащих функциональные группы, способные ковалентно связываться с коллагеном поверхности биоткани, аминогликозидными антибиотиками и гепарином (рис. 4.) с образованием биокомпозитного материала, обладающего антибактериальными и тромборезистентными свойствами.

В качестве основы использовали 1-6- α -полиглюкозу-полисахарид декстран (рис. 1.), который используется как клинический кровозаменитель (Полиглюкин). Он апиrogenен, нетоксичен, неиммуногенен. В отличие от других полисахаридов он не подвержен ферментному гидролизу. В организме не имеется специфических гидролаз, способных расщеплять 1-6- α -гликозидную связь.

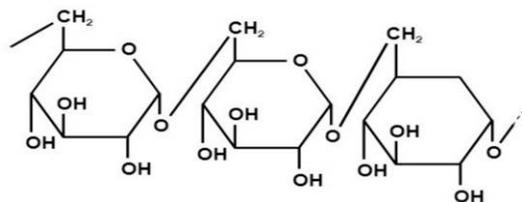


Рис.1. Декстран

В работе использовали аминогликозидные антибиотики широкого спектра действия амикацин (рис.2.) и гентамицин (рис. 3.), дестабилизирующие клеточные мембраны бактерий, не требующие проникновения внутрь клетки для осуществления антибактериального действия. Это обусловлено невозможностью проникновения полимерных

антибиотиков внутрь живой клетки бактерии, не использующей механизм фагоцитоза.

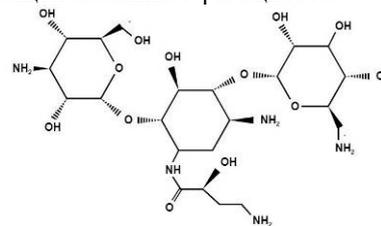


Рис. 2. Амикацин

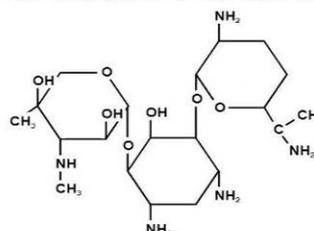


Рис. 3. Гентамицин

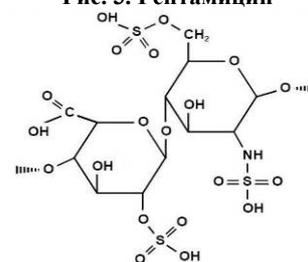


Рис. 4. Гепарин

Для химического активирования полисахарида использовали два подхода: его модификацию эпихлоргидрином в щелочной среде с образованием эпоксипропилдекстрана схема 2.а. и периодатное окисление с образованием диальдегиддекстрана в соответствии со схемой 2.б.

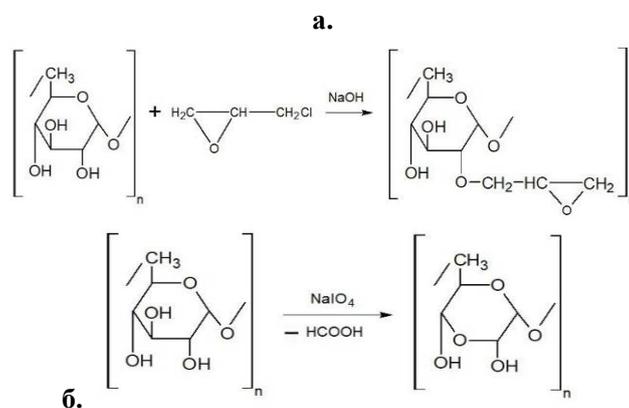


Схема 2. Синтез а) эпоксипропилдекстрана (D-O-CH₂CH(O)CH₂) и б) диальдегиддекстрана (D-CHO)

В качестве исходных полимеров использовали два типа декстранов имеющих молекулярно-массовые характеристики, приведенные в таблице.

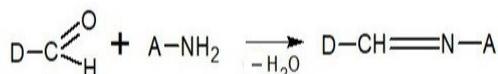
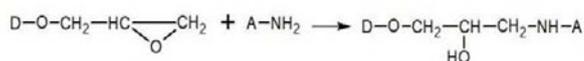
№№ пп	Тип	Найдено, кД				
		M _w	M _n	M _z	M _{z+1}	PD I
1.	Полиглюкин	57,6	22,4	182	457	2,57
2.	Реополиглюкин	43,3	29,9	62,1	92,7	1,44

Химическая модификация приводит к изменению этих характеристик и образованию сшитых нерастворимых полимеров. Однако, они способны к биодegradации в почках с последующим

выведением фрагментов без риска блокады в клубочковой фильтрации. Скорость биodeградации зависит от химической модификации и в случае диальдегиддекстрана происходит сравнительно быстрее по сравнению с эпихлоргидрин активированным аналогом.

Химическое связывание антибиотиков и гепарина с полимерами носителями происходит с образованием ковалентных связей аминогрупп физиологически активных веществ с эпоксидными или альдегидными группами носителей в соответствии со схемой.

а.



б.

Схема 3. Присоединение антибиотиков (А) к полимерам носителям а) к эпихлоргидрин активированному декстрану и б) к диальдегиддекстрану

В случае эпихлоргидрина активированного декстрана образуется полимер, в котором антибиотик связан с носителем ковалентной связью устойчивой к гидролизу. Бактериальная атака такого покрытия инициируют ферментативное

расщепление гликозидной связи носителя с выделением низкомолекулярных фрагментов содержащих гликозилированный антибиотик. В случае использования диальдегиддекстрана антибиотик связан с носителем азометиновой связью, которая значительно менее устойчива к гидролизу по сравнению с гликозидной связью основной цепи. При гидролизе происходит выделение в кровь антибиотика в химически неизменном виде.

Блок схема синтеза композиционного материала предусматривает четыре основных технологических стадии. На первой стадии химической модификации полимерносителя синтезируют активированные полисахариды (эпихлоргидрин активированный декстран и диальдегиддекстран), которыми на второй стадии обрабатывают нативный (нестабилизированный) или предварительно стабилизированный глутаровым альдегидом ксеноперекард. При этом происходит химическая сшивка полисахарида и его ковалентное связывание с аминогруппами на поверхности коллагеновых волокон. На третьей стадии композиционный материал обрабатывают аминокликозидным антибиотиком с образованием ковалентносвязанного антибактериального слоя. Оставшиеся функциональные группы закрывают гепарином на четвертой стадии обработки в соответствии с блок схемой.



Блок схема. Синтез композиционного материала.

Таким образом, в работе предложен подход и разработаны основы метода получения биокомпозитного материала на основе ксеноперекарда или глисоновой капсулы печени, содержащего ковалентно связанные антибиотики и гепарин.

В работе использованы два различных типа антибиотика (амикацин и гентамицин), два типа носителей (диальдегиддекстран и эпоксипропилдекстран), два типа химических связей (легко гидролизующая азометиновая и трудно гидролизующая вторично аминная) и два вида биоткани (ксеноперекард и бычья глисоновая капсула печени).

Список литературы

1. Вирник А.Д. Декстан и его производные / Успехи химии, 1975 г. Вып.7. С. 1280-1307.
2. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V., Maleev V.I.

Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Material Chemistry. В. 2014. I 2. P.4310-4317.

3. Дятлов В.А., Фурсов Б.А., Зайцев В.В., Гололобов Ю.Г. Новый подход к защите биопротезов от бактериальной инфекции // Доклады. АН УССР. Б. 1987. №12. С.65-67

4. Цукерман Г.И., Фурсов Б.А., Бычкова В.А., Мищенко Б.П., Ярошинский Ю.Н., Зайцев В.В., Дятлов В.А., Матковская Т.А., Зайцев Л.В., Русанов Н.И. Перспективы дальнейшего развития проблемы биопротезирования клапанов сердца // Вестник Российской академии наук (Вестник АМН СССР). 1988. № 12. С. 56-60

5. Фурсов Б.А., Зайцев В.В., Дятлов В.А., Быкова В.А., Мищенко Б.П., Ярошинский Ю.Н., Перспективы использования биологических тканей в сердечно-сосудистой хирургии // Грудная и Сердечно-сосудистая Хирургия. 1989. №6. С.80-82.

УДК 661.183.12 621.357.669.268

Попов М.М., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С., Тележкина А.В.

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОГРУЖНЫХ МОДУЛЕЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Попов Максим Максимович, студент кафедры ТНВиЭП;

Некрасова Наталия Евгеньевна, доцент к.т.н., кафедра физической химии, e-mail: madjerre@mail.ru;

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н., кафедра ТНВиЭП;

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант кафедры ТНВиЭП;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9

Описаны три типа электролизеров, которые могут быть применены для регенерации электролитов хромирования. Проведено сравнение их характеристик по энергозатратам и количествам хромовой кислоты, которую возможно вернуть в технологический цикл. Описаны достоинства и недостатки, а также перспективы и опыт использования этих электролизеров в промышленности.

Ключевые слова: *электромембранные процессы, регенерация электролитов хромирования, хромовые покрытия, ионообменные мембраны.*

ELECTROMEMBRANE PROCESSES WITH IMMERSSED MODULES AS A NEW METHODE FOR REGENERATION OF CHROME PLATING ELECTROLYTE

Popov M.M., Nekrasova N.E., Kruglikov S.S., Telezhkina A.V.

Three types of electrolyzers for the regeneration of chromium electrolytes are described. Three types of electrolyzers were compared in terms of electricity consumption and regeneration quality. Advantages, disadvantages and industrial experience of use these electrolyzers were analysed.

Keywords: *electromembrane processes, regeneration of chrome plating electrolyte, chromium coatings, membranes.*

Введение

В настоящее время для нанесения твердых и износостойких покрытий на сталь, а также в комбинации с подслоем никеля или меди и никеля при получении защитно-декоративных покрытий используются электролиты на основе хромовой кислоты [1]. При выполнении стандартного технологического процесса хромирования для прогрева и активирования поверхности детали выдерживают некоторое время в растворе без тока. Причем, иногда даже включают кратковременный анодный импульс для улучшения сцепления покрытия с основой. При этом с поверхности деталей стравливается металл, а электролит постепенно загрязняется ионами этого металла.

Процесс электромембранного электролиза с использованием погружных электрохимических модулей является современным перспективным методом для решения задач разделения компонентов раствора и создания замкнутых технологических циклов [2,3]. В данной работе были проанализированы экспериментальные данные ряда предыдущих работ [2-6], проведены расчеты скорости переноса ионов хромата и железа и разработаны рекомендации для промышленной эксплуатации данных процессов.

Эксперимент

В работе рассмотрены три типа электролизеров.

1 Тип. Двухкамерный электролизер с катионообменной мембраной. В качестве анолита использовали 230 мл раствора электролита хромирования, разбавленного водой в несколько раз и содержащего примеси ионов железа и трехвалентного хрома. В качестве католита использовали 150 мл раствора серной кислоты с начальной концентрацией 10 г/л. В процессе электролиза катионы железа мигрировали через мембрану в катодную камеру. Переносу анионов сульфата в обратном направлении препятствовала катионообменная мембрана. В ходе процесса очистки электролита от ионов железа определяли концентрацию хромовой кислоты, трехвалентного хрома и железа в анолите, и также трехвалентного хрома и железа в католите. Концентрация хромовой кислоты практически оставалась постоянной в процессе очистки электролита. Поэтому очищенный от железа разбавленный электролит можно было использовать только как корректировочный раствор, восполняющий испарение воды из ванны хромирования и расход хромовой кислоты на образование хромового покрытия.

2 Тип. Трехкамерный электролизер, в котором анод был отделен анионообменной, а катод - катионообменной мембранами. В качестве католита использовали раствор серной кислоты с концентрацией 10 г/л, в качестве - анолита - очищенный разбавленный электролит хромирования. В средней камере находился электролит хромирования, содержащий примеси. В процессе электролиза концентрация хромовой кислоты в анодной камере постепенно увеличивалась, а в промежуточной уменьшалась. Для предотвращения диффузионного переноса хромовой кислоты из анодной камеры в промежуточную концентрацию этих растворов корректировали таким образом, чтобы исключить возникновения существенного перепада между концентрациями в анолите и в промежуточной камере.

3 Тип. Двухкамерный электролизер с анионообменной мембраной. В анодной камере содержался изначально сильно разбавленный электролит хромирования, не содержащий катионных примесей, концентрация которого увеличивалась по мере электролиза. В катодной камере - емкости, в которой размещали анодную камеру, содержался разбавленный электролит хромирования, содержащий примеси. Этот тип ячейки моделирует ванну улавливания после

операции хромирования, с установленным в ней погружным электрохимическим модулем (ПЭМом). В процессе электролиза анионы хромовой кислоты переносятся из промывной воды в ванне улавливания в камеру погружного модуля. Все примеси катионной природы, выносимые из ванны хромирования с выгружаемыми из нее деталями, не переходят через мембрану в ПЭМ, а постепенно накапливаются в промывной воде ванны улавливания. Часть анионов хромовой кислоты не успевает перейти через мембрану в ПЭМ и восстанавливается на катоде, образуя ионы трехвалентного хрома, однако основной катодной реакцией все же является разряд ионов водорода, что ведет к росту рН в ванне улавливания. При этом в первую очередь и в большей степени этот рост проявляется в прикатодном слое раствора. Конечным результатом этих процессов является образование в прикатодной зоне раствора труднорастворимых основных хроматов теми анионами хромовой кислоты, которые не успели перейти через мембрану в анолит, и катионами хрома(III) и железа(III). Таким образом, в принципе вполне возможна ситуация, когда вынос шестивалентного хрома от участка хромирования близок к нулю. Типы вышеописанных ячеек показаны на рисунке 1а)-в).

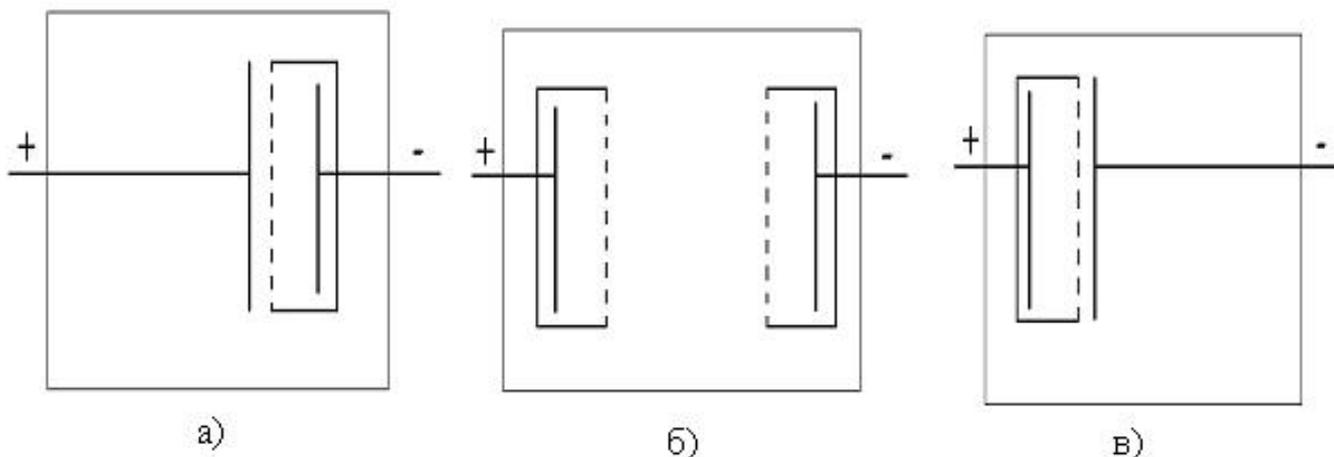


Рисунок 1. Типы ячеек. а) ячейка первого типа, б) ячейка второго типа, в) ячейка третьего типа

Результаты и их обсуждение

При увеличении концентрации хромовой кислоты для электролизера первого типа существенно возрастает скорость переноса. Поэтому при проведении электролиза в ячейке этого типа следовало бы использовать электролит без дополнительного разбавления. Однако это будет возможно только при условии использования мембраны типа «Нафион», устойчивой при любых концентрациях хромовой кислоты. В этом процессе будет иметь место перенос ионов сульфата из католита в анолит, что будет, конечно, недостатком такого способа. Это может происходить из-за снижения селективности мембраны по мере увеличения ионной силы раствора. Было

предложение заменить в католите серную кислоты хромовой. Однако это не дало положительного результата, так как хромовая кислота восстанавливалась на катоде. Это означает, что в результате частой корректировки католита добавлением хромового ангидрида возникнут значительные его потери.

При работе электролизеров второго типа ионы сульфата попадают в раствор в промежуточной камере, а не непосредственно в анолит. Из промежуточной же камеры ионы сульфата можно удалить достаточно легко, например, путем осаждения труднорастворимых сульфатов бария, кальция или свинца. Чтобы устранить диффузионный перенос хромата из анолита в

промежуточную камеру, концентрация хромовой кислоты в промежуточной камере должна быть не ниже, чем в анодной. При использовании электролизера второго типа процесс потребует в два раза больше электроэнергии (примерно 2500 кВтч/м³ при начальной концентрации регенерируемого 250 г/л) по сравнению с первым вариантом электролиза. Однако, данный метод характерен тем, что дает возможность, во-первых, очистить электролит от примесей и, во-вторых, многократно снизить поступление Cr(VI) в сточные воды гальванического участка. Это, в свою очередь, позволит создать практически безотходный и замкнутый технологический цикл для процесса хромирования. При подсчете можно обнаружить интересный факт, что при круглосуточной работе такого гальванического участка при силе тока 25 А и площади каждой мембраны около 0,1 м² в ванну хромирования будет возвращено 250 г/сутки хромовой кислоты, что обычно соответствует суточной программе участка твердого хромирования (порядка 4 м² площади хромируемой поверхности).

Электролизеры третьего типа требуют в несколько раз меньше энергозатрат, однако при этом в ванну хромирования удается вернуть только лишь 50% очищенной хромовой кислоты. Оставшиеся 50% восстанавливаются до трехвалентного хрома либо образуют в ванне улавливания легко удаляемый осадок основных хроматов трехвалентного хрома и железа. При использовании этого процесса достигается максимальная степень очистки сточных вод участка хромирования от соединений шестивалентного хрома при минимальных энергозатратах. В качестве примера можно сослаться на опыт работы такой установки на Уралвагонзаводе, где в результате одногодичной работы одной установки было возвращено в ванну хромирования 63 кг хромового ангидрида [7].

Необходимо подчеркнуть, что вышеописанные технические решения относятся исключительно у участкам твердого хромирования, где производственная программа составляет величину порядка 1—2 м²/час. Для процессов декоративного хромирования при нанесении многослойных покрытий медь-никель-хром или никель-хром производственная программа порядка 1-2 м² относится не к одному часу, а к нескольким минутам, поскольку сам процесс нанесения хромового покрытия толщиной 0,5-1 мкм продолжается 2-4 мин. Поэтому пропорционально возрастает и вынос электролита из ванн хромирования в ванны улавливания. Для участков

декоративного хромирования рекомендуется последовательная промывка хромированных деталей в двух ваннах улавливания, в каждой из которых установлен погружной электрохимический модуль. Успешный опыт опробования такого двухступенчатого процесса осуществлен на Московском часовом заводе.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-4783.2018.1

Литература

1. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование, 2-ое изд. М. Изд. Центр РХТУ им. Д.И. Менделеева 2013.
2. Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Применение анода – Ti/IrO₂/SnO₂/PbO₂ в растворе пассивирования кадмия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т.25. №4. С.
3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Гальванический участок без очистных сооружений // Практика противокоррозионной защиты. 2017. Т.86. № 1. С. 41.
4. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования // Мембраны и мембранные технол.. 2016. Т.6. № 3. С. 305.
5. Kruglikov S.S., Kolotovkina N., Ladygina T. Removal of iron and other cationic impurities from chromium plating solutions // Proc. NASF SUR/FUIN'2009 Conf. P. 48.
6. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Невмятуллина Х.А., Харин П.А., Кругликова Е.С. Применение двухкамерного погружного электрохимического модуля (ПЭМ) для повышения устойчивости свинцового анода в агрессивных средах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017, Т. 24. № 1. С. 22.
7. Курушина Н.В., Клещевникова И.В. Внедрение новых технологий нейтрализации стоков // Экология производства. 2006, № 2 (3).
8. Кругликов С. С. Основные направления использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ) // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2007. — Т. 15, № 3. — С. 62–65.

УДК 541.11 + 541.8

Крушева М.А., Соловьев С.Н.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ТОЛУОЛЕ, О-КСИЛОЛЕ И О-ДИХЛОРБЕНЗОЛЕ ПРИ 288.15 К**Крушева Мария Анатольевна**, аспирант, ассистент кафедры Общей и неорганической химии;**Соловьев Сергей Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии; e-mail:snsol@muctr.ru

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

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

*В герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой при 288.15 К измерены энтальпии растворения фуллерена C₆₀ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при различных концентрациях растворенного вещества. Найдены стандартные энтальпии растворения C₆₀ в названных растворителях.***Ключевые слова:** фуллерены, растворимость, энтальпия растворения.**THERMOCHEMISTRY OF SOLUTIONS OF FULLERENE C₆₀ IN TOLUENE, O-XYLENE AND O-DICHLOROBENZENE AT 288.15 K**

Krusheva M.A., Solov'ev S.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The enthalpy of C₆₀ fullerene dissolution in toluene, o-xylene and o-dichlorobenzene at different concentrations was measured in a hermetic high-sensitivity calorimeter with an isothermal jacket at 288.15 K. The standard enthalpy of dissolution of C₆₀ is found in the named solvents.***Keywords:** fullerenes, solubility, enthalpy of dissolution.

Одним из необычных свойств растворов C₆₀ в ряде растворителей является наличие температурной зависимости растворимости, проходящей через максимум в районе 295-305 К [2]. Такое поведение, помимо всего прочего, указывает на смену знака энтальпии растворения, по крайней мере, в области растворов, близких к насыщению. Поскольку растворимость C₆₀ в органических растворителях крайне мала, смена знака энтальпии растворения, скорее всего, должна наблюдаться при любых концентрациях. К работе привлечены толуол, о-ксилол, о-дихлорбензол – растворители, для которых убедительно выявлена температурная зависимость растворимости, проходящая через максимум [2].

Ранее [1] нами были измерены энтальпии растворения C₆₀ в названных растворителях при 3-4 концентрациях и температуре 298.15 К, были найдены стандартные величины. Все значения энтальпий растворения были экзотермическими.

В данной работе предпринята попытка измерить энтальпии растворения C₆₀ в толуоле, о-дихлорбензоле и о-ксилоле в области разбавленных растворов при 288.15 К.

Экспериментальная часть

Фуллерен C₆₀ был выделен исследователями из РНЦ "Курчатовский институт" из продуктов испарения графита. После перекристаллизации из толуола препарат содержал не менее 99.9 масс. % основного вещества.

Измерения энтальпий растворения выполняли в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [3], имевшем термометрическую чувствительность порядка 8×10^{-6} К, калориметрическую чувствительность 8×10^{-3} Дж, точность поддержания постоянной температуры оболочки ± 0.003 К. Полупроводниковый термометр сопротивления был откалиброван по образцовому

термометру и найдено: сопротивление термометра при 288.15 К равно 15680 Ом, температурный коэффициент сопротивления 660 Ом/К.

Тепловое значение калориметра, заполненного 160.0 г толуола, 170.0 г о-ксилола, 210.0 г о-дихлорбензола измеряли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1 % в сериях из пяти опытов, оно составило (Дж/Ом): 0.926 ± 0.003 (толуол, 288.15 К); 0.940 ± 0.003 (о-ксилол, 288.15 К); 0.880 ± 0.002 (о-дихлорбензол, 288.15 К).

Концентрации растворов фуллерена составляли десятитысячные доли молярности, теплоемкости таких растворов в пределах погрешности совпадают с теплоемкостями растворителей. Приведенные выше величины теплового значения калориметра, заполненного растворителем, использовали при расчетах количества теплоты в опытах по измерению энтальпий растворения C₆₀ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле.

Толуол, о-ксилол и о-дихлорбензол марки "х.ч." Использовали без дополнительной очистки. Надежность работы калориметрической установки проверяли путем измерения энтальпии растворения KCl_(к) в воде при 298.15 К и концентрации раствора 0.004 м. Полученное значение 17.32 ± 0.05 кДж/моль в пределах погрешности совпадает с наиболее надежными литературными данными [4]. Теплота разбивания стеклянной ампулы, измеренная в специальных опытах, составляла 0.000 ± 0.003 Дж.

Результаты измерений представлены в таблице 1, где также дана краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов: t_0 – начальная температура опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра; m – навеска C₆₀; Q – количество теплоты в опыте за счет растворения; ΔH – энтальпия растворения.

Таблица 1. Энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288.15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	ΔR , Ом	m, мг	Q, Дж.	ΔH , кДж/моль
1*	2	3	4	5	6
Толуол, 288.15 К					
684.521	0.045	-0.697	47.25	0.646	-9.85
679.678	-0.037	-0.728	50.10	0.674	-9.7
678.322	-0.052	-0.656	45.40	0.607	-9.64
685.479	0.073	-0.709	47.95	0.657	-9.87
690.278	0.126	-0.795	55.20	0.736	-9.61
$\Delta H_{cp} = -9.73$ кДж/моль; $\delta = 0.05$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.14$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00028					
677.128	-0.092	-0.453	31.15	0.419	-9.70
678.943	-0.085	-0.484	33.70	0.448	-9.58
684.834	0.071	-0.489	34.25	0.452	-9.52
686.084	0.087	-0.441	30.50	0.408	-9.64
692.837	0.133	-0.475	32.85	0.440	-9.66
$\Delta H_{cp} = -9.62$ кДж/моль; $\delta = 0.03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.08$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00028					
680.341	0.006	-0.318	22.15	0.294	-9.58
677.916	-0.054	-0.345	24.05	0.319	-9.56
676.833	-0.067	-0.288	20.20	0.267	-9.52
689.443	0.099	-0.338	23.75	0.313	-9.49
685.256	0.055	-0.326	22.90	0.302	-9.51
$\Delta H_{cp} = -9.53$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00020					
О-ксилол, 288.15 К					
676.428	-0.092	-0.737	50.15	0.692	-9.95
687.131	0.073	-0.697	47.70	0.655	-9.90
688.318	0.082	-0.723	53.20	0.679	-9.80
687.292	0.077	-0.739	49.95	0.695	-10.2
680.417	-0.015	-0.763	51.65	0.717	-10.1
$\Delta H_{cp} = -10.00$ кДж/моль; $\delta = 0.07$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.20$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00041					
685.022	0.072	-0.529	35.15	0.498	-10.2
684.327	0.068	-0.482	31.40	0.453	-10.4
691.418	0.116	-0.553	36.65	0.519	-10.5
677.219	-0.077	-0.495	33.20	0.465	-10.1
678.014	-0.081	-0.530	34.85	0.498	-10.3
$\Delta H_{cp} = -10.30$ кДж/моль; $\delta = 0.07$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.20$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00028					
681.735	0.032	-0.287	18.35	0.270	-10.6
682.024	0.044	-0.261	16.40	0.246	-10.8
678.328	-0.034	-0.314	20.25	0.295	-10.5
679.002	-0.025	-0.346	21.30	0.325	-11.0
680.134	-0.014	-0.320	19.90	0.301	-10.9
$\Delta H_{cp} = -10.80$ кДж/моль; $\delta = 0.1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.3$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00016					
О-дихлорбензол, 288.15 К					
692.017	0.117	-1.085	55.15	0.956	-12.5
693.415	0.129	-1.208	60.30	1.063	-12.7
678.426	-0.081	-1.167	57.80	1.0247	-12.8
678.839	-0.069	-1.159	59.75	1.020	-12.3
681.279	0.036	-1.313	56.35	1.016	-13.0
$\Delta H_{cp} = -12.70$ кДж/моль; $\delta = 0.1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.30$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00058					
685.718	0.066	-0.711	34.15	0.626	-13.2
685.029	0.051	-0.612	30.10	0.538	-12.9
676.739	-0.049	-0.663	32.80	0.583	-12.8
676.427	-0.034	-0.605	29.95	0.532	-13.3
675.635	-0.071	-0.640	31.20	0.563	-13.0
$\Delta H_{cp} = -13.0$ кДж/моль; $\delta = 0.1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.30$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00021					
682.173	0.035	-0.362	17.25	0.318	-13.3
678.299	-0.031	-0.334	15.80	0.294	-13.4
681.836	0.029	-0.403	18.80	0.355	-13.6
684.175	0.062	-0.406	19.95	0.357	-12.9
678.923	-0.043	-0.304	14.30	0.268	-13.5
$\Delta H_{cp} = -13.3$ кДж/моль; $\delta = 0.1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.30$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00011					

*Для 288.15 К приведено значение t_0 -15000.

Обработка и обсуждение результатов

Концентрационная зависимость энтальпий растворения C_{60} во всех трех растворителях невелика (или практически отсутствует); при нахождении стандартных энтальпий растворения, помимо результата линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию, учитывали также энтальпию растворения при минимальной концентрации. Найденные в работе стандартные энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288.15 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288.15 К

растворитель	288.15 К
толуол	-9.40 ± 0.15 (кДж/моль)
о-ксилол	-11.30 ± 0.3 (кДж/моль)
о-дихлорбензол	-13.5 ± 0.4 (кДж/моль)

В таблице 3 представлены стандартные термодинамические характеристики растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288.15 К; для температуры 298.15 К даны результаты нашей более ранней работы [1]. В качестве стандартного состояния принят гипотетический одномолярный

раствор со свойствами бесконечно разбавленного раствора. Следует отметить при анализе данных таблицы 3, это отрицательная энтропия растворения для всех исследованных систем, что указывает на наличие постоянного взаимодействия в жидких системах, компенсирующего обычный рост энтропии при растворении. Правда необходимо помнить о солидном размере молекулы C_{60} – в пересчете на 1 атом (1 моль атомов) углерода падение энтропии невелико.

Список литературы

1. Ахапкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н., Фирер А.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т.91. №2. С.304.
2. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т.168. №11. С. 1195.
3. Соловьев С.Н., Шаталов К.И., Дупал А.Я. // Журн. физ. химии. 2014. Т.88. №5. С. 902.
4. Термические константы веществ /Под ред. В.П. Глушко. Вып. 10, часть 2. М.: ВИНТИ. 1981. 441 с.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288.15 (1); 298.15 К (2)

Стандартная термодинамическая функция	толуол	о-ксилол	о-дихлорбензол
ΔG°_{sol}	13.1 ± 0.3 (1)	12.3 ± 0.3 (1)	– (1)
	13.4 ± 0.3 (2)	11.7 ± 0.3 (2)	12.1 ± 0.3 (2)
ΔH°_{sol}	-9.40 ± 0.15 (1)	-11.3 ± 0.3 (1)	-13.5 ± 0.4 (1)
	-8.65 ± 0.10 (2)	-10.00 ± 0.10 (2)	-12.90 ± 0.12 (2)
ΔS°_{sol}	-78 ± 1 (1)	-82 ± 1 (1)	– (1)
	-72 ± 1 (2)	-73 ± 1 (2)	-84 ± 1 (2)

УДК 541.135:546.718

Волков М.А., Кузнецов В.В., Герман К.Э., Жирухин Д.А.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**Волков Михаил Александрович**, Аспирант кафедры общей и неорганической химии, e-mail: Mendeleev93@Yandex.ru;**Кузнецов Виталий Владимирович**, д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии;**Жирухин Денис Александрович**, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Герман Константин Эдуардович, к.х.н. доцент, заведующий лабораторией химии технеция РАН;

ИФХЭ РАН корпус радиохимии, 117342, Москва, ул. Обручева, 40, стр. 1

*Исследование кинетики электровосстановления пертехнетата калия и установление возможности восстановления технеция до металлического состояния из водных растворов с нейтральным pH содержащим большие количества лиганда. в работе рассмотрен механизм восстановления пертехнетата калия, предложен метод нанесения технециево-оксидных покрытий.***Ключевые слова:** электровосстановление технеция, технециевые покрытия, механизм восстановления.**STUDY OF KINETICS OF ELECTRICAL PROTECTION OF PERTECHNETAT ION IN NEUTRAL WATER SOLUTIONS**

Volkov M.A., Kuznetsov V.V., Zhiruhin D.A., German K.E.*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* Institute of Physicochemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*Study of the kinetics of the electroconstruction of potassium pertechnetate and the establishment of the possibility of the restoration of technetium to the metallic state from aqueous solutions with a neutral pH containing large amounts of ligand. The mechanism of restoration of potassium pertechnetate is considered in the work, a method of applying technetium-oxide coatings is proposed.***Keywords:** Electro-reduction of technetium, technetium coating, recovery mechanism.**Введение**

Проблема загрязнения окружающей среды соединениями технеция в последние десятилетия привлекла к себе немало внимания. Применение различных химических и физических методов извлечения следовых количеств технеция из ОЯТ не позволяет достичь полного его удаления. Электрохимическое восстановление соединений технеция в его различных степенях окисления привлекает внимание исследователей как наиболее простой и эффективный метод извлечения технеция из ОЯТ. Электрохимическое восстановление пертехнетат-иона из нейтральных и щелочных сред приводит к осаждению на катоде оксидных осадков [1], что объясняется диспропорционированием его восстановленных форм.

При исследовании электрохимического поведения пертехнетат-иона в нейтральных и щелочных водных растворах на твердых электродах, установлена схожесть его механизма электровосстановления с уже изученными ранее соединениями Мо (VI), электровосстановление которого из щелочных и нейтральных сред так же приводит к образованию на катоде оксидных осадков, вызванных диспропорционированием восстановленных соединений молибдена [2]. Однако в 2016 году в литературе появились сообщения о возможности электрохимического восстановления до металлического состояния соединений молибдена из нейтральных растворов, содержащих высокие концентрации ацетатов, выступающих в качестве лигандов [3].

Методика исследования

Электровосстановление соединений Тс(VII) было изучено* в предложенном в [3] концентрированном ацетатном электролите, содержащем (моль л⁻¹): ацетата аммония – 7.0, ацетата калия – 7.0, пертехнетат калия – 4*10⁻³, pH = 7.0. Используемые ацетаты соответствовали квалификации х.ч. и дополнительной очистке не подвергались, пертехнетат калия синтезировался на месте, освидетельствование продукта подтвердило соответствие квалификации ос.ч. 7-5. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, удельное электрическое сопротивление которой было не меньше, чем 18 МОм см. Все эксперименты были проведены при температуре 22°C. Растворы готовили непосредственно перед проведением вольтамперометрических измерений.

Полярнографические измерения проводили в продуктом аргоном (ос.ч.) растворе при температуре 22±2°C в трехэлектродной ячейке относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. В качестве противоиэлектрода была использована платиновая проволока. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Характеристики р.к.э. были следующими: диаметр 0.05 мм, время жизни ртутной капли 0.2 с, массовый расход ртути 1.2 мг/с.

Результаты и их обсуждение

Электровосстановление пертехнетат-ионов было подробно изучено полярнографическим методом как в кислых, так и в щелочных средах [4]. Предложенный в [3] электролит для осаждения молибдена в силу схожего механизма восстановления был предложен для изучения процесса осаждения технеция, в качестве исходного препарата технеция был применен пертехнетат калия.

Состав электролита приводится в таблице 1. Восстановление пертехнетат-ионов в водных нейтральных растворах, содержащих большое количество ацетатов происходит ступенчато аналогично молибдену. Кинетика электрохимического восстановления пертехнетатов осложнена адсорбционными явлениями на катоде. Параллельно с этим протекают окислительно-восстановительные реакции между исходным соединением Тс(VII) и его восстановленными формами (Тс(V), Тс(IV)). На кинетику электровосстановления оказывает существенное влияние природа материала катода, что косвенно может быть связано с образованием поверхностных гидратированных оксидов технеция.

Таблица 1. Состав электролита.

Ацетат аммония, г/л	540-600
Ацетат калия, г/л	650-700
Пертехнетат калия, г/л	≥1-2
Вода	До литра
pH электролита	7

На рис.1 приведены полярограммы рассматриваемого электролита при различных температурах с концентрацией пертехнетата калия $c = 10$ мМоль. Волна 1 ($E_{1/2} = -0.61$ В (н.к.э.)) соответствует 2-х электронному восстановлению.

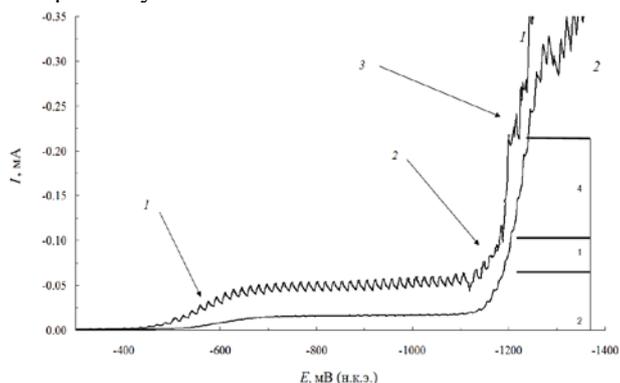


Рис. 1. Полярограммы электролита при различных температурах.

Протяженность волны составляет приблизительно 200мВ, что говорит о необратимости процесса восстановления. На основании этого можно говорить о последовательном протекании серии быстрых электрохимических реакций, протекающих при близких потенциалах. Кажущийся угол волны составляет примерно 29.5мВ, что подтверждает ее двух электронную природу. Предположительно в процессе электровосстановления Тс(VII) на первом этапе промежуточное, неустойчивое соединение Тс(VI) которое в дальнейшем переходит в соединение Тс(V). Волна 2 ($E_{1/2} = -1145$ мВ (н.к.э.)) соответствует одноэлектронному восстановлению. Поскольку Тс(V) судя по кривой (рис.1) склонен к образованию адсорбционного слоя то при нормальной температуре волна его восстановления почти не проявляется (кривая 2), более того она накладывается на волну следующего процесса. Для более четкой идентификации этой волны получены полярограммы при различных температурах (кривая 1 $T = 80^\circ\text{C}$), в экспериментах с повышенной температурой применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод, потенциал которого был пересчитан относительно насыщенного каломельного

электрода. Из полученных кривых была рассчитана величина температурного коэффициента $\omega > 0.5\%/^\circ\text{C}$, что подтверждает адсорбционную природу явлений на поверхности катода [5]. Волна 3 ($E_{1/2} = -1200$ мВ (н.к.э.)) соответствует четырех электронному восстановлению адсорбированных соединений технеция до металла. Анализ осадков показал наличие оксидов низких степеней окисления технеция, что объясняется невозможностью полностью исключить процессы диспропорционирования Тс(VI) и Тс(V).

Возможность нанесения технециевых покрытий из нейтральных водных растворов почти не рассматривалась. Ранее считалось, что металлический технеций из нейтральных водных растворов выделить если и возможно то затруднительно, это связано с образованием гидратированных оксидов и реакциями гидролиза восстановленных форм технеция, в электролите с высокими концентрациями ацетатов происходит подавление реакций гидролиза. Электроосаждение технеция на твердых электродах из рассматриваемого раствора протекает при низких плотностях тока, что к слову не характерно для соединений молибдена. Режимы электроосаждения металлооксидного покрытия технеция приведены для медного катода в таблице 2. Выход по току процесса электроосаждения точно рассчитать затруднительно, поскольку осадки содержат несколько оксидных фаз. Применение описанного выше электролита для извлечения технеция открывает новые возможности в области нанесения технециевых покрытий из водных растворов и получение новых функциональных материалов на его основе.

Таблица 2. Рекомендуемые режимы электроосаждения

Температура, $^\circ\text{C}$	20-40
Плотность тока, А/дм ³	0,4-0,7

Выводы

В предложенной работе частично рассмотрен механизм электровосстановления пертехнетат-ионов в нейтральном водном растворе содержащим большое количество ацетатов. Установлено наличие адсорбционных явлений в процессе ступенчатого восстановления пертехнетатов. Приведен анализ катодных осадков. Экспериментально определены наиболее оптимальные условия для извлечения технеция из сточных вод и ОЯТ в виде металла и оксидов.

*Все эксперименты проводились на базе ИФХЭ РАН в лаборатории химии технеция по адресу: Москва, ул. Обручева, д. 40.

Список литературы:

1. Rard, J. A.(ed.); Chemical Thermodynamics of Technetium, Elsevier: New York, 1999, pp. 74-96.
2. Kuznetsov V.V., Pavlov M.R., Zimakov D.I., Chepeleva S.A., Kudryavtsev V.N., // Russ. J. Electrochem. 2004. V. 40. P. 711–715.
3. Fatima Nemla, Djellal Cherrad. // Applied Surface Science. 2016. V. 375. P. 1-8.
4. Grassi J., Devynck J. and Tremillon B. // Analytica Chemical Acta. 1979. V.107. P. 47-58.
5. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Химия. 1975. С. 65-78.

УДК 541.133

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербатов В.В.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕАкимова Ирина Алексеевна, студент факультета естественных наук, e-mail: akimosha1@yandex.ru;Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;Щербатов Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru;

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

*В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде (ДМСО). При повышении концентрации удельная электропроводность растворов проходит через максимум. Получено уравнение, позволяющее на основании максимальной при данной температуре электропроводности и отвечающей ей концентрации рассчитывать удельную проводимость исследованных растворов.***Ключевые слова:** 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид, диметилсульфоксид, электропроводность.**ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF 1-BUTYL-3-METHYL PYRIDINE BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULPHONYL}IMID CONCENTRATED SOLUTIONS IN DIMETHYLSULPHOXIDE**

Akimova I.A., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.

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

*In the temperature range 20-65 °C, the specific electric conductivity of concentrated solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide in dimethylsulfoxide (DMSO) was measured. As the concentration increases, the specific electrical conductivity of the solutions passes through a maximum. An equation is obtained that allows one to calculate the conductivity of the solutions studied on the basis of the maximum electrical conductivity at the given temperature and the concentration corresponding to it.***Key words:** 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide, dimethylsulfoxide, electrical conductivity.

«Зеленая химия» предъявляет повышенные требования к индивидуальным и смешанным растворителям, в которых протекает значительное число химических процессов. В первую очередь речь идет о термической устойчивости, взрывоопасности, воспламеняемости и токсичности. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют ионные жидкости (ИЖ), поскольку они 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], строение ионных жидкостей и их растворов, а также их физико-химические свойства мало изучены. Имеющиеся в литературе данные по свойствам ионных жидкостей не всегда согласуются между собой, а физико-химические свойства растворов ионных жидкостей мало 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

концентрированных растворах. Будут ли они проявлять закономерности, характерные для растворов слабых [3-6] или сильных [7,8] электролитов. Поэтому актуальным является проведение кондуктометрических исследований концентрированных растворов ИЖ.

В настоящей работе были проведены кондуктометрические исследования концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ДМСО. Исследуемые растворы готовились весовым методом. Ионная жидкость высушивалась в сушильном шкафу при температуре 60 °С под вакуумом в течение трех часов. 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 $R - 1/F$ [11]. Константа кондуктометрической ячейки определялась путем измерения сопротивления

калибровочных растворов КСI, удельная проводимость которых определена с высокой точностью [12]. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

При всех исследованных температурах удельная ЭП растворов ИЖ-IV в ДМСО при повышении концентрации проходит через максимум (рис. 1). Как следует из полученных данных (рис. 1), положение максимума удельной ЭП на оси концентраций немного смещается в сторону более высоких концентраций при повышении температуры, т.е. характер концентрационной зависимости удельной электропроводности ИЖ-IV в диметилсульфоксиде напоминает аналогичные зависимости для растворов неассоциированных (сильных) электролитов [7,8].

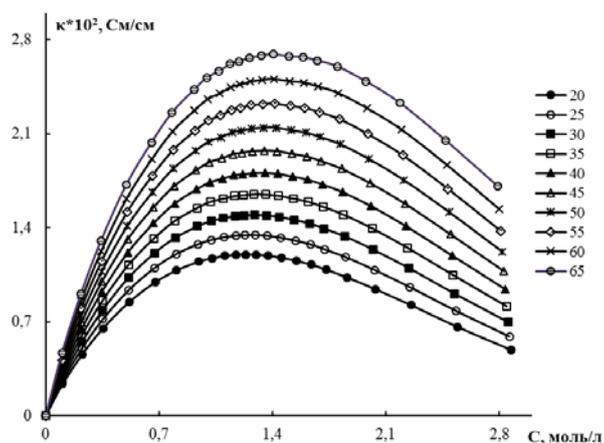


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ-IV в ДМСО от концентрации; значения температур (°C) указаны на графике

Особый интерес представляет выяснение природы экстремума на концентрационных зависимостях ЭП (рис. 1). Максимум удельной ЭП растворов ИЖ в ДМСО в зависимости от температуры наблюдается при концентрациях $\approx 1,2 - 1,4$ моль/л. Существование максимума, как и в случае водных растворов электролитов [7,8], может быть связано с процессами ассоциации в растворах [13-15]. Проведенные нами оценки с использованием значений плотностей растворов показывают, что в исследуемых растворах на одну молекулу ИЖ при концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП, приходится $\approx 5 - 7$ молекул ДМСО. Можно предположить, что приведенная выше величина отвечает числам сольватации ИЖ в ДМСО.

В разбавленных растворах ИЖ молекул растворителя хватает для сольватации ионов и удельная ЭП повышается с ростом концентрации ИЖ. При концентрации ИЖ, превышающей $\approx 1,2 - 1,4$ моль/л молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов ИЖ. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной проводимости рассматриваемых растворов ИЖ в ДМСО, которая

уменьшается с ростом концентрации в области $C \geq (1,2 - 1,4)$ моль/л.

Для обобщения значений удельной ЭП растворов ИЖ в ДМСО были использованы приведенная ЭП (отношение κ/κ_{\max}) и приведенная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{\max}) [8-10,13]. Для всех концентраций и температур в работе были рассчитаны значения приведенной ЭП κ/κ_{\max} и приведенной концентрации c/c_{\max} для растворов ИЖ в ДМСО.

На рис. 2 представлены зависимости $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ для растворов исследованной ИЖ в ДМСО. Из представленных на этом рисунке данных следует, что во всем исследованном интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ укладываются все значения приведенной ЭП. Рассматриваемая зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ для растворов ИЖ в ДМСО (рис. 2) описывается уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,2848(c/c_{\max})^3 - 1,5681(c/c_{\max})^2 + 2,2855(c/c_{\max}). \quad (1)$$

Значения κ_{\max} и c_{\max} для исследованных растворов ИЖ представлены в таблице.

Таблица. Значения κ_{\max} и c_{\max} для исследованных растворов ИЖ

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\max},$ моль/л	$\kappa_{\max},$ См/м	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\max},$ моль/л	$\kappa_{\max},$ См/м
20	1,234	1,200	45	1,351	1,974
25	1,295	1,346	50	1,346	2,145
30	1,290	1,496	55	1,416	2,324
35	1,286	1,649	60	1,410	2,507
40	1,355	1,808	65	1,405	2,692

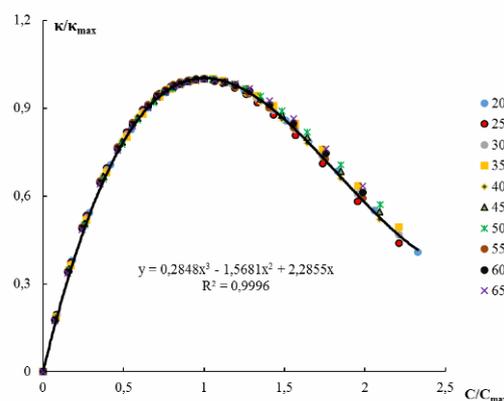


Рис. 2. Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации для растворов ИЖ-IV в ДМСО; значения температур (°C) указаны на графике

Уравнение (1) может использоваться для оценки удельной ЭП растворов ИЖ в ДМСО в интервале температур 20 – 65 °C, на основе значений κ_{\max} и

c_{\max} , приведенных в таблице. Погрешность такого расчета не превышает 5 %.

Список литературы

1. Асланов Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей. /Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Р.Л. Абрамычева. –М.: Изд-во МГУ, 2005. –272 с.
2. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. // Chem. Sic. Rev. 2008. V. 37. P. 123-150.
3. Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов аммиака. // В сборнике: Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2008. С. 83-90.
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., Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д. Электропроводность системы аммиак-вода //Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 321–323.
6. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность системы ассоциированный электролит – вода. //Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1573–1575.
7. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Понамарёва Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей. //Электрохимия. 2008. Т. 44. № 10. С. 1275–1280.
8. Щербаков В.В. Закономерность электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов. //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394–1397.
9. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Электропроводность систем гидроксид щелочного металла – вода. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 1034-1036.
10. Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных водных растворов сульфатов некоторых переходных металлов. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 29-34
11. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures //J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 209-219.
12. Wu Y. C., Koch W.F., Pratt K.W. Determination of the absolute specific conductance of primary standard KCl solutions // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1991. V. 96. P. 191.
13. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Электрическая проводимость растворов некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле. // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 12. С. 36-41.
14. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства растворителей. /Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. 132 с.
15. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.

УДК 628.16.067:661.183.12:669.73

Тележкина А.В., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С., Кузнецов В.В., Капустин Е.С.

НОВЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант, кафедра ТНВиЭП;

Некрасова Наталия Евгеньевна, доцент к.т.н., кафедра физической химии, e-mail: madjerre@mail.ru;

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н., кафедра ТНВиЭП;

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор, д.х.н., кафедра общей и неорганической химии;

Капустин Егор Сергеевич, аспирант, кафедра общей и неорганической химии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл. д. 9

Предложен и протестирован новый анодный материал для процесса извлечения кадмия из агрессивных сред электромембранным методом. Новые аноды изготавливаются путем нанесения на титановую подложку диоксидов иридия и олова с последующей термообработкой и электроосаждением диоксида свинца. Новый анод был успешно испытан в хромат-содержащем растворе, содержащем азотную кислоту и применяющемся для пассивации кадмированных деталей.

Ключевые слова: кадмиевые покрытия, растворы пассивации, извлечение кадмия

NEW ANODE MATERIAL FOR THE REMOVAL OF CADMIUM IONS FROM PROCESS SOLUTIONS

Telezhkina A.V., Nekrasova N.E., Kruglikov S.S., Kuznetsov V.V., Kapustin E.S.

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

A new anode material for the recovery of cadmium from aggressive process solutions by electromembrane method was developed and tested. New anodes are made by applying on dioxides of tin and iridium on titanium substrate followed by heat-treatment and electrodeposition of lead dioxide. New anode was tested successfully in the chromate-based solution, containing nitric acid and used in industry for the passivation of cadmium-plated parts.

Key words: cadmium coatings, passivating solutions, recovery of cadmium.

Процессы электрохимического кадмирования находят широкое применение в авиационной промышленности и судостроении. В тоже время кадмий – один из наиболее высокотоксичных металлов. В связи с этим, традиционный реагентный метод обезвреживания сточных вод от участка кадмирования, как правило, не может обеспечить выполнение требований по ПДК для ионов кадмия в очищенных стоках. Основная причина - образование хорошо растворимых и прочных комплексов с молекулами аммиака, появляющимися в обрабатываемых сточных водах при добавлении к ним щелочных реагентов (каустика или известкового молока) с целью осаждения гидроксидов тяжелых металлов, в том числе, гидроксида кадмия. Одним из перспективных и экономически целесообразных методов решения данной проблемы для гальванических предприятий является применение электромембранных методов, но не на общезаводских очистных сооружениях, а непосредственно на участке кадмирования. Электромембранные методы позволяют не только снизить содержание ионов кадмия до нормы ПДК, но и регенерировать технологические растворы, которые в обычных условиях эксплуатации подлежат периодическому сбросу и полной замене

свежими. [1-5]. Электромембранные методы извлечения ионов металлов из отработанных растворов и ванн улавливания высокоэффективны и для таких процессов, как электрохимическое хромирование, цинкование, меднение, никелирование, травление [6-16].

Однако перечисленные растворы часто содержат ионы нитрата, ацетата и хлорида, что исключает возможность использования в них свинцовых анодов [7]. Промышленные испытания анодов из платинированного титана или ниобия показывают их недостаточную устойчивость. Известны аноды, изготовленные путем электроосаждения толстых слоев диоксида свинца на металлическую подложку. При этом в качестве подложки не используют драгметаллы. Это неизбежно приводит к образованию коротко-замкнутого коррозионного элемента на границе пористого слоя диоксида свинца, с которым контактирует благородный металл. При этом катодом в коррозионном элементе является диоксид свинца, а разрушающимся в процессе коррозии анодом – металл, на который был осажден диоксид свинца.

В данной работе были проведены лабораторные испытания титанового анода с оксидно-иридиевым покрытием на поверхность которого был

дополнительно осажден слой диоксида свинца толщиной около 10 мкм. [16].

Для проведения испытаний 200 мл исследуемого раствора, содержащего: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,038-0,095 моль/л, Na_2SO_4 0,07-0,14 моль/л и HNO_3 0,158-0,317 моль/л, помещали в анодную камеру электролизера. В качестве католита использовали 200 мл раствора H_2SO_4 0,2 моль/л. Камеры электролизера были разделены мембраной МК-40Л, площадь которой составляла около 70 cm^2 . В качестве анода использовали титановый анод с оксидно-иридиевым покрытием, на поверхность которого был дополнительно осажден тонкий слой диоксида

свинца. Площадь анода - 11 cm^2 . В качестве катода использовали титановую пластину площадью 37 cm^2 . Электролиз проводили при $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ и силе тока 0,5 А. Для определения массы кадмия, выделившегося на катоде, и убыли массы анода, катод и анод извлекали из электролизера, промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Порошкообразный кадмий механически удаляли с поверхности катода. В пробах раствора анолита определяли концентрацию ионов хрома(III). Для получения 1 m^2 поверхности анода потребовалось около 50 мг иридия. Результаты эксперимента сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Данные экспериментальных результатов.

T, час	3	6	6,5	4	5,5	5
m анод до, г	2,01	2,015	2,005	2,01	2,01	2,015
m катод до, г	68,48	68,485	68,475	68,485	68,485	68,485
m анод после, г	2,015	2,005	2,015	2,015	2,01	2,01
m катод после, г	68,485	68,555	68,710	68,635	68,58	68,585
m Cd, г	0,005	0,07	0,155	0,15	0,095	0,1
$I_{Kt}, \text{A/cm}^2$	0,01377	0,01377	0,01377	0,01377	0,01377	0,01377
$I_{An}, \text{A/cm}^2$	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
S Kt, cm^2	37,1	37,1	37,1	37,1	37,1	37,1
S An, cm^2	11	11	11	11	11	11

Для того, чтобы убедиться в эффективности процесса очистки раствора от ионов кадмия, был выбран раствор пассивирования, мало находившийся в эксплуатации, т.е. с низким содержанием ионов кадмия. На начальной стадии процесса электролиза наблюдается быстрое увеличение количества выделившегося кадмия. Это объясняется тем, что ионы кадмия до начала процесса электролиза вообще отсутствуют в католите. Если рассчитать скорость извлечения ионов кадмия из раствора, то можно увидеть, что после двадцатого часа электролиза она снижается. График же будет иметь максимум на этой временной точке. Наличие максимума объясняется тем, что после него снижается скорость поступления ионов кадмия из-за снижения концентрации этих ионов в анолите. Следовательно, к этому моменту времени достаточно большая доля ионов кадмия уже перешла в катодную камеру. Сделав прикидочные расчеты, можно приблизительно оценить начальную концентрация ионов кадмия в растворе пассивирования около 5-6 г/л. При этом за время одного опыта было извлечено 4 г/л. Выделившийся на катоде порошкообразный кадмий показан на рисунке 1.

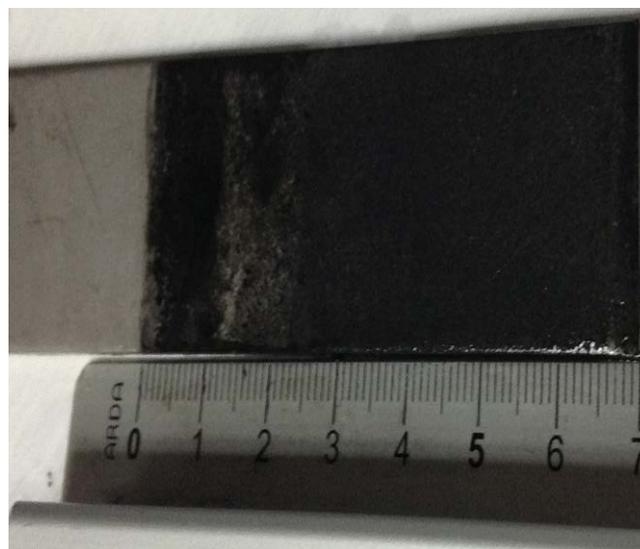


Рис. 1. Фотография титанового катода с выделившимся на нем порошкообразным кадмием.

Таким образом, метод извлечения ионов кадмия из агрессивных растворов с использованием предложенного анода, показал высокую эффективность. При его использовании удается достичь практически полного извлечения ионов кадмия из раствора пассивирования. Если в промышленности такой электролиз будет осуществляться непрерывно, что является обычным условием эксплуатации таких растворов

пассивирования, то можно обеспечить непрерывное превращение ионов хрома (III) в хромат. Это даст возможность полностью устранить периодическую замену этого раствора, а, следовательно, его непрерывную эксплуатацию в замкнутом технологическом цикле. Возможно, для достижения данного результата необходимо будет заменить двухкамерную систему трехкамерной.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-4783.2018.1

Литература

1. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S. Operation of Passivating Solutions without Periodic Dumping. Industrial Experience. Proceedings NASF SUR/FIN, 2011 Conf. 14-17 June, Rosemond, IL, USA, P. 837-844.
2. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электролитического хромирования. Мембраны и мембранных технологии. 2016, Т. 56, № 3, С. 305-312.
3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Невмятулина Х.А. Использование анодов из неблагородных металлов в процессе электрохимической утилизации растворов для химического нанесения твердых покрытий Ni-P // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2014. — Т. 22, № 3. — С. 57–58.
4. Кругликов С.С. Основные направления использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ) // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2007. — Т. 15, № 3. — С. 62–65.
5. S.S. Kruglikov, E.S. Kruglikova, K.V. Kazakova Closed-loop zinc plating from chloride baths // Proc. AESF Sur/Fin'2008. - 2008. - С. 296-299.
6. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Казакова К.В и др. Применение трехкамерных электролизеров для рекуперации хромовой кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2008. — Т. 16, № 1. — С. 34–38.
7. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Невмятулина Х.А., Харин П.А., Кругликова Е.С. Применение двухкамерного погружного электрохимического модуля (ПЭМ) для повышения устойчивости свинцового анода в агрессивных средах //

Гальванотехника и обработка поверхности. 2016, Т. 24, № 1. С. 22.

8. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2017. - Т. 25, № 3. - С. 37 - 40.

9. Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Применение анода-Ti/IrO₂-SnO₂/PbO₂ в растворе пассивирования кадмия // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2017. - Т. 25, № 4. - С. 4 - 9.

10. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Казакова К.В. и др. Применение трехкамерных электролизеров для рекуперации хромовой кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2008. — Т. 16, № 1. — С. 34–38.

11. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования // Мембраны и мембранные технологии. — 2016. — Т. 6, № 3. — С. 305–312.

12. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С. Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа и других катионных примесей электромембранным методом // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2013. — Т. 21, № 3. — С. 63–67.

13. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Тихонова Ю.Б. Регенерация хромовой кислоты из отработанных электролитов хромирования // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2002. - Т. 10, № 1. - С. 35-40.

14. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Varaksin S.O., Electrochemical reagent-free treatment of wastewater, Proc. NASF SUR/FIN'2010 Conference, p. 278-282.

15. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Гальванический участок без очистных сооружений // Практика противокоррозионной защиты. — 2017. — Т. 86, № 4. — С. 54–64.

16. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Brodski V.A. et al. The use of immersed electrochemical modules in plating shops for the regeneration of process solutions and purification of water in reclaim tanks // Galvanotechnik. — 2018. — Vol. 109, no. 2. — P. 253–264.

УДК 544.18

Коротенко В.Н., Егорова А.Н.

ОСОБЕННОСТИ АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЕРИНЕ В ТЕРМИНАХ КОМПОНЕНТ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДАВЛЕНИЯ

Коротенко Василий Николаевич, обучающийся 2 курса магистратуры факультета естественных наук;
Егорова Анна Николаевна, к.х.н., ст.н.с., доцент кафедры квантовой химии, e-mail: anegor@muctr.ru
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

По распределению квантовых кинетической, обменной составляющих и полного локального электронного давления, полученных из теоретической и экспериментальной электронных плотностей, сопоставлены особенности атомных взаимодействий в изолированном цвиттер-ионе, кластере и кристалле серина

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

FEATURES OF ATOMIC INTERACTIONS IN SERINE IN TERMS OF THE LOCAL ELECTRONIC PRESSURE COMPONENTS

Korotenko V.N., Egorova A.N.*

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

The features of atomic interactions in isolated zwitter-ion, cluster and serine crystal are compared using the distributions of total local electron pressure and its quantum kinetic and exchange components obtained from theoretical and experimental electron densities

Key words: serine; intramolecular interactions, electron gas pressure; density functional method

Нами инициирован проект по исследованию особенностей межатомных взаимодействий с использованием данных о распределении полного давления и его квантовых компонент внутри неоднородного электронного континуума в молекулах и кристаллах [1]. Анализ локального давления выявляет эффекты, связанные с образованием областей концентрации и деконцентрации электронов, возникающих при перераспределении электронов в валентных электронных оболочках атомов при образовании этих систем [2]. Используя подход, использующий формализм теории функционала плотности, можно исследовать полное изотропное внутреннее давление неоднородной электронной среды $p(\mathbf{r})$, а также его квантовые компоненты - кинетическую $p^S(\mathbf{r})$ и обменную $p^X(\mathbf{r})$, которые зависят от электронной плотности (ЭП) и ее производных. Результирующая картина распределения давления электронов, зависит от *типа химического связывания*. В качестве объекта исследования нами выбран *серин*. Эта молекула играет важную роль в энергоснабжении клеток, ее остаток входит в структуру активных центров ряда ферментов. Она также хороший модельный объект для выявления особенностей внутримолекулярных межатомных взаимодействий в элементах живых систем.

Цель данной работы – сопоставить особенности внутримолекулярных межатомных взаимодействий в изолированном цвиттер-ионе, кластере и кристалле

серина, проявляющиеся в терминах полного локального электронного давления и его кинетической и обменной компонент. Причем эти характеристики получены как из рассчитанных волновых функций, так из прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента. В газовой фазе серин существует в виде нейтральной молекулы, а в растворе и кристалле трансформируется в цвиттер-ион. Из найденных нами ранее [3] конформеров нейтральной молекулы серина получен 51 стабильный конформер цвиттер-иона (метод SMD/B3LYP/6-311++G**). Мы исследовали конформер, геометрия которого очень близка к таковой в кристалле серина [4]. Экспериментальная ЭП для кристалла серина получена из данных [4]. Теоретическую ЭП для отдельного цвиттер-иона и кластера из семи молекул, «вырезанного» из элементарной ячейки кристалла, получили методом Кона-Шэма в приближении B3LYP/6-311++G(d,p), программа GAMESS, версия PC/2003US. Распределение кинетической и обменной компонент внутреннего давления неоднородного электронного континуума из волновых функций цвиттер-иона и кластера вычислено с использованием программы MULTIWFN [5], а кинетической, обменной компонент и полного давления для молекулы в кристалле – из экспериментальной ЭП по программе WinXPRO [6].

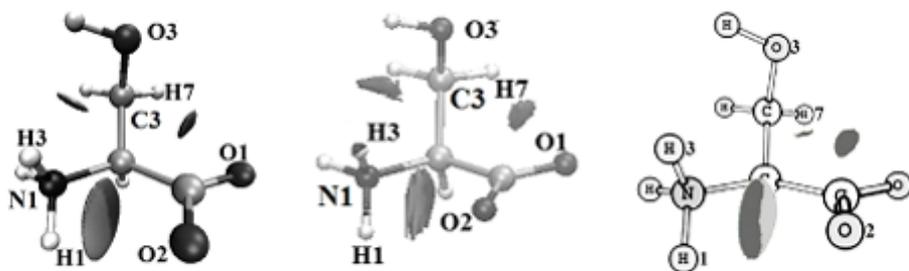


Рис. 1. Визуализация нековалентных внутримолекулярных взаимодействий с помощью областей приведенного градиента ЭП RDG = 0,6 ат. ед. в: молекуле цвиттер-иона серина (а); в кластере (б); кристалле серина (в). Темно-серый цвет – ван-дер-ваальсово взаимодействие, светло-серый – слабый стерический эффект.

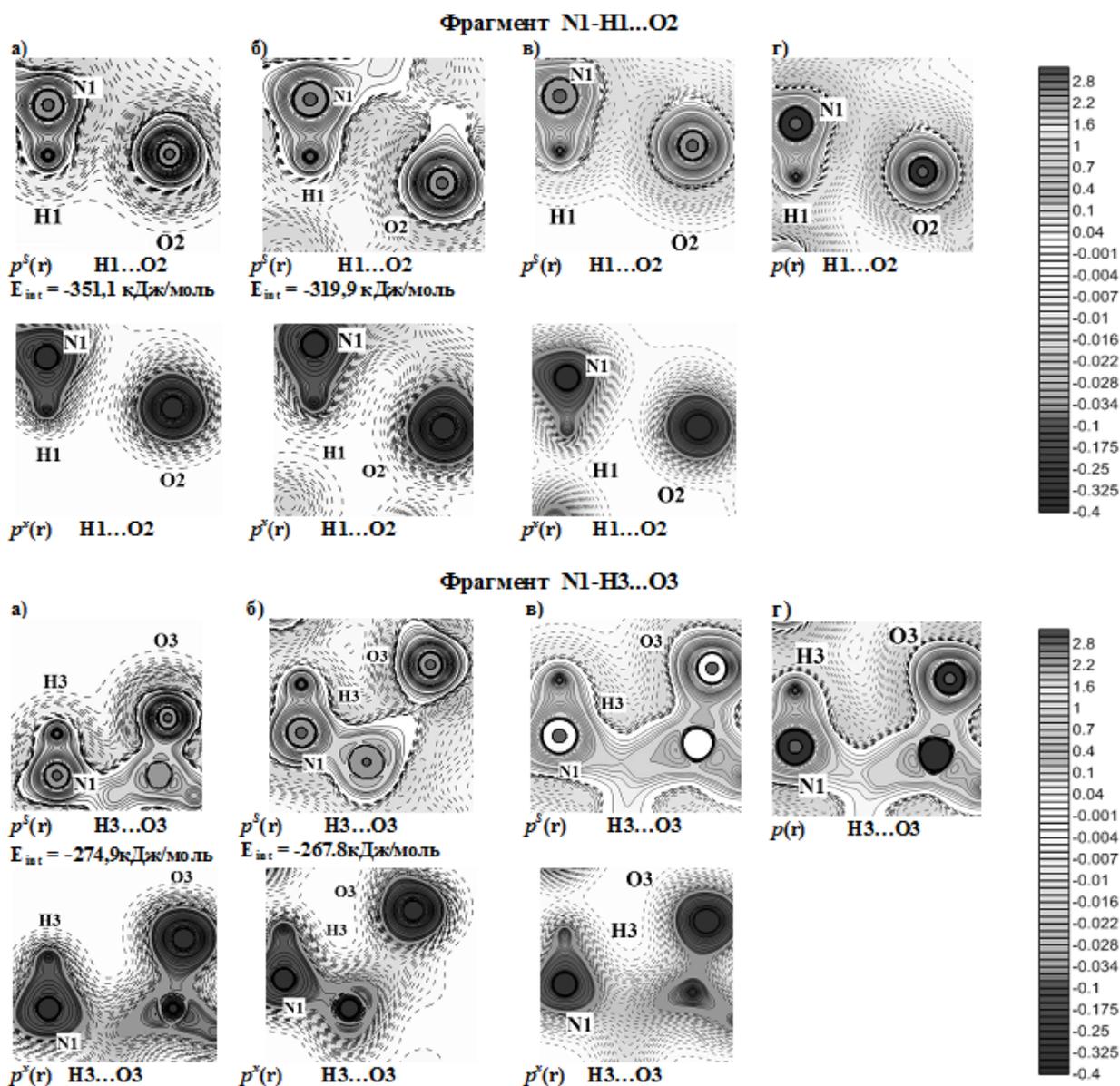


Рис. 2. Распределение кинетической $p^s(r)$, обменной $p^x(r)$ частей и полного $p(r)$ внутреннего электронного давления в серине: а) цвиттер-ион; б) кластер, в) кристалл. Плоскости сечений проведены через указанные атомы. Пунктирные линии соответствуют значениям от -0,034 до -0,010 а.е. с шагом 0,002 а.е.; от -0,010 до 0 а.е. с шагом 0,001 а.е.; сплошные линии – от -0,400 до -0,050 а.е. с шагом 0,025 а.е.; от 0 до 0,1 с шагом 0,002 а.е.; от 0,1 до 1,0 с шагом 0,1; от 1,0 а.е. до 3,0 а.е. с шагом 0,2 а.е. E_{int} - парные межатомные энергии в цвиттер-ионе и молекулярном кластере (указаны рассматриваемые пары атомов)

Квантово-топологический анализ электронной плотности (теория QTAIMC) и методы приведенного градиента электронной плотности (RDG) и взаимодействующих атомов (IQA) показали, что кроме ковалентных связей в изолированном цвиттер-ионе, цвиттер-ионе в кластере и в кристалле серина (рис. 1) могут присутствовать *латентные* (энергетически возможные) нековалентные взаимодействия [7] между атомами, которые обычно считаются не взаимодействующими непосредственно. Возможность таких взаимодействий между парами атомов O2...N1, O2...N3 и O1...N7 *устойчиво* отмечается во всех исследованных нами системах. Появление или исчезновение таких связей между атомами O3 и N3 (присутствуют в цвиттер-ионе и в кластере) увязывается с изменением межатомных расстояний при переходе молекулы в кристалл. Парные межатомные энергии E_{int} , рассчитанные методом IQA для указанных на рис. 1 пар атомов, в цвиттер-ионе и молекулярном кластере, сравнимы по величине, отрицательны и отвечают связыванию.

Рассмотрим распределение внутримолекулярного давления электронного газа на примере фрагментов N1-N1...O2 и N1-N3...O3, включающих пары атомов O2...N1, для которых возможность образования латентных взаимодействий отмечается во всех случаях, и пары атомов O3...N3, для которых такие связи присутствуют в цвиттер-ионе и в кластере и отсутствуют в кристалле (рис. 2).

Электронный континуум во всех системах сжат вдоль ковалентных N1-N1 и N1-N3 связей, образуя локальные мостики, отвечающие электронным концентрациям связывающих электронных пар; они разделены седловыми точками в функциях $p^S(\mathbf{r})$, $p^X(\mathbf{r})$ и $p(\mathbf{r})$ на линиях связей. Видны также *максимумы* $p^S(\mathbf{r})$ и $p(\mathbf{r})$ и *минимумы* $p^X(\mathbf{r})$, соответствующие несвязывающим (неподеленным) электронным парам атомов N1. Между атомами O2...N1 и O3...N3, которые не соединены линиями связей, электронный континуум разрежен. В кластере, и особенно в кристалле, значения $p^S(\mathbf{r})$ и $p^X(\mathbf{r})$ между этими атомами менее отрицательны. В противоположность ковалентным связям, распределение давления здесь не показывает седловой точки. Обменная составляющая $p^X(\mathbf{r})$ между атомами O2 и N1 в цвиттер-ионе и кластере имеет не полностью локализованные минимумы; в кристалле они отсутствуют. Между атомами O3 и N3 минимумов в распределении функции $p^X(\mathbf{r})$ во всех изученных системах нет, а кинетическая компонента давления $p^S(\mathbf{r})$ более положительна и ее распределение в пространстве между атомами более однородно. Распределение функции полного давления $p(\mathbf{r})$ в кристалле между атомами N1 и O2 и

атомами N3 и O3 не имеет седловых точек и локализованных минимумов. Это может указывать на превалирующую роль кинетической компоненты во внутримолекулярном распределении давления электронного газа в этих системах.

Обобщая результаты, полученные нами ранее [1, 3, 7] и в данной работе, можно сказать, что для случаев, когда по данным RDG возможность образования латентных взаимодействий между атомами отсутствует (например, пара атомов O3 и N3 в кристалле), обменная компонента внутримолекулярного давления электронного газа минимумов между этими атомами не имеет, а кинетическая компонента распределения давления более положительна и однородна. Это отражает роль обменного фактора в формировании картины атомных взаимодействий.

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

Список литературы

1. Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г. Внутреннее давление в электронном континууме как индикатор связывания в цвиттер-ионе, кластере и кристалле серина. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31, № 4. С. 10-12.
2. 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.
3. Коротенко В.Н., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г. Нековалентные взаимодействия в конформерах нейтральной молекулы серина по данным квантово-химического расчета// Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30, № 1. С. 14-17.
4. 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.
5. <http://multiwfn.codeplex.com> (дата обращения: 10.04.2017).
6. 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.
7. 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 669.25 127: 539.2

Тележкина А.В., Кругликов С.С., Душик В.В., Рыбкина Т.В., Кузнецов В.В.

О ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор, д.х.н., кафедра общей и неорганической химии;

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; e-mail: Cianic-acid@yandex.ru;

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н., кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

Душик Владимир Владимирович, к.х.н., заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Рыбкина Татьяна Владимировна, м.н.с., лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Институт физической химии и электрохимии РАН;

Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Для электролитических покрытий сплавом Co–Cr–W измерены значения микротвердости по Виккерсу и микрохрупкость. Определены условия, влияющие на микротвердость покрытий. На основе полученных данных оптимизированы условия электролиза с целью получения осадков с наибольшей микротвердостью и наименьшей хрупкостью.

Ключевые слова: твердость, хрупкость, сахарин, термообработка, хром, покрытие гальваническое

ABOUT PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE COATING BY Co-Cr-W ALLOY

Telezhkina A.V., Kruglikov S.S., Dushik V.V.*, Rybkina T. V.*, Kuznetsov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Russian academy of sciences. A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

Co–Cr–W coatings obtained by electrolysis were tested by the Vicker hardness method. The values of microhardness and micro-brittleness were measured. Factors affecting the hardness and brittleness of coatings were revealed. Based on data obtained the condition of electrolysis for deposition of the coatings with high microhardness and low brittleness were formulated.

Key words: hardness, brittleness, saccharin, heat treatment, chromium, galvanic coating

Введение

Ранее поученное и исследованное покрытие сплавом Co-Cr-W имеет высокую коррозионную стойкость в биологических средах, содержащих хлорид-ионы, и обладает удовлетворительной адгезией к поверхности медного подслоя [1,2], что позволяет сделать вывод о возможности его применения для защиты от коррозии медицинских инструментов в случае их кратковременного контакта с биологическими коррозионными средами. Для оценки перспектив возможного практического применения этих покрытий необходима информация об их физико-механических характеристиках. Одной из наиболее важных характеристик электролитических покрытий является их микротвердость. Известно, что покрытия на основе сплавов хрома обладают высокой микротвердостью, поэтому представляло интерес оценить значение этой характеристики для сплава Co-Cr-W. В данной работе определены микротвердость и хрупкость электролитических осадков Co-Cr-W, а также оптимизированы условия электролиза с целью получения покрытий с максимальной микротвердостью и минимальной хрупкостью.

Методика эксперимента

Покрытия сплава Co–Cr–W наносили из водно-диметилформамидного раствора, состав которого приведен в [1] при температуре 20 ± 3 °C в интервале плотностей тока $0,15\text{--}0,35$ А см⁻² на поверхность предварительно подготовленных медных образцов. Толщина наносимых покрытий составляла 15–20 мкм, что позволило, в первом приближении, минимизировать влияние подложки на величину микротвердости. Для исследований были выбраны образцы, полученные в растворах, содержащих и не содержащих сахарин. Также было исследовано влияние термообработки на микротвердость и микрохрупкость полученных покрытий. Термообработка проводилась в воздушной атмосфере при температуре 200 °C в течение 2 часов.

Измерения микротвердости по Виккерсу проводили с использованием микротвердомера ПМТ–3 методом вдавливания алмазного пирамидального наконечника [3] с углом при вершине 136° и с острием при вершине радиусом не более 0,5 мкм. Применяемую нагрузку изменяли в пределах 2–200 г. Время наложения нагрузки составляло 10 с. На основе микроскопического исследования образцов после снятия нагрузки

определяли линейные размеры диагонали полученного отпечатка. После этого рассчитывали значение микротвердости по Виккерсу, используя формулу:

$$H_{\mu} = 18,54(L/C^2), \quad (1)$$

где H_{μ} – значение микротвердости в ГПа;

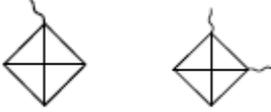
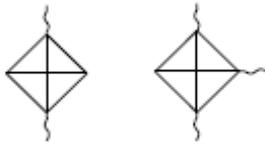
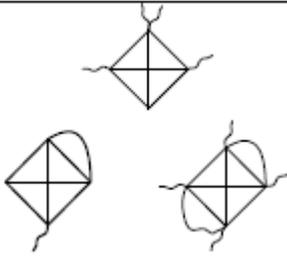
L – нагрузка в г;

C – диагональ отпечатка в мкм.

Для получения достоверных значений микротвердости измерения проводили не менее, чем в 10 точках на поверхности образца; численные данные обрабатывали методами математической

статистики. Кроме того, на основе характера отпечатка после наложения нагрузки делали вывод о хрупкости полученных покрытий. Способность электролитических осадков к хрупкому разрушению определяли методом вдавливания индентора Виккерса в образец [4–6]. При этом в случае склонности покрытия к хрупкому разрушению на его поверхности возникают микротрещины, различимые в оптический микроскоп. Микрорхупкость покрытий Co–Cr–W определяли по относительной шкале [6] (табл. 1):

Таблица 1. Относительная шкала для оценки микрорхупкости покрытий

№ п/п	Описание отпечатка	Вид отпечатка алмазного наконечника	Балл хрупкости
1	Отпечаток без видимых трещин и сколов		0
2	Одна небольшая трещина, отходящая от вершины отпечатка		1
3	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка, в т.ч. отходящая от стороны отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка.		2
4	Две трещины в противоположных углах отпечатка или три трещины в разных вершинах.		3
5	Больше трех трещин. Один или два скола у сторон отпечатка		4
6	Разрушение формы отпечатка: множественные сколы около отпечатка.		5

Суммарный балл микрорхупкости был определен по формуле:

$$Z_p = \sum i \times n_i, \quad (2)$$

где n_i – относительное количество отпечатков;

i – соответствующий балл хрупкости по относительной шкале;

Z_p – балл хрупкости исследуемого покрытия.

Результаты и их обсуждение

Покрyтия, осажденные из электролита, не содержащего сахарин и не подвергнутые термической обработке 200 °С имели наименьшее значение твердости – 4,8–5,9 ГПа. Это значение существенно меньше по сравнению с хромовыми покрытиями, осаждаемыми из стандартного

электролита хромирования. По этой причине актуально проведение исследований, направленных на увеличение величины микротвердости Co–Cr–W покрытий.

При введении в электролит сахарина наблюдалось лишь очень небольшое увеличение микротвердости до 4,9– 6,1 ГПа, возможно связанное со снижением внутренних напряжений в образующемся на катоде осадке. Гораздо сильнее значение микротвердости может быть увеличено в результате термообработки. Отметим, что при повышенной температуре в Co–Cr–W покрытиях происходит ряд фазовых и химических превращений. При прокаливании в воздушной атмосфере на поверхности образца возможно формирование оксидного слоя.

Измерение микротвердости Co–Cr–W покрытий, полученных из растворов, не содержащих сахарин, после термообработки показало ее увеличение до 5,0–6,4 ГПа. Микроскопическое исследование образцов выявило появление на их поверхности сетки трещин.

Существенное увеличение микротвердости наблюдалось для образцов, полученных из раствора, содержащего сахарин, после их термообработки при температуре 200 °С в воздушной атмосфере в течение 2 часов. Микротвердость таких образцов достигала значений 8,3–10,4 ГПа, что сопоставимо с

твердостью хромовых покрытий, а в ряде случаев даже превосходит ее.

Значения хрупкости покрытий, определенные по внешнему виду отпечатка алмазного наконечника на исследуемом покрытии показали, что наибольшей хрупкостью обладает покрытие осажденное из электролита, не содержащего сахарин и не подвергнувшегося термообработке в воздушной атмосфере при 200 °С, вокруг отпечатков алмазного наконечника имеются сколы и трещины, что хорошо видно из рисунка 2 а)-г), в остальных трех случаях хрупкость минимальна.

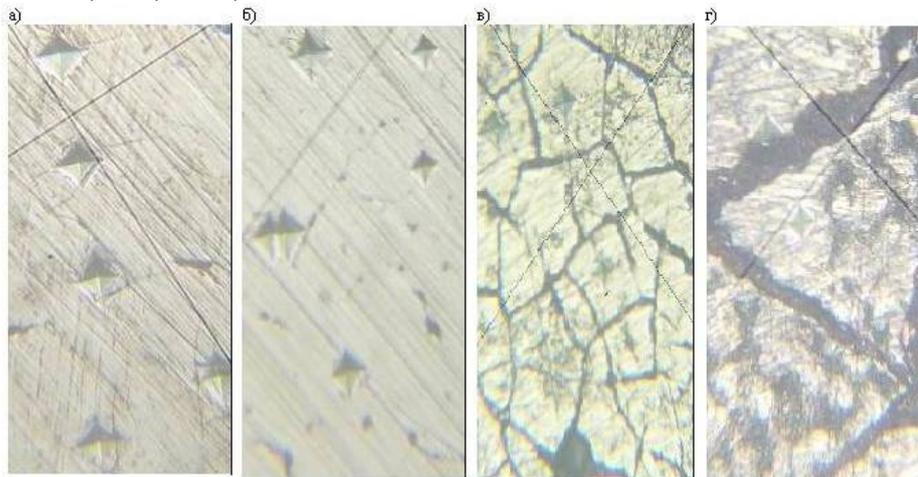


Рисунок 1. Фотографии поверхности образца с осажденным покрытием и значение баллов хрупкости Zp.
А) Co-Cr-W Zp=2-3, Б) Co-Cr-W+сахарин Zp=0-1, В) Co-Cr-W+термообработка Zp=0-1, Г) Co-Cr-W+сахарин+термообработка Zp=0-1

Выводы

Из проделанной работы можно сделать вывод, что наибольшей твердостью, близкой по значению к твердости хромовых покрытий (8,34-10,42 ГПа) обладает покрытие сплавом Co-Cr-W, осажденное из электролита, описанного в [1,2] с добавлением 0,5-2 г/л сахарина и после термообработки при 200 °С в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной атмосфере. Сахарин позволяет снизить внутренние напряжения и растрескивание покрытия, а при термообработке возрастает твердость осажденных покрытий за счет изменения фазового состава. После термообработки про 200°С меняется внешний вид покрытий, сетка трещин становится более ярковыраженной, однако это не влияет на коррозионную стойкость покрытий, поскольку трещины не являются сквозными и не доходят до подложки.

Список литературы

1. 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. Т. 25, № 1. С. 16 - 22.

2. Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Демаков А.Г., Аминов М.М. Исследование коррозионного поведения покрытия сплавом Co-Cr-W в имитированных физиологических средах // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2017. Т. 31, № 4. - С. 34 - 36.

3. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытаний на микротвердость. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 48

4. Самсонов Г.В., Нешпор В.С., Хренова Л.М. Твёрдость и хрупкость металлоподобных соединений // Физика металлов и металловедение. 1959. Т. 8, №4. С. 622.

5. Вигдорович В.Н., Нашельский А.Я. О методике измерения микротвёрдости и ее зависимости от состава хрупких материалов. // Порошковая металлургия. 1963. Т.14, №2. С. 43.

6. Vinokurov E.G., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Bondar V.V. Electrodeposition and physico-mechanical properties of chromium coatings modified with disperse particles // Protection of Metals. 2006. V. 42, № 3. P. 290–294.

УДК 541.11 + 541.8

Крушева М.А., Соловьев С.Н.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ТОЛУОЛЕ, О-КСИЛОЛЕ И О-ДИХЛОРБЕНЗОЛЕ ПРИ 308.15 К**Крушева Мария Анатольевна**, аспирант, ассистент кафедры Общей и неорганической химии;**Соловьев Сергей Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии; e-mail: snsol@muctr.ru

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

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

*В герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой при 308.15 К измерены энтальпии растворения фуллерена C₆₀ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при различных концентрациях растворенного вещества. Найдены стандартные энтальпии растворения C₆₀ в названных растворителях.***Ключевые слова:** фуллерены, растворимость, энтальпия растворения.**THERMOCHEMISTRY OF SOLUTIONS OF FULLERENE C₆₀ IN TOLUENE, O-XYLENE AND O-DICHLOROBENZENE AT 308.15 K**

Krusheva M.A., Solov'ev S.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The enthalpy of C₆₀ fullerene dissolution in toluene, o-xylene and o-dichlorobenzene at different concentrations was measured in a hermetic high-sensitivity calorimeter with an isothermal jacket at 308.15 K. The standard enthalpy of dissolution of C₆₀ is found in the named solvents.***Keywords:** fullerenes, solubility, enthalpy of dissolution.

Одним из необычных свойств растворов C₆₀ в ряде растворителей является наличие температурной зависимости растворимости, проходящей через максимум в районе 295-305 К [2]. Данная работа продолжает проводимое на кафедре общей и неорганической химии термохимическое изучение растворов фуллерена C₆₀ в различных растворителях.

Ранее [1] нами были измерены энтальпии растворения C₆₀ толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 298.15К. Поскольку растворимость C₆₀ в органических растворителях достаточно мала, смена знака энтальпии растворения, скорее всего, должна наблюдаться при любых концентрациях. В настоящей работе проведены калориметрические измерения энтальпий растворения C₆₀ в тех же органических растворителях в области разбавленных растворов, но при 308.15 К.

Экспериментальная часть

Фуллерен C₆₀ был выделен в РИЦ «Курчатовский институт» из продуктов электродугового испарения графита и содержал после перекристаллизации из толуола не менее 99,9 масс.% основного вещества.

Измерения энтальпий растворения выполнены в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [3], имевшем следующие характеристики:

термометрическую чувствительность порядка 8×10^{-6} К, калориметрическую чувствительность 8×10^{-3} Дж, точность поддержания постоянной температуры оболочки ± 0.003 К. Полупроводниковый термометр сопротивления был откалиброван по образцовому термометру и найдено: сопротивление термометра при 308.15 К равно 6460 Ом; температурный коэффициент сопротивления 190 Ом/К.

Тепловое значение калориметра, заполненного 160.0 г толуола, 170.0 г о-ксилола, 210.0 г о-дихлорбензола измеряли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1 % в сериях из пяти опытов, оно составило (Дж/Ом): 2.638 ± 0.003 (толуол, 308.15 К); 2.674 ± 0.010 (о-ксилол, 308.15К); 2.357 ± 0.010 (о-дихлорбензол, 308.15 К).

Толуол, о-ксилол и о-дихлорбензол марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Поскольку в работе использовались чрезвычайно разбавленные растворы, теплоемкости которых в пределах погрешности совпадают с теплоемкостями растворителей, указанные величины теплового значения калориметра использовали при расчетах количества теплоты в опытах по определению энтальпий растворения фуллерена C₆₀ в неводных растворителях.

Надежность работы калориметрической установки проверяли путем измерения энтальпии растворения KCl_(к) в воде при 298.15 К и концентрации раствора 0.004 м. Полученное значение 17.32 ± 0.05 кДж/моль в пределах погрешности совпадает с наиболее надежными литературными данными [4]. Теплота разбивания стеклянной ампулы, измеренная в специальных опытах, составляла 0.000 ± 0.003 Дж.

Результаты измерений представлены в таблице 1, где также дана краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов: t_0 - начальная температура опыта; δ - поправка на теплообмен; ΔR - исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра; m - навеска C₆₀; Q - количество теплоты в опыте за счет растворения; ΔH - энтальпия растворения.

Таблица 1. Энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 308.15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	ΔR , Ом	m, мг	Q, Дж.	ΔH , кДж/моль
1*	2	3	4	5	6
Толуол, 308.15 К					
460.392	0.021	0.220	61.20	0.579	6.82
460.159	0.015	0.209	57.80	0.551	6.87
459.876	-0.038	0.211	58.15	0.558	6.91
459.837	-0.042	0.227	63.75	0.599	6.77
460.199	0.039	0.217	60.35	0.572	6.83
$\Delta H_{cp} = 6.82$ кДж/моль; $\delta = 0.03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.08$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00052					
459.237	-0.018	0.156	43.15	0.412	6.88
460.001	-0.012	0.149	40.80	0.393	6.95
459.318	-0.036	0.154	42.20	0.405	6.92
461.008	0.041	0.168	46.40	0.444	6.89
460.575	0.022	0.157	42.75	0.413	6.96
$\Delta H_{cp} = 6.92$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00037					
460.273	-0.009	0.0664	18.25	0.175	6.92
460.329	0.008	0.0734	19.80	0.194	7.05
460.817	0.012	0.0664	18.00	0.175	7.01
460.672	0.014	0.0744	20.35	0.196	6.95
460.421	0.026	0.0614	16.65	0.162	6.99
$\Delta H_{cp} = 6.98$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00016					
О-ксилол, 308.15 К					
460.579	0.017	0.166	46.25	0.443	6.90
460.256	0.016	0.174	48.30	0.464	6.93
458.737	-0.028	0.152	42.75	0.407	6.86
459.918	-0.009	0.179	49.95	0.480	6.92
460.172	0.000		51.05		7.07
$\Delta H_{cp} = 6.94$ кДж/моль; $\delta = 0.04$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.11$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00039					
460.174	0.005	0.107	30.15	0.287	6.85
460.203	0.003	0.101	28.70	0.271	6.81
459.319	-0.017	0.111	31.45	0.296	6.79
459.700	-+0.021	0.119	33.55	0.318	6.83
460.138	0.019	0.104	29.70	0.279	6.77
$\Delta H_{cp} = 6.81$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00025					
460.075	0.025	0.0569	16.20	0.152	6.77
460.239	0.037	0.0640	18.35	0.171	6.72
460.001	-0.007	0.0604	17.40	0.162	6.69
459.827	-0.029	0.0553	15.90	0.148	6.70
459.789	-0.020	0.0511	14.75	0.137	6.67
$\Delta H_{cp} = 6.71$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00013					
О-дихлорбензол, 308.15К					
460.381	0.039	0.205	60.85	0.483	5.72
460.428	0.046	0.191	57.25	0.451	5.68
459.004	-0.036	0.186	55.20	0.439	5.73
459.027	-0.042	0.197	58.70	0.463	5.69
460.836	0.061	0.185	54.65	0.436	5.75
$\Delta H_{cp} = 5.71$ кДж/моль; $\delta = 0.01$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.03$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00038					
459.927	-0.041	0.128	41.15	0.301	5.28
460.002	-0.025	0.120	38.45	0.283	5.31
460.017	-0.014	0.123	39.95	0.290	5.24
460.829	0.039	0.111	36.30	0.262	5.20
460.791	0.022	0.117	37.85	0.276	5.26
$\Delta H_{cp} = 5.26$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00026					
460.537	0.077	0.0618	19.80	0.146	5.30
460.640	0.063	0.0547	17.65	0.129	5.26
460.952	0.054	0.0490	15.95	0.116	5.22
458.851	-0.089	0.0498	16.15	0.117	5.24
459.734	-0.026	0.0468	15.30	0.110	5.20
$\Delta H_{cp} = 5.24$ кДж/моль; $\delta = 0.02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль; моляльность раствора 0.00011					

*Для 308.15 К значение t_0 -6000

Обработка и обсуждение результатов

Концентрационная зависимость энтальпий растворения C_{60} во всех трех растворителях невелика (или практически отсутствует); при нахождении стандартных энтальпий растворения, помимо результата линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию, учитывали также энтальпию растворения при минимальной концентрации. Найденные в работе стандартные энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 308.15 К приведены в таблице 2.

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 308.15 К

растворитель	308.15 К
толуол	7.05 ± 0.10 (кДж/моль)
о-ксилол	6.60 ± 0.12 (кДж/моль)
о-дихлорбензол	5.50 ± 0.10 (кДж/моль)

Действительно, для всех трех исследованных систем наблюдается смена знака энтальпии растворения при переходе к температуре 308.15 К.

В таблице 3 представлены стандартные термодинамические характеристики растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 308.15 К; для температуры 298.15 К даны результаты нашей более ранней работы [1]. В качестве стандартного состояния принят гипотетический одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 298.15 (1) и 308.15 К (2)

Стандартная термодинамическая функция	толуол	о-ксилол	о-дихлорбензол
ΔG°_{sol}	13.4 ± 0.3 (1)	11.7 ± 0.3 (1)	12.1 ± 0.3 (1)
	14.4 ± 0.3 (2)	12.4 ± 0.3 (2)	12.0 ± 0.3 (2)
ΔH°_{sol}	-8.65 ± 0.10 (1)	-10.00 ± 0.10 (1)	-12.90 ± 0.12 (1)
	7.05 ± 0.10 (2)	6.60 ± 0.12 (2)	5.05 ± 0.10 (2)
ΔS°_{sol}	-72 ± 1 (1)	-73 ± 1 (1)	-84 ± 1 (1)
	-24 ± 1 (2)	-19 ± 1 (2)	-23 ± 1 (2)

Первое, что следует отметить при анализе данных таблицы 3, это отрицательная энтропия растворения для всех исследованных систем, что указывает на наличие постоянного взаимодействия в жидких системах, компенсирующего обычный рост энтропии при растворении. Правда необходимо помнить о солидном размере молекулы C_{60} – в пересчете на 1 атом (1 моль атомов) углерода падение энтропии невелико.

Второе, что привлекает внимание при рассмотрении численных величин таблицы 3 – резкое уменьшение абсолютного значения энтропии растворения при переходе к температуре 308.15 К, обусловленное сменой знака энтальпии растворения. Создается впечатление, что при температуре около 300 К исчезает или резко уменьшается причина структурированности, например какое-то взаимодействие, жидких систем.

Список литературы

1. Ахапкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н., Фирер А.А. // Журн. Физ. химии. 2017. Т.91. №2. С.304.
2. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т.168. №11. С. 1195.
3. Соловьев С.Н., Шаталов К.И., Дупал А.Я. // Журн. физ. химии. 2014. Т.88. №5. С. 902.
4. Термические константы веществ /Под ред. В.П. Глушко. Вып. 10, часть 2. М.: ВИНТИ. 1981. 441 с.

УДК 66.087.4:661.185.1

Колесников А.В., Ачкасов М.Г., Гайдукова А.М.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Колесников Артем Владимирович к.т.н., с.н.с. технопарк «Экохимбизнес-2000+», e-mail: artkoles@list.ru

Ачкасов Михаил Геннадиевич аспирант факультета технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов, инженер 1 категории технопарк «Экохимбизнес-2000+»

Гайдукова Анастасия Михайловна к.т.н., научный сотрудник кафедры технология неорганических веществ и электрохимических процессов

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

В ходе выполнения работы показана актуальность и перспективность использования электрофлотационных технологий для извлечения малорастворимых соединений РЗМ из водных растворов моделирующие сточные воды. Подтверждено, что введение катионного ПАВ СептаПАВ ХСВ.50 в количестве 5 мг/л в раствор способствует повышению эффективности процесса извлечения малорастворимых соединений лантана, церия, празеодима, неодима и самария и позволяет достичь значений степени извлечения (α , %) до 93 - 96%.

Ключевые слова: электрофлотация, ПАВ, РЗМ

ELECTROFLOTATION RECOVERY OF SMALL-SOLUBLE COMPOUNDS OF REM FROM WATER SOLUTIONS

Kolesnikov A.V., Achkasov M.G., Gaydukova A.M.

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the course of the work, the relevance and prospects of using electroflotation technologies for extracting sparingly soluble compounds of REM from aqueous solutions simulating wastewater are shown. It was confirmed that the introduction of the cationic surfactant Septapav CSV50 in an amount of 5 mg / l into the solution promotes an increase in the efficiency of the extraction process for sparingly soluble compounds of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium, and achieves recovery rates ($\alpha\%$) to 93-96%.

Keywords: electroflotation, SAS, REM

Редкоземельные металлы получили широкое распространение в таких сферах промышленности, как космическая техника, нефтеочистка, медицина, электрооптическая отрасль, информационные технологии [1]. Наиболее ценным сырьем являются индивидуальные металлы, применяемые в промышленной керамике, производстве катализаторов для автомобильных предприятий, постоянных магнитов, лазеров, микроволновых фильтров, стекол с высоким показателем преломления, оксидантов, а также используются при изготовлении аккумуляторов и батарей длительного использования в фотоаппаратуре и электромобилях [1, 2].

Иногда редкоземельные металлы иногда используются в виде смеси 5-7 компонентов в металлургической промышленности. Например, чтобы очистить сырье от серы, кислорода, свинца и других примесей применяют мишметалл - это естественная смесь редкоземельных металлов, состоящая из 45 % церия, около 25 % лантана и в меньших количествах неодима 18 %, празеодима 5 % и самария 1-2% соответственно [2].

Процесс переработки концентратов в зависимости от способов разложения разделяется на следующие группы: растворение соляной, плавиковой или серной кислотой; сплавления с щелочами; хлорирование [3].

При получении концентратов РЗМ из солянокислых растворов используют процессы нейтрализации карбонатами натрия (аммония), гидрокарбонатами или щелочью, с последующим

формированием труднорастворимых соединений РЗМ карбонатов, гидроксикарбонатов, гидроксидов.

Для извлечения дисперсной фазы, РЗМ в виде карбонатов, гидроксидов, оксалатов индивидуальных металлов или их смеси предложено использовать методы осаждения, фильтрации, флотации, электрофлотации [4,5,6].

Сложной задачей является извлечение труднорастворимых соединений РЗМ из низкоконцентрированных систем, где содержание РЗМ не более 1 г/л, осадки могут присутствовать виде карбонатов, гидроксидов, а размеры частиц дисперсной фазы составлять 1-10 мкм. Выбор того или другого метода определяется эффективностью процесса, экономическими показателями, трудоемкостью реализации.

Для получения товарного продукта в технологии предусмотрены дополнительные промывки водой при температуре 50-60°C для удаления остатков NaCl, CaCl₂, а также хлоридов РЗМ, что приводит к растворению осадков, гидролизу солей и в конечном итоге попаданию РЗМ в сточные воды. С целью повышения эффективности извлечения из водных растворов карбонатов РЗМ, а также сокращения последующих стадий промывки процесс фильтрации можно заменить на электрофлотационный метод.

Целью настоящего исследования является процесс электрофлотационного извлечения суммы РЗМ (La, Ce, Nd, Pr, Sm) из водных растворов (промывных вод) содержащих в качестве фонового электролита NaCl.

Экспериментальные исследования

электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений цериевой группы проводили с использованием концентрата РЗМ, полученного на предприятии ОАО «Соликамский магниевый завод» (таблица 1). Модельные растворы готовили разбавлением концентрата в 1000 раз. Для образования малорастворимых карбонатов металлов в раствор вводили 1 г/л Na_2CO_3 . Для приближения к реальным условиям в модельный раствор добавляли хлорид натрия в количестве 1 г/л.

Таблица 1. Состав концентрата ОАО «СМЗ» и модельного раствора

Элемент	Концентрат ОАО «СМЗ», г/л	Модельный раствор, мг/л
Ce	146,0	137
La	80,2	77
Nd	41,8	34
Pr	15,5	15
Sm	3,0	3

Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений редкоземельных (Ce, La, Nd, Pr, Sm) проводилось в лабораторном непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами на основе титана с оксидным покрытием RuO_2 , TiO_2 с объемом электролита 1 литр, по стандартизированной методике [7]. Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений РЗМ из водных растворов оценивали по значению степени извлечения α (%), которую рассчитывали, как отношение разницы между исходным и остаточным содержанием каждого элемента в растворе к исходному содержанию:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} * 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;

$C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация ионов металла в растворе, мг/л.

Количественный анализ содержания редкоземельных металлов в водных растворах проводили на масс-спектрометре XSeries 2 с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в диапазоне концентраций 0,1 – 1 мг/л.

Основным фактором выбора значения pH среды для проведения процесса электрофлотационной обработки малорастворимых соединений РЗМ является минимальная растворимость образующихся частиц дисперсной фазы, что способствует максимальному эффекту извлечения ионов металлов из модельных растворов. Ранее проведенные работы [8] показали, что максимальный эффект электрофлотационного извлечения для малорастворимых соединений РЗМ будет достигаться при значении pH раствора равным 9.

На рисунке 1 представлен кинетика электрофлотационного процесса извлечения

малорастворимых соединений РЗМ из водных растворов без использования добавок.

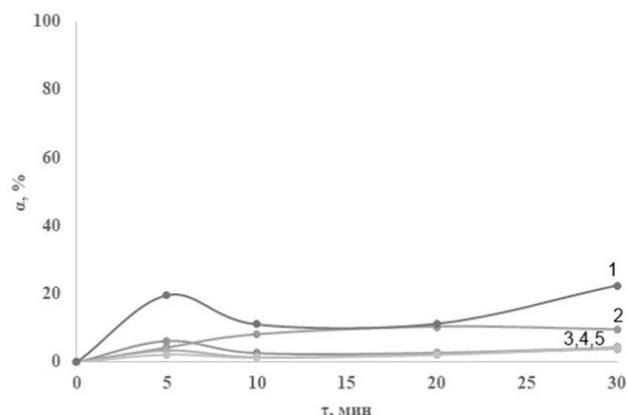


Рис. 1. Кинетика электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗМ без использования добавок: 1- La, 2- Ce, 3 – Pr, 4 – Nd, 5 – Sm
Условия эксперимента: pH=9; $C(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ г/л; $J_v = 0,4$ А/л.

Следует отметить, что процесс протекает малоэффективно, максимальное значение степени извлечения составляет 20% для малорастворимых соединений Sm при 5 минутах обработки, при аналогичных условиях значения степени извлечения соединений лантана, церия, празеодима, неодима варьируется от 2 до 6 %. Дальнейшая обработка нецелесообразна так, как образующийся в ходе электрофлотации пенный слой неустойчив, о чем свидетельствует снижение значений степени извлечения во времени. После электрофлотационной обработки раствор направляли на фильтрацию, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения степени извлечения малорастворимых соединений РЗМ после фильтрационной обработки

Тип обработки	Степень обработки, α %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Электрофлотация+ Фильтрация	97	98	98	98	99

Условия эксперимента: pH=9; $C(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ г/л; $J_v = 0,4$ А/л.

Полученные данные свидетельствуют о наличии малорастворимых частиц металлов, однако электрофлотационным методом данные частицы не извлекаются. Поэтому далее были проведены исследования по влиянию добавки катионного ПАВ (СептаПАВ ХСВ.50) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения частиц.

На рисунке 2 представлено влияние катионного ПАВ (СептаПАВ ХСВ.50) на кинетику электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗМ.

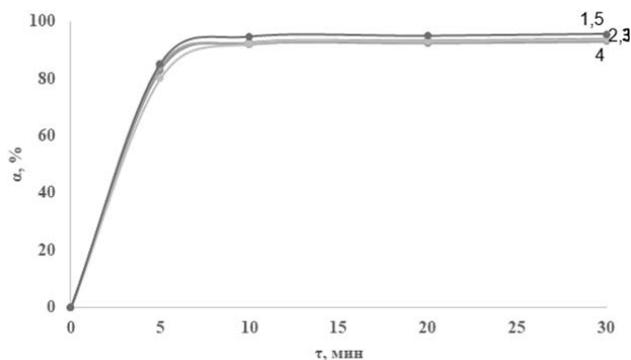


Рис. 2. Кинетика электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗМ при введении катионного ПАВ СептаПАВ ХСВ 50: 1- La, 2- Ce, 3 – Pr, 4 – Nd, 5 – Sm

Условия эксперимента: $pH=9$; $C(NaCl) = 1$ г/л; $C(Na_2CO_3) = 1$ г/л; $C(\text{СептаПАВ ХСВ.50}) = 5$ мг/л; $J_v = 0,4$ А/л.

Введение в раствор 5 мг/л СептаПАВ ХСВ.50 позволяет достичь значение степени извлечения малорастворимых соединений РЗМ до 89-92% при 5 минутах обработки. Стоит отметить, что кинетика процесса извлечения растет во времени и достигает свой максимум при 30 минутах, максимальное значение степени извлечения малорастворимых соединений самария составляет 96%. Немногим хуже результат для малорастворимых соединений лантана – 94%.

На основании проведенных экспериментов и полученных данных можно сделать вывод, что эффективность и перспективность использования электрофлотационного метода для извлечения из водных растворов малорастворимых соединений РЗМ имеет место быть. Введение небольшого количества катионного ПАВ (СептаПАВ ХСВ.50) будет благоприятно влиять на кинетику электрофлотационного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) № 10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Reverberi, A.P., Kuznetsov, N.T., and Meshalkin, V.P., // Theor. Found. Chem. Eng., 2016, vol.50, no. 1, pp. 63-71.
2. Костикова Г.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю., Сальникова Е.В. Использование карбоновых кислот в процессах экстракционной конверсии хлоридов редкоземельных элементов в нитраты. // Журнал неорганической химии, 2017, том 62, №7, с.997.
3. Постолатьева А.А. Редкоземельные месторождения – особенности, сложности и перспективы. // Золото и технологии, №1 (19) 2013.
4. Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А. Мировой рынок и технологии переработки редкоземельных металлов: современное состояние и перспективы. // Горный журнал. М. 2015. №3 – с.76-82.
5. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V., Dzhevaga N.V. Effect of chlorides on cerium (III) and samarium (III) ionic flotation. Russian Journal of Applied Chemistry.2011. Т.84. № 2. С. 341-344.
6. Лобачева О.Л., Джевага Н.В., Чиркст Д.Э. Флотоэкстракция ионов церия из разбавленных водных растворов. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 5. С. 957-960.
7. Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютина А.Д., Колесников А.В. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами. // Доклады академии наук, 2017, т. 476, №2, с. 166-169.
8. Гайдукова А.М., Ачкасов М.Г., Колесников А.В. Применение электрофлотационной технологии для доизвлечения карбонатов редкоземельных металлов из водных растворов. // Успехи в химии и хим.технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, т. 31, № 6, с. 20-22.

УДК 541.8: 544.6.076.2

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

ОСОБЕННОСТИ КАЛИБРОВКИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ**Машина Анна Николаевна**, студент магистратуры факультета естественных наук, e-mail: anmashina94@mail.ru;**Артемкина Юлия Михайловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;**Щербаков Владимир Васильевич**, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru;

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

*Проведена калибровка контактной кондуктометрической ячейки по электропроводности растворов хлорида калия и диэлектрической проницаемости трех полярных растворителей. Получено уравнение, описывающее зависимость константы ячейки от измеряемого ее сопротивления. Установлены условия, при которых можно не учитывать влияния измеряемого сопротивления на константу.***Ключевые слова:** электропроводность, растворы электролитов, кондуктометрическая ячейка, калибровка.**PECULIARITIES OF CALIBRATION OF THE CONDUCTOMETRIC CELL BY ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC PERMEABILITY**

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

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

*The contact conductometric cell has been calibrated by the electrical conductivity of solutions of potassium chloride and the permittivity of three polar solvents. An equation is obtained that describes the dependence of the cell constant on the measured resistance. Conditions are established under which it is possible not to take into account the influence of the measured resistance on the cell constant.***Key words:** electrical conductivity, solutions of electrolytes, conductometric cell, calibration .

Электропроводность (ЭП) является важнейшей характеристикой растворов электролитов. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию проводимости растворов электролитов, до сих пор очень остро стоит вопрос о точности кондуктометрических измерений. Прецизионные кондуктометрические данные требуются, в частности, для расчета констант ассоциации в растворах [1,2] и определения температурных коэффициентов и энергии активации ЭП [3,4].

Измеряемое сопротивление кондуктометрической ячейки с раствором электролита R_{Σ} уменьшается при повышении частоты переменного тока F [5]. При этом измеряемое сопротивление R_{Σ} может как превышать истинное сопротивление раствора R за счет вклада поляризационных процессов на электродах ячейки [5], так оказаться меньше этого сопротивления в результате ионной релаксации в растворе [6, 7].

Чтобы исключить вклад сопротивления поляризации R_s в измеряемое сопротивление R_{Σ} , проводится анализ его зависимости от частоты F . Эта процедура осуществляется построением зависимости в координатах $R_{\Sigma} - 1/F$ [5]. При этом, экстраполяцией измеряемого сопротивления R_{Σ} к бесконечной частоте определяется сопротивление R раствора [5, 8, 9].

Высокая точность и надежность результатов измерений сопротивления раствора обеспечивается

не только точностью измерительного, но также и выбором оптимальной конструкции измерительной ячейки и правильной ее калибровкой. Конструкция ячейки должна обеспечить постоянство ее константы в широком интервале концентраций. Это требование к ячейке достигается в том случае, если устраняются краевые эффекты, т.е. имеет место неизменность числа и конфигурации силовых линий электрического поля между электродами [5]. Это достигается, например, путем сосредоточения электрического поля исключительно в пространстве между электродами. Следует ожидать, что в очень разбавленных растворах за счет краевых эффектов силовые линии будут располагаться по всему объему ячейки с раствором. Это равносильно увеличению эффективной площади электродов (рис. 1а). В концентрированных растворах возможно уменьшение такой эффективной площади электродов за счет сосредоточения силовых линий только между электродами ячейки, рис. 1б.

Для измерения сопротивления калибровочных растворов в работе использовалась контактная кондуктометрическая ячейка с платинированными платиновыми электродами. Измерительная ячейка представляет собой стеклянный сосуд, в который впаяны два параллельно расположенные платиновые электрода, имеющими одинаковую площадь поверхности. Площадь электродов $S \approx 4,0 \text{ см}^2$, а расстояние между ними $l \approx 0,15 \text{ см}$. Рабочий объем ячейки $V \approx 75 \text{ мл}$.

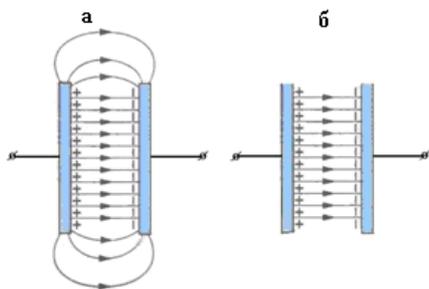


Рис. 1. Расположение электрических силовых линий в разбавленном (а) и в концентрированном (б) растворе

Измерения сопротивления и электрической емкости растворов проводились с помощью цифрового измерителя *R-L-C* E7-20. Для термостатирования ячейка опускалась непосредственно в термостат. Контроль температуры проводится непосредственно с помощью блока управления термостата. Точность термостатирования растворов составляла $\pm 0,05$ К. Погрешность измерения сопротивления с использованием измерителя E7-20 не превышала 0,05 %. Искомое сопротивление раствора *R* находилось экстраполяцией измеряемого сопротивления *R_z* к бесконечной частоте в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Калибровка кондуктометрической ячейки проводилась по диэлектрической проницаемости (ДП) трех жидкостей и по электропроводности водных растворов KCl.

Калибровка по диэлектрической проницаемости

В качестве калибровочных жидкостей использовались дистиллированная вода, диметилсульфоксид (ДМСО) и ацетонитрил (АН). Величина ДП чистых растворителей взята из справочника [10]. С помощью моста E 7-20 на частоте 1 МГц измерялась электрическая емкость пустой ячейки (*C_o*) и емкость ячейки, заполненной калибровочной жидкостью (*C_ж*). Электрическая емкость калибровочной жидкости (*C*) рассчитывалась как разность измеренных величин [10]:

$$C = C_o - C_{ж} \quad (1)$$

Константа ячейки определялась по формуле:

$$k = \frac{C}{\varepsilon\varepsilon_o} = \frac{11,29C}{\varepsilon}, \text{ см.} \quad (2)$$

В уравнении (2) электрическая емкость *C* выражена в пикофарадах (пФ). Результаты калибровки кондуктометрической ячейки по ДП приведены в таблице. Среднее значение константы ячейки получается равным $k = 27,69 \pm 0,15$ см.

Таблица 1. Статическая ДП (ε_s) [11], измеряемые емкости (пФ), сопротивление и расчетные значения константы кондуктометрической ячейки,

Жидкость	ε_s	<i>C_o</i>	<i>C_ж</i>	<i>C</i>	<i>k</i> , см	<i>R</i> , кОм
Вода	80,1	2,3	198,0	195,7	27,58	10,2
ДМСО	47,1	2,2	117,5	115,3	27,64	25,5
АН	36,8	2,4	93,2	90,8	27,85	535

Калибровка по удельной электропроводности

Величина константы ячейки определялась также путем измерения электрического сопротивления калибровочных растворов KCl переменной концентрации. Определение константы ячейки проводилось при температурах 18, 20 и 25 °С. В этом случае использовались справочные значения удельной проводимости раствора KCl [1, 12]. В случае 0,01 и 0,1 М растворов KCl определение константы ячейки проводилось также в интервале температур 9 – 34 °С и использовались значения удельной ЭП растворов KCl, приведенные в справочнике Добоша [13].

В результате проведенных исследований установлено, что константа ячейки *k* зависит от сопротивления раствора, на рис. 2.

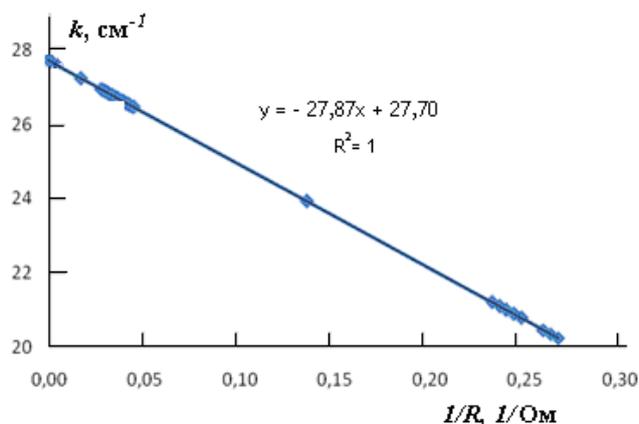


Рис. 2. Зависимость константы кондуктометрической ячейки от обратного сопротивления раствора KCl

При этом, величина константы ячейки уменьшается с уменьшением сопротивления раствора (с ростом концентрации KCl). Полученная зависимость константы ячейки от сопротивления раствора описывается уравнением:

$$k = 27,70 - 27,87/R, \quad (3)$$

Увеличение константы ячейки с ростом измеряемого сопротивления имеет место и при калибровке ячейки по диэлектрической проницаемости (таблица). Значения константы ячейки в зависимости от сопротивления калибровочных жидкостей (таблица) также приведены на графике, рис. 2.

Удельная ЭП растворов κ определяется на основе измеренной величины его сопротивления *R* по формуле [14]:

$$\kappa = 1/(k R). \quad (4)$$

С учетом выражения (3) для зависимости константы ячейки *k* от сопротивления *R* уравнение (4) преобразуется к виду:

$$\kappa = \frac{1}{R(27,70 - 27,87/R)}, \text{ См/см.} \quad (5)$$

Анализ уравнения (3.6) показывает, что величина измеряемого сопротивления *R* практически не оказывает существенного влияния (погрешность меньше 0,2 %) на расчет удельной ЭП при условии, что:

$$27,70 \cdot R \gg 27,87. \quad (6)$$

При выполнении этого условия уравнение (3.6) преобразуется к виду:

$$\kappa = \frac{1}{27,70R}, \text{ См/см.} \quad (7)$$

Неравенство (6) выполняется, если сопротивление раствора будет составлять не менее 500 Ом. В этом случае $27,70 \cdot R = 13850$. Удельная ЭП, полученная расчетом по уравнению (7), окажется равной $7,220 \cdot 10^{-5}$ См/см, а по уравнению (5) – $7,235 \cdot 10^{-5}$ См/см. Расхождение между этими величинами не превышает 0,2 % и для расчета удельной ЭП можно использовать упрощенное уравнение (7). При меньших значениях сопротивления ($R < 500$ Ом) для расчета удельной ЭП необходимо использовать уравнение (5). В этом случае погрешность определения константы ячейки также не превышает 0,2 %.

Список литературы

1. Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 11-16.
2. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.
3. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
4. Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Температурная зависимость энергии активации электропроводности. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4. С. 49-51.
5. Лопатин Б.А. Кондуктометрия: Измерение электропроводности электролитов. Новосибирск., Изд. СО АН СССР. 1964. –280 с.
6. Щербаков В.В., Ксенофонтова Н.А., Воробьев А.Ф. Некоторые аспекты учета частотной зависимости сопротивления при кондуктометрических измерениях //Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1089-1092.
7. Щербаков В.В. Учет электрической емкости раствора при анализе импеданса электрохимической ячейки //Электрохимия. 1998. Т. 34. № 1. С. 121-125.
8. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures //J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 209-219.
9. Wu Y.C., Pratt K.W., Koch W.F. Determination of the absolute specific conductance of primary standard KCl solutions //J. Solut. Chem. 1989. V. 18. № 6. P. 515-528.
10. Щербаков В.В., Ермаков В.И. Использование методов калибровки при определении диэлектрической проницаемости растворов электролитов. // Журнал физической химии. 1973. Т. 47. № 3. С. 729-731.
11. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник. –М.: Изд-во. МАИ. 1999. - 856 с.
12. 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.
13. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. –М.: Мир. 1980. - 365 с.
14. Артемкина Ю.М., Соловьев С.Н., Супоницкий Ю.Л., Щербаков В.В. Практикум по химической термодинамике неорганических веществ и растворов. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. -95 с.

УДК: 546.32.654.42

Тюльбэнджян Г.С., Бушуев Н.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5 H_2O$

Тюльбэнджян Гарик Саргисович, обучающийся кафедры общей и неорганической химии факультета естественных наук;

Бушуев Николай Николаевич, д.т.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, факультет естественных наук, e-mail: nbushuev@muctr.ru;

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

125047, Москва, Миусская площадь д. 9.

Методами рентгенофазового и дифференциального термогравиметрического анализа исследована система $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Установлено, что в данной системе образуется промежуточное соединение состава 1:2, то есть $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - 2SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Это соединение кристаллизуется в двух модификаций: при комнатной температуре в виде ромбической модификации, близкой по структуре $SrSO_4$, а при температуре выше $120^\circ C$ в виде гексагональной структуры, близкой к гексагональной структуре $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Установлено существование новой фазы состава $SrSO_4 \cdot 2H_2O$.

Ключевые слова: сульфат стронция, моногидрат двойного сульфата калия и лантана, термогравиметрия, рентгенография.

THE INVESTIGATION OF THE SYSTEM $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5 H_2O$

Tiulbendzhian G.S., Bushuev N.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The system $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ was investigated by X-ray diffraction and differential thermogravimetric analysis. It is established that an intermediate compound of 1: 2 is formed in this system, that is, $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. This compound crystallizes in two modifications: at room temperature in the form of a rhombic modification, similar in structure to $SrSO_4$, and at a temperature above $120^\circ C$ in the form of a hexagonal structure close to the hexagonal structure of $KLa(SO_4)_2$. The existence of a new phase of $SrSO_4 \cdot 2H_2O$ composition is established.

Keywords: strontium sulfate, monohydrate is the double sulfate of potassium and lanthanum, thermogravimetry, roentgenography.

Ранее [1] методами твердофазного синтеза при температуре выше $550^\circ C$ была исследована система $CaSO_4 - KLa(SO_4)_2$, в которой не образуется промежуточных соединений или областей твердых растворов, что исключает возможность изоморфного включения лантанидов в структуру $CaSO_4$ с участием ионов калия по схеме гетеровалентного замещения $K^+ + La^{3+} = 2Ca^{2+}$.

Целью настоящей работы являлось исследование безводной системы $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$, а также и кристаллогидратных форм в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в результате взаимодействия исходных компонентов в широком концентрационном и температурном интервалах с целью определения возможности образования индивидуальных соединений или гетеровалентного замещения $K^+ + La^{3+} = 2Sr^{2+}$ с образованием твердых растворов сульфатов.

Рентгенографический анализ выполнен с использованием высокочувствительной прецизионной фокусирующей камеры-монохроматора G-670 (Cu-K $_{\alpha 1}$ -излучение). Термогравиметрический анализ выполнен с использованием аппарата Netzsch STA 409 PC (скорость нагревания 10 град/мин.). Параметры элементарной ячейки определяли рентгенографически и уточняли методом МНК.

Образцы для исследования безводной системы $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ готовили смешиванием стехиометрических количеств синтезированного $KLa(SO_4)_2$ и марки $SrSO_4$ (чда) с шагом 10%

(относительных мольных процентов). Образцы в количестве 2 г тщательно перетирались в агатовой ступке и подвергались отжигу при температуре $550^\circ C$ в течение 30 часов с промежуточным перетиранием через каждые 10 часов отжига для увеличения скорости твердофазного взаимодействия и установления состояния равновесия.

Методом рентгенографического анализа в системе $KLa(SO_4)_2 - SrSO_4$ не установлено какого-либо взаимодействия. Все образцы с различными стехиометрическими составами, отоженные ниже температуры разложения $KLa(SO_4)_2$ при $905^\circ C$ содержали фазы исходных $KLa(SO_4)_2$ и $SrSO_4$, без видимого смещения дифракционных линий рентгенограмм, исключающих образование областей твердых растворов.

Для исследования кристаллогидратных форм в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ образцы готовились исходя из 1 молярных растворов нитратов калия и лантана, с одной стороны, и 1 молярного раствора нитрата стронция – с другой стороны. Расчетные стехиометрические количества растворов нитратов калия и лантана, а также нитрата стронция тщательно перемешивались с шагом 10 отн. мол. % при комнатной температуре. Осаждение сульфатных осадков осуществлялось внесением эквивалентных количеств 1 молярной серной кислоты. Полученные осадки тщательно отфильтровывались на мелкопористом стеклянном нутч-филт্রে №4, промывались небольшим

количеством этилового спирта для удаления остаточной адсорбированной влаги.

Рентгенофазовым анализом подтверждена кристаллизация чистого однофазного соединения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами тригональной ячейки $a = 7,172 \text{ \AA}$, $c = 13,286 \text{ \AA}$, пр.гр. P3_221 , очень близкими параметрами этого соединения $a = 7,149 \text{ \AA}$, $c = 13,244 \text{ \AA}$, синтезированного и исследованного авторами работы [2]. Полученный нами осадок чистого сульфата стронция кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a = 8,369 \text{ \AA}$, $b = 5,355 \text{ \AA}$, $c = 6,875 \text{ \AA}$, $V = 307 \text{ \AA}^3$ с аналогичными параметрами SrSO_4 , определенных в работах [3,4].

Методом рентгенофазового анализа образцов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ установлено образование соединения состава $[\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 2\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ кристаллизующегося при комнатной температуре в ромбической модификации с параметрами $a = 8,400 \text{ \AA}$, $b = 5,360 \text{ \AA}$, $c = 6,880 \text{ \AA}$, $V = 310 \text{ \AA}^3$. При нагревании выше температуры 120°C это соединение переходит в гексагональную модификацию с параметрами $a = 7,200 \text{ \AA}$, $c = 6,620 \text{ \AA}$, $V = 298 \text{ \AA}^3$. Следует отметить, что в работе японских исследователей [5] установлено образование только гексагональной формы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с параметрами аналогичной гексагональной ячейки $a = 7,178 \text{ \AA}$, $c = 6,589 \text{ \AA}$, которая существует при нормальной влажности и давлении при комнатной температуре только в течение 120 минут. При дальнейшем нагревании полугидрат сульфата стронция обезвоживается с сохранением своей ромбической формы, близкой к ромбической структуре безводного SrSO_4 . Соединение установленного нами состава $[\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 2\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ может существовать в течение нескольких месяцев.

На рис.1 приведена ТГ потери массы образца исходного $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что соответствует удалению всей кристаллогидратной воды при температуре $250-260^\circ\text{C}$.

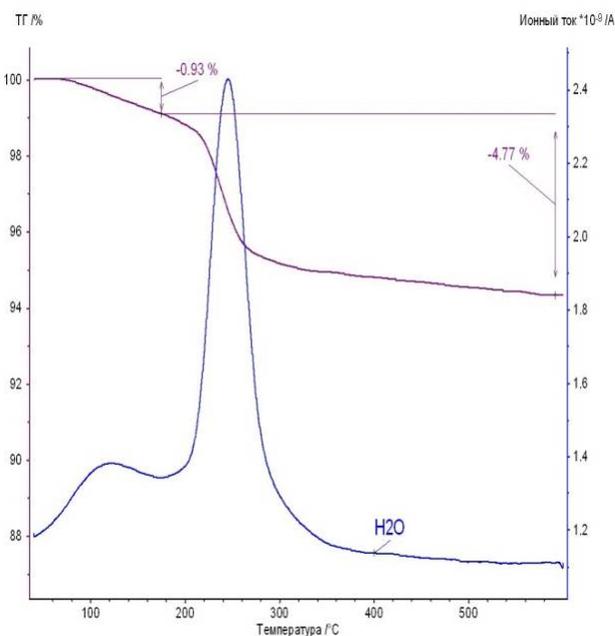


Рис. 1. Термограмма образца $100\% \text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При этой же температуре удаляется кристаллогидратная вода во всех образцах системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Изоморфное замещение 2 атомов Sr на атомы K и La в областях существования твердых растворов сопровождается незначительным увеличением объема элементарной ячейки вследствие большего размера иона $\text{K}^+ = 1,3 \text{ \AA}$ по сравнению с размером иона $\text{Sr}^{2+} = 1,2 \text{ \AA}$.

Нами рентгенографически установлено, что образец, содержащий $80\% \text{SrSO}_4$ представлен в виде 2 фаз: твердого раствора $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 2\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе ромбической структуры исходного образца SrSO_4 и впервые обнаруженного нами нового соединения состава $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеющую моноклинную структуру с параметрами близкими к моноклинной модификации SrSO_4 [6]. В отличие от японских исследователей [6], которыми не отмечалось присутствие в этой структуре кристаллогидратной воды, нами на основании термогравиметрических расчетов и масс-спектрального анализа установлено содержание кристаллогидратной воды в виде $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Состав этого образца соответствует $[\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 2\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}] + 2\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2 приведена термограмма потери массы при нагревании образца, содержащего $80\% \text{SrSO}_4$. Как видно из рис. 2 исходный образец содержит избыточное количество адсорбированной по сравнению со стехиометрическим содержанием влаги в структуре $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до температуры 120°C происходит интенсивная потеря воды в результате полного разложения структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с сохранением оставшегося стехиометрического количества фазы $[\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 2\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ вплоть до температуры 270°C .

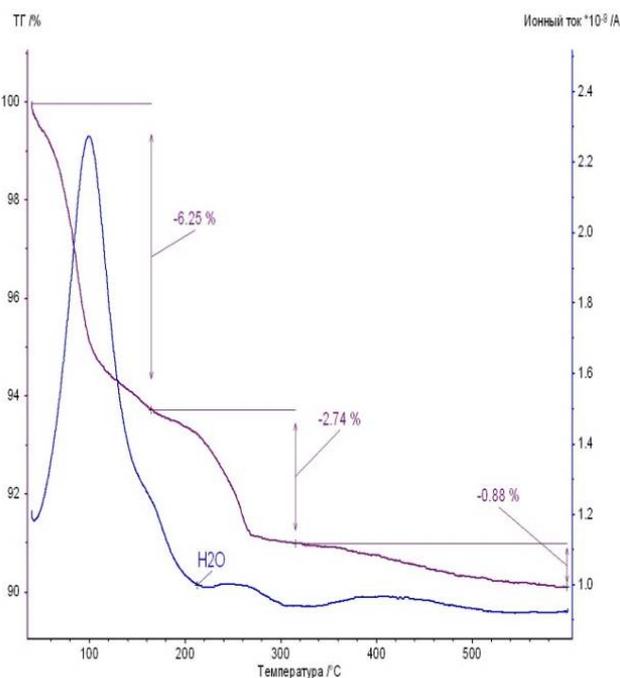


Рис. 2. Термограмма образца состава $80\% \text{SrSO}_4 - 20\% \text{KLa}(\text{SO}_4)_2$

Установлено, что в концентрационной области 66,6% – 100% SrSO_4 существует область твердого раствора, содержащего кристаллогидратную воду на основе ромбической структуры SrSO_4 . На рис. 3 отмечено увеличение объема элементарной ячейки с увеличением содержания калия и лантана в этой области с $V = 307,73 \text{ \AA}^3$ (100% SrSO_4) до $V = 310,01 \text{ \AA}^3$ (66,6% SrSO_4).

В концентрационной области 66,6% – 10% SrSO_4 сохраняется область гомогенности твердого раствора на основе высокотемпературной гексагональной структуры $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с увеличением объема элементарной ячейки от $297,6 \text{ \AA}^3$ до $300,74 \text{ \AA}^3$. В области концентраций 10 – 0% SrSO_4 присутствуют две фазы. Смесь чистого исходного состава $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора на основе гексагональной структуры промежуточного соединения.

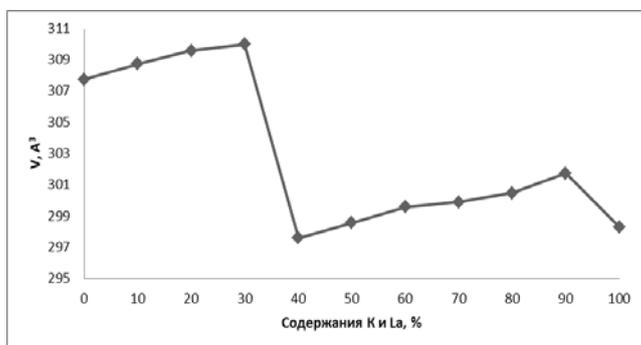


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки от содержания К и La в системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $2\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

В результате выполненных исследований впервые установлено существование новой фазы состава $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ –

$\text{SrSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Установлено образование области твердых растворов на основе гексагональной структуры $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрационной области 100- 33% $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и на основе ромбической фазы SrSO_4 в области 33-0% $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гетеровалентное замещение ионов $2 \text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ предполагает возможность использования SrSO_4 в качестве матрицы для извлечения РЗЭ из различных сульфатных систем калия и лантана.

Список литературы

1. Тюльбенджян Г.С., Бушуев Н.Н. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – CaSO_4 // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. № 4. – С. 61-63.
2. K. Kazmierczak, Henning A. Höpfe. Syntheses, crystal structures and vibrational spectra of $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy). – Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183, issue 9. – 2087-2094.
3. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Пределы изоморфного замещения Ca и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – SrSO_4 // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 11. – С. 2962-2964.
4. Бушуев Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В. Система SrSO_4 – CaSO_4 // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. № 2. – С. 531-534.
5. Satoshi Takahashi, Masanobu Seki and Katsumi Setoyama. Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in an SrSO_4 – H_2O system and Its solid solution in a CaSO_4 – SrSO_4 – H_2O system. – Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2010.
6. International Centre for Diffraction Data Card № 44-0375.

УДК 541.11+541.8

Ахапкина Т.Е., Соловьев С.Н.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ NaI В СМЕСЯХ ИЗОПРОПАНОЛ–ВОДА НА ОСНОВЕ ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ ИОННОЙ АССОЦИИ

Ахапкина Татьяна Евгеньевна, ассистент кафедры общей и неорганической химии;

Соловьев Сергей Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, e-mail: snsol@muctr.ru;

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

На примере растворов NaI в изопропанол и смесях изопропанол–вода показано, что концентрационная зависимость кажущейся теплоемкости электролита в широком интервале концентраций удовлетворительно описывается на основе представлений о равновесии между ионами и ионной парой одного вида. Найденные значения констант ассоциации позволяют предсказать величины теплоемкости, которые в пределах погрешности совпадают с экспериментальными значениями.

Ключевые слова: неассоциированный электролит, кажущаяся теплоемкость растворов.

THE CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF HEAT CAPACITY OF NAI SOLUTIONS IN ISOPROPANOL-WATER MIXTURE BASED ON THE SIMPLE MODEL OF ION ASSOCIATION

Akhapkina T.E., Solov'ev S.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The example of NaI solutions in isopropanol and isopropanol-water mixtures shows that the concentration dependence of apparent heat capacity of electrolyte is satisfactorily described in a wide range of concentrations. The dependence is based on representations of the equilibrium between ions and an ion pair of the same sort. Found values of association constants allow to predict the values of heat capacity, that coincide with the experimental values within the deviation.

Keywords: non-associated electrolyte, apparent heat capacity of solutions.

Была поставлена задача проанализировать возможности предсказания величин теплоемкости без их экспериментального определения. Для каждой из исследованных систем по доле экспериментальных данных определяется константа ассоциации, по ней рассчитываются значения степеней диссоциации (ассоциации) ионных пар для тех концентраций электролита, теплоемкости которых не участвовали в обработке. Наконец, вычисляются значения теплоемкости и сравниваются с экспериментальными значениями.

Экспериментальная часть

Препарат иодида натрия был приготовлен из кристаллогидрата этой соли марки “х. ч.” Путем обезвоживания при температуре 130°C, затем – при пониженном давлении и температуре 60°C в течение нескольких часов. Полученный образец содержал не более 0,02 мас. % воды и хранился в сухом боксе над открытой поверхностью P₄O₁₀ (кр.). Хлористый калий марки “х. ч.” предварительно высушивался при пониженном давлении. Изопропанол марки “х. ч.” перегонялся над молекулярными ситами марки 4 Å; содержание воды в образцах спирта не превышало 0,05 мас. % и учитывалось при приготовлении смешанных растворов.

Выбор электролитной системы обусловлен тем, что для нее известны термодинамические характеристики ассоциации электролита, найденные по результатам измерения энтальпий разбавления [1].

Термохимические измерения выполнены в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [2, 3], имевшем термометрическую чувствительность не ниже $2 \cdot 10^{-5}$ К, калориметрическую чувствительность – не ниже 0,02 Дж. Температура изотермической оболочки поддерживалась постоянной с погрешностью, не превышающей $\pm 0,005$ К. Термометр установки откалиброван по образцовому ртутному термометру и найдено: температуре 298,15 К соответствует сопротивление 10030 Ом, температурный коэффициент сопротивления термометра 350 ± 3 Ом/К.

Было определено тепловое значение калориметра, заполненного водой и 0,4553 м водным раствором KCl при 298,15 К, и эти данные использовались для расчета теплоемкости “пустого” калориметра. Систематическая погрешность определения теплового значения калориметра не превышала 0,05 %. Проверка надежности работы установки выполнялась путем измерения теплоемкости 1,592 м водного раствора KCl и теплоемкости изопропанола

при 298,15 К и сопоставления полученных в работе значений с наиболее надежными литературными данными.

Обработка полученных данных

В рамках простейшей модели ионной ассоциации в растворе симметричного электролита предполагается равновесие между ионами и ионной парой одного вида. Пусть кажущаяся молярная теплоемкость ионизированной части электролита описывается функцией $\varphi_{и}$, а ассоциированная часть (ионная пара) – функцией $\varphi_{ин}$. Концентрационной зависимостью этих функций пренебрегаем. Экспериментально измеряются теплоемкости растворов трех концентраций: m_1 , m_2 и m_3 ($m_1 > m_2 \gg m_3$). Ионной паре в названных растворах соответствуют степени диссоциации: α_1 , α_2 и α_3 , последняя близка к единице.

Для кажущейся молярной теплоемкости электролита запишем:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \alpha_1 \varphi_u + (1 - \alpha_1) \varphi_{ин}, \\ \varphi_2 &= \alpha_2 \varphi_u + (1 - \alpha_2) \varphi_{ин}, \\ \varphi_3 &= \alpha_3 \varphi_u + (1 - \alpha_3) \varphi_{ин}.\end{aligned}$$

Изменения кажущейся молярной теплоемкости при переходе от концентраций m_1 и m_2 к концентрации m_3 равны:

$$\begin{aligned}\varphi_{1-3} &= (\alpha_1 - \alpha_3) \varphi_u + (\alpha_3 - \alpha_1) \varphi_{ин} = (\alpha_3 - \alpha_1) (\varphi_{ин} - \varphi_u) \approx (1 - \alpha_1) \Delta\varphi, \\ &\quad (1) \\ \varphi_{2-3} &= (\alpha_3 - \alpha_2) (\varphi_{ин} - \varphi_u) \approx (1 - \alpha_2) \Delta\varphi. \quad (2)\end{aligned}$$

К уравнениям (1) добавляется очевидное равенство термодинамических констант ассоциации ионных пар [1] в растворах концентрации m_1 и m_2 :

$$\frac{(1 - \alpha_1)[1000 + M_p m_1 (1 + \alpha_1)] f_1^{ин}}{\alpha_1^2 m_1 f_{1\pm}^2} = \frac{(1 - \alpha_2)[1000 + M_p m_2 (1 + \alpha_2)] f_2^{ин}}{\alpha_2^2 m_2 f_{2\pm}^2}, \quad (3)$$

где M_p – молярная масса растворителя;

$f_{1\pm}$ и $f_{2\pm}$ – среднеионные коэффициенты активности ионизированной части электролита в растворах молярности m_1 и m_2 ;

$f_1^{ин}$ и $f_2^{ин}$ – коэффициенты активности ионных пар в растворах молярности m_1 и m_2 .

Решением систем уравнений (1), (2) и (3) при допущении

$$\frac{f_1^{ин}}{f_{1\pm}^2} = \frac{f_2^{ин}}{f_{2\pm}^2}$$

является квадратное относительно $\Delta\varphi$ уравнение:

$$\begin{aligned}[m_2 \varphi_{1-3} - m_1 \varphi_{2-3} + 0,002 M_p m_1 m_2 (\varphi_{1-3} - \varphi_{2-3})] \Delta\varphi^2 + \\ + [2 \varphi_{1-3} \varphi_{2-3} (m_1 - m_2) + 0,001 M_p m_1 m_2 (\varphi_{2-3}^2 - \varphi_{1-3}^2)] \Delta\varphi + \\ + \varphi_{1-3} \varphi_{2-3} (m_2 \varphi_{2-3} - m_1 \varphi_{1-3}) = 0\end{aligned} \quad (4)$$

По найденной в результате решения уравнения (4) функции $\Delta\varphi$ вычисляются степени диссоциации α_1 и α_2 :

$$\begin{aligned}1 - \alpha_1 &= \frac{\varphi_{1-3}}{\Delta\varphi}; \alpha_1 = 1 - \frac{\varphi_{1-3}}{\Delta\varphi}; \\ 1 - \alpha_2 &= \frac{\varphi_{2-3}}{\Delta\varphi}; \alpha_2 = 1 - \frac{\varphi_{2-3}}{\Delta\varphi},\end{aligned}$$

а по уравнению (3) – значения констант ассоциации (среднеионные коэффициенты активности ионов вычислялись по второму приближению теории Дебая-Хюккеля для концентраций m_1 и m_2).

По итогам расчета для нескольких пар концентраций находили средние значения констант ассоциации, они представлены в таблице 1, там же приведены данные промежуточных расчетов и результаты измерения теплового значения систем, для которых предполагалось вычисление теплоемкости по значениям констант ассоциации, определенных по основному массиву данных. Для каждой исследованной системы такие измерения были выполнены для двух концентраций. Как видно, отмечается полное совпадение экспериментальных и расчетных значений (приведены подстрочно в скобках) в пределах погрешности.

Обсуждение результатов

Полученные в работе константы ассоциации совпали в пределах погрешности со значениями (они приведены в скобках), рассчитанными на основе измерения энтальпий разбавления [1].

Полученные результаты являются убедительным свидетельством того, что простейшая модель ионной ассоциации хорошо описывает концентрационную зависимость теплоемкости растворов вплоть до единиц молярности. Это позволит при минимуме эксперимента описывать концентрационную зависимость теплоемкости растворов. Данные о теплоемкости растворов и ее концентрационной зависимости имеют практическую значимость для метрологического обеспечения технологических процессов, расчетов реакторов, режимов протекания процессов.

Таблица 1. Результаты определения констант ассоциации K_{acc} по данным от теплоемкости растворов NaI

Навеска раствора, г	Тепловое значение, Дж/Ом	Тепловое значение, Дж/К	Теплоемкость, Дж/К·сосуд	Теплоемкость раствора NaI, Дж/К·г	Моляльность раствора	Кажущаяся молярная теплоемкость, Дж/К·моль
NaI + изопропанол						
141,0	1,752 ± 0,012	613,2	385,7	2,735	0	–
150,0	1,818 ± 0,005	636,3	408,8	2,725	0,0500	208
165,0	1,897 ± 0,003	663,9	436,4	2,645	0,370	153
165,0	1,885 ± 0,005	659,7	432,2	2,619	0,470	146
170,0	1,907 ± 0,003	667,3	439,8	2,587	0,599	141
180,0	1,912 ± 0,010	669,2	441,7	2,454	1,18	130
$\varphi_{ин} - \varphi_{и} = -128 \pm 3; K_{acc} = 3200 \pm 300$						
170,0	1,889 ± 0,012 (1,889)	661,0	433,5	2,550 ± 0,020 (2,55)	0,753	137 (134)
180,0	1,921 ± 0,014 (1,92)	672,3	444,8	2,471 ± 0,020 (2,47)	1,10	130 (133)
NaI + изопропанол–вода (90/10)						
150,0	1,989 ± 0,018	696,2	468,7	3,12 ± 0,03	0	–
150,0	1,982 ± 0,007	693,7	466,2	3,105 ± 0,030	0,0500	165
160,0	2,007 ± 0,007	702,4	474,9	2,975 ± 0,030	0,436	113
160,0	1,994 ± 0,007	697,9	470,4	2,94 ± 0,03	0,542	109
160,0	1,971 ± 0,010	689,9	462,4	2,89 ± 0,03	0,682	96
163,0	1,912 ± 0,008	669,2	441,7	2,71 ± 0,02	1,24	76
$\varphi_{ин} - \varphi_{и} = -183 \pm 3; K_{acc} = 1250 \pm 140$						
164,0	1,964 ± 0,014 (1,957)	687,5	460,0	2,805 ± 0,016 (2,79)	0,944	87 (85)
165,0	1,897 ± 0,016 (1,90)	664,0	436,5	2,645 ± 0,022 (2,65)	1,46	71 (74)
NaI + изопропанол–вода (80/20)						
160,0	2,142 ± 0,008	749,7	522,2	3,26 ± 0,02	0	–
160,0	2,133 ± 0,008	746,5	519,0	3,243 ± 0,017	0,0500	146
170,0	2,164 ± 0,009	757,3	529,8	3,120 ± 0,015	0,382	101
170,0	2,118 ± 0,010	741,3	513,8	3,02 ± 0,03	0,621	66
170,0	2,081 ± 0,009	728,5	501,0	2,950 ± 0,025	0,813	61
170,0	1,977 ± 0,010	692,1	464,6	2,73 ± 0,02	1,38	25
$\varphi_{ин} - \varphi_{и} = -424 \pm 22; K_{acc} = 180 \pm 27$						
175,0	2,072 ± 0,012 (2,11)	725,3	497,8	2,845 ± 0,025 (2,85)	1,08	42 (45)
175,0	2,005 ± 0,013 (2,00)	701,8	474,3	2,71 ± 0,02 (2,70)	1,45	27 (25)
NaI + изопропанол–вода (60/40)						
175,0	2,510 ± 0,010	878,5	651,0	3,72 ± 0,03	0	–
175,0	2,499 ± 0,010	874,6	647,1	3,70 ± 0,03	0,0500	154
175,0	2,445 ± 0,010	855,8	628,3	3,59 ± 0,03	0,287	85
175,0	2,389 ± 0,008	836,3	608,8	3,48 ± 0,03	0,513	54
180,0	2,259 ± 0,011	790,7	563,2	3,13 ± 0,03	1,27	5
180,0	2,219 ± 0,008	776,5	549,0	3,05 ± 0,03	1,46	–2
$\varphi_{ин} - \varphi_{и} = -523 \pm 14; K_{acc} = 65 \pm 15$						
180,0	2,368 ± 0,020 (2,41)	828,9	601,4	3,34 ± 0,03 (3,34)	0,805	29 (28)
185,0	2,232 ± 0,019 (2,23)	781,2	553,7	2,99 ± 0,03 (2,99)	1,58	–14 (–13)

Список литературы

1. Соловьев С.Н., Хекало Т.В. Определение термодинамических характеристик ассоциации электролитов в растворах, на основе термохимических измерений // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. — 1989. — Вып. 158. — С. 129-138.

2. Соловьев С.Н., Шаталов К.И. Стандартная энтальпия образования $K_2[NiF_6]$ (кр.) // Журн. Физ. Химии. — 2009. — Т. 83. № 6. — С. 1193-1195.

3. Ахалкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н., Фирер А.А. Термохимия растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 298,15 К // Журн. Физ. Химии. — 2017. — Т. 92. № 2. — С. 304-307.

УДК 621.35:669.051.7

Тележкина А.В., Кузнецов В.В. Душик В.В., Жуликов В.В.,

О НАВОДОРОЖИВАНИИ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: Cianic-acid@yandex.ru;

Кузнецов Виталий Владимирович, профессор, д.х.н., кафедра общей и неорганической химии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

Душик Владимир Владимирович, к.х.н, заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений

Жуликов Владимир Владимирович, к.х.н, научный сотрудник, лаборатория строения поверхностных слоев

Институт физической химии и электрохимии,

Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В данной работе исследовано наводороживание покрытий сплавом Co-Cr-W, описаны причины этого явления и показаны способы снижения наводороживания. При внедрении водорода в структуру покрытия он вызывает охрупчивание материала, что отрицательно сказывается на его физико-механических свойствах.

Ключевые слова: твердость, наводороживание, сахарин, термообработка, хром, электроосаждение металлов и сплавов, выход по току.

ABOUT HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF THE COATING BY Co-Cr-W ALLOY

Telezhkina A. V., Dushik V. V.*, Zhulikov V. V.*, Kuznetsov V. V.

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

*Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

In this paper we studied hydrogen brittleness of the coating by Co-Cr-W alloy, we described causes of this phenomenon and ways of reducing hydrogenation are shown. When hydrogen is introduced into the structure of the coating, it causes embrittlement of the material, which negatively affects its physico-mechanical properties.

Key words: hardness, hydrogen embrittlement, saccharin, heat treatment, chromium, electroplating of metals and alloys, current efficiency

Введение

Электролитическое наводороживание происходит вследствие диффузии адсорбированных на поверхности атомов водорода вглубь металлической основы. Скорость этой диффузии определяется градиентом концентрации $N_{ат}$ в приповерхностном слое металла. При относительно малых плотностях тока увеличение значения i приводит к возрастанию поверхностной концентрации атомов водорода, а, соответственно, и к росту наводороживания. Однако при дальнейшем увеличении плотности тока возможно и уменьшение количества абсорбированного металлом водорода. [1] Водород, включаясь в структуру осаждаемого слоя металла или сплава, искажает его кристаллическую структуру, что придает хрупкость покрытию. Возможна также диффузия атомов водорода и вглубь металлической основы, что ухудшает ее механические свойства. По этой причине наводороживание покрытий при их электролитическом получении следует рассматривать как отрицательное явление. Это вызывает необходимость получения информации о степени наводороживания тех или иных электролитических покрытий.

Ранее нами был получен коррозионноустойчивый сплав Co-Cr-W. Учитывая тот факт, что выход по сплаву невелик (10 %), а остальные 90 % электричества идут на реакцию выделения водорода, при его осаждении возможно существенно наводороживание как покрытия, так и материала основы. Высокий выход по току водорода при получении сплава Co-Cr-W вызван, по-видимому, тем, что отмеченное покрытие является катализатором выделения водорода. [2].

Очевидно, что электролитическое получение сплава Co-Cr-W происходит в условиях присутствия на поверхности металла значительных количества $N_{адс}$. Адсорбированный на катоде водород, с одной стороны, активизирует процессы зародышеобразования, с другой – пассивирует поверхность катода и препятствует нормальному росту осадков [3,4]. Учитывая рентгеноаморфную структуру осадков кобальт-хром вольфрам, диффузия водорода в них, по-видимому, происходит через структурные поры [3–5].

Удаление избыточных количеств $N_{адс}$, поглощенных покрытием при его электрохимическом получении, может происходить в процессе термообработки. Однако при этом

возможна диффузия атомов водорода и вглубь материала основы. С этой точки зрения следует отметить, что наибольшую опасность представляет водород, внедренный в стальную основу, поскольку приводит к существенному ухудшению прочностных и пластических характеристик. [5,6]

Целью данной работы является получение количественных характеристик о наводороживании покрытий сплавом Co-Cr-W при их электроосаждении из водно-диметилформамидных растворов, а также оценка эффективности снижения наводороживания при помощи термообработки.

Методика эксперимента

Степень наводороживания осажденного покрытия сплавом Co-Cr-W была исследована термическим вакуумно-десорбционным методом. С этой целью на этом этапе исследований исследуемые покрытия осаждали на медные образцы, площадью 1 см², считая наводороживание меди пренебрежимо малым. Средняя толщина осажденных покрытий составила 4-40 мкм. Часть полученных образцов была подвергнута термообработке в воздушной атмосфере при 200°C, в то время как другие образцы были оставлены в качестве контрольных. Известно, что обработка в воздушной атмосфере при 200°C соответствует низкотемпературному отжигу и позволяет на 80-90 % уменьшить содержание водорода в покрытиях [7].

Определение подвижного электрохимического водорода в металлической основе осуществляли по следующей методике: медные образцы с осажденным покрытием сплавом Co-Cr-W помещали в герметически закрытую камеру (аналитический объём), из которого откачивали воздух до остаточного давления в 10⁻⁶ мм.рт.ст. В аналитический объём входят отросток с образцом (4), стеклянная печь из кварцевого, молибденового или симакс-стекла (12, 6), азотная ловушка для улавливания легковымораживающихся газов (CO₂, H₂O и др.) (7), лампа вакуумметра для предварительного определения вакуума (8), от одного до трех манометров Мак-Леода, которые расположены параллельно друг другу и отличаются диапазоном измерений, для точного измерения вакуума в системе дои после нагрева образца (17), калибровочный объём (10), если это нужно, служащий для определения аналитического объёма установки, палладиевый фильтр для отделения водорода от выделившейся массы газов (3), а так же все трубопроводы между кранами (13) и (16), отделяющих аналитический объём от вакуумных насосов (1,2). Во время откачки производится нагрев печки до температуры, которая позволяет полностью удалить электролитический водород из покрытия, за 10-30 мин. С этой целью в печке устанавливается температура 400°C, которая, согласно многочисленным экспериментам, является оптимальной для данного процесса. С помощью манометра Мак-Леода измерялось давление водорода, выделившегося за это время. Схема

установки для определения водорода в покрытии показана на рисунке 1.

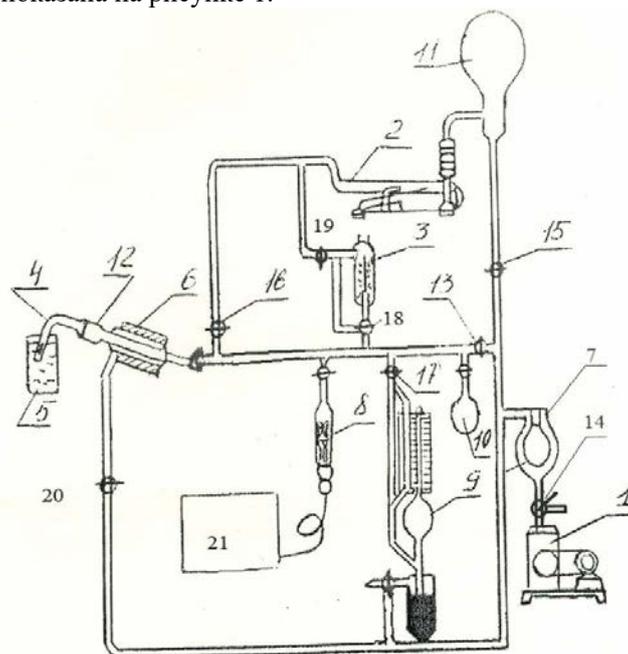


Рисунок 1. Схема установки для определения наводороживания.

Перед проведением процесса определения водорода методом вакуум-нагрева была рассчитана масса осажденного покрытия для определения наводороживания, объем выделившегося водорода относили к массе осадившегося покрытия. [см³/г] и определяли наводороживание, исходя из этих данных.

Результаты и их обсуждения

Исследованию на наводороживание подвергались образцы, осажденные из электролита описанного в [8] с добавлением сахарина в количестве 0,5-2 г/л для снятия внутренних напряжений в покрытии, и образцы, обработанные при 200 °С в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной атмосфере, осажденные из электролита, содержащего сахарин. Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 1. Величину экстрагированного из покрытия водорода сопоставляли с массой нанесенных покрытий. Для выявления эффективности термообработки часть образцов (6-10) была подвержена термообработке.

Таблица 1. Данные об объеме водорода, содержащемся в покрытии и величинах наводороживания покрытия.

№ п/п	Масса осажденного покрытия, г	Наводороживание см ³ /г	Объем водорода, см ³
1	0,00472	78,39	0,37
2	0,004037	104,05	0,42
3	0,010705	87,81	0,94
4	0,013825	77,3	1,07
5	0,01259	74,66	0,94
6	0,00812	0,2025	0,0401
7	0,01357	0,0899	0,151
8	0,018425	0,117	0,158
9	0,023535	0,299	0,0787
10	0,03684	0,0811	0,4539

Исходя из данных таблицы, сделать вывод о том, что покрытия, исследованные непосредственно после электролиза, содержат значительное количество водорода. Количество водорода, поглощенного покрытием при его электрохимическом получении, закономерно возрастает при увеличении его массы, однако величины удельного наводороживания, отнесенного к массе покрытия, изменяются относительно слабо. Термообработка в значительной степени способствует снижению количества водорода, абсорбированного покрытием. Удаление водорода из покрытий, а также физико-химические изменения, происходящие в них при термообработке способствуют увеличению микротвердости от 4,8–6,1 ГПа до 8,3–10,4 ГПа, что приближается к твердости хромовых покрытий. С этих точек зрения влияние термообработки на физико-механические свойства покрытий следует признать положительным.

Выводы

Показано, что покрытия Co–Cr–W, получаемые электролизом из водно-диметилформамидных растворов, являются сильно наводороженными: величина их удельного наводороживания находится в пределах 70–105 см³/г. Для снижения количества водорода, адсорбированного покрытием при его электрохимическом получении, полезно проведение обезводороживающей обработки при 200 °С в воздушной атмосфере. В результате термообработки вследствие упрочнения поверхностных слоев возрастает микротвердость покрытий Co–Cr–W. Величины микротвердости для покрытий, подвергнутых термообработке, сопоставимы с хромовыми покрытиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00826).

Список литературы

1. Якименко Л. М., Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия 1977, – 266 с.
2. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жалнеров М.В., Жуликов В.В., Баталов Р.С. Реакция выделения водорода на электролитических сплавах Co–Mo(W) и Ni–Re в щелочных средах // Электрохимия. - 2016. - Т. 52, № 9. - С. 1011 - 1021
3. Грабчиков С.С. Аморфные электролитически осаждённые металлические сплавы. Мн.: Изд.центр БГУ, 2006. 188с.
4. Логинова О.Ю. Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор: дисс. канд. техн. наук. – М., 2016 – С.50-52
5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2017. - Т. 25, № 4. - С. 10 - 15.
6. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий. — М. Энергоатомиздат, 2002. — 320 с.
7. Спиридонов Б.А., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Наводороживание никелевых покрытий, полученных на постоянном и импульсном токе // Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология. – 2007. - №5. – С. 45-48
8. 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. - Т. 25, № 1. - С. 16 - 22.

УДК 541.8:536.6:532.14

Доронин Я.И., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ КАДМИЯ И БАРИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Доронин Ярослав Игоревич, аспирант кафедры «Общая и неорганическая химия»

Скорба Виктория Руслановна, студент 1 курса химико-технологического факультета;

Новиков Александр Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», e-mail: anngic@yandex.ru;

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8.

Рахманова Полина Александровна, студент 2 курса факультета нефти газа и полимерных материалов;

Василёв Владимир Александрович, д.х.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Калориметрическим и денсиметрическим методами измерены теплоемкость и объемные свойства растворов иодидов кадмия и бария в диметилформамиде при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные молярные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и объемы \bar{V}_2° CdI₂ и BaI₂ в диметилформамиде. Определены стандартные значения теплоемкости и объема ионов кадмия и бария в диметилформамиде при 298.15 К.

Ключевые слова: теплоемкость, плотность, растворы, диметилформамид, иодид бария, иодид кадмия, стандартные парциальные молярные величины.

TERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF IONS CADMIUM AND BARIUM IN DIMETHYLFORMAMIDE

Doronin Ya.I., Skorba V.R., Novikov A.N., Rakhmanova P.A.*, Vasilyov V.A.*

Novomoskovsk Institute Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The heat capacities and volumes of dimethylformamide solutions of cadmium and barium iodides at 298.15 K were measured by calorimetry and densimetry. The standard partial molar heat capacities $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ and volumes \bar{V}_2° of CdI₂ and BaI₂ in dimethylformamide were calculated. The standard heat capacities and volumes of cadmium and barium ions in dimethylformamide at 298.15 K were determined.

Keywords: heat capacity, density, solutions, dimethylformamide, barium iodide, cadmium iodide, standard partial molar values.

Введение

Теплоемкость и плотность отражают энергетические и структурные изменения, происходящие при образовании растворов, а рассчитанные на их основе термодинамические характеристики электролитов и ионов позволяют выявить особенности ион-молекулярных взаимодействий и оценить влияние эффектов сольватации на физико-химические свойства различных жидких систем. Однако, массив данных по термодинамическим характеристикам электролитов в неводных растворах остается ограниченным, поэтому его пополнение и интерпретация полученных величин остаются одними из важных задач химии растворов.

Определенный интерес представляет исследование специфических взаимодействий ион-растворитель, которые, как показано нами ранее [1-7], вносят довольно существенный вклад в теплоемкостные и объемные свойства растворов, содержащих ион кадмия, поэтому в настоящей работе были с высокой точностью исследованы теплоемкость и плотность растворов иодидов кадмия и бария в диметилформамиде (ДМФА) при 298,15 К.

Экспериментальная часть

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку LKB 8700, подробное описание которой приведено в [8,9]. Калориметрический сосуд из стекла объемом

100 см³, снабженный нагревателем, термистором и золотой мешалкой, закреплялся на крышке хромированной латунной калориметрической оболочки и помещался в водяной термостат с точностью поддержания температуры $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ К. Термистор калориметра (при 298,15 К его сопротивление составляло 1967,7815 Ом, температурный коэффициент ~ 80 Ом \cdot К⁻¹) был включен в одно из плеч моста Уитстона, работающего в комплекте с электронным гальванометром (Hewlett-Packard 419A). Для перевода показаний термистора в термодинамическую шкалу температур была проведена его калибровка по образцовому платиновому термометру сопротивления ТСПН-1. Термометрическая чувствительность установки составляла $5 \cdot 10^{-5}$ К. Питание нагревателя осуществлялось калиброванным количеством электрической энергии (мощность источника тока от 20 до 500 мВт, воспроизводимость времени нагрева $1 \cdot 10^{-3}$ с). Падение напряжения на нагревателе калориметра измерялось потенциометром с погрешностью 20 мкВ. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Дж(г \cdot К)⁻¹. Измерения плотности растворов выполнены на прецизионной пикнометрической установке [10] с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г \cdot см⁻³.

ДМФА квалификации «х.ч.», подвергали осушке молекулярными ситами марки 4А и перегоняли под вакуумом. Безводный BaI₂ был получен из дигидрата иодида бария квалификации „х.ч.“, который после перекристаллизации из бидистиллированной воды, подвергали осушке при 423-433 К в течение 48 часов. Иодид кадмия квалификации „ч.д.а.“ дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, затем из абсолютного этанола и сушили 3-4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч

под вакуумом при 333 К. Охлаждение солей после сушки и постоянное их хранение до использования осуществлялось в эксикаторе над осушающим агентом. ДМФА хранили над молекулярными ситами «4А» и перегоняли непосредственно перед приготовлением растворов. Содержание воды в используемых реактивах, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 масс. %. Содержание основного вещества в ДМФА по данным хроматографического анализа, в BaI₂ и CdI₂ по данным комплексонометрического и аргентометрического титрования составляло не менее 99.9 масс. %. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключая контакт вещества с влагой воздуха.

Обсуждение результатов

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V иодидов бария и кадмия в ДМФА. Концентрационные зависимости Φ_C и Φ_V , представленные на рисунке 1, имеют характерный для растворов неорганических солей в неводных растворителях положительный наклон. Причем для CdI₂ наблюдается значительно меньший тангенс угла наклона по сравнению с BaI₂, что, по нашему мнению, является следствием процесса автокомплексообразования иодида кадмия. Склонность иодида кадмия к автокомплексообразованию, которое происходит даже в разбавленных растворах описана в литературе [11]. Этот процесс приводит к разрушению сольватных оболочек катионов, их частичной или полной десольватации, освобождению молекул растворителя. Этим, на наш взгляд, объясняется факт уменьшения наклона зависимостей $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ для CdI₂.

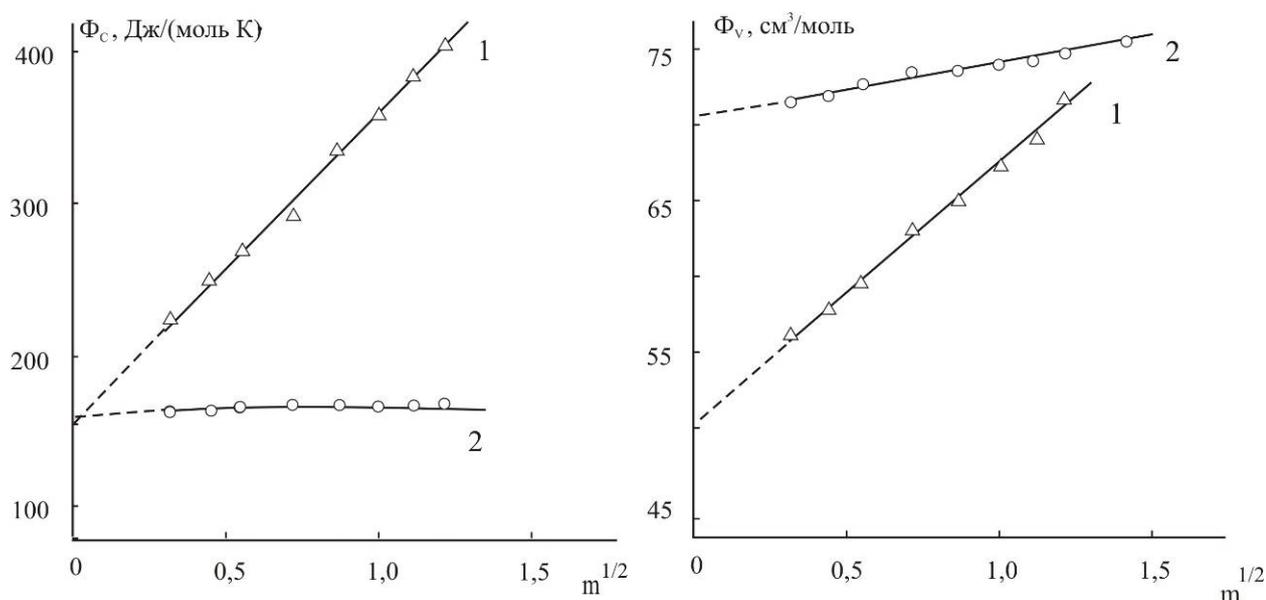


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей и объемов иодидов бария и кадмия в ДМФА при 298.15 К; 1 – BaI₂, 2 – CdI₂

Аппроксимация концентрационных зависимостей кажущихся мольных величин уравнением линейной регрессии позволила определить стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^{\circ} = \Phi_C^{\circ}$ и объемы $\bar{V}_2^{\circ} = \Phi_V^{\circ}$, соответствующие состоянию бесконечно разбавленного раствора. Значения $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и \bar{V}_2° иодидов бария и кадмия в ДМФА приведены в таблице 1.

Таблица 1. Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и объемы \bar{V}_2° иодидов бария и кадмия и ионов Ba^{2+} , Cd^{2+} и I^{-} в ДМФА при 298.15 К

	BaI ₂	CdI ₂	Ba ²⁺	Cd ²⁺	I ⁻
$\bar{C}_{p,2}^{\circ}$, Дж(моль·К) ⁻¹	151± 15	159± 15	35± 15	43± 15	58±3 [12]
\bar{V}_2° , см ³ ·моль ⁻¹	45.3± 0.3	65.7± 0.3	-2.7± 0.3	17.7± 0.3	24.0±0.3 [13]

Оценка погрешности величин $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и \bar{V}_2° проводилась на основе анализа линии тренда концентрационных зависимостей Φ_C (Φ_V) и среднего квадратического отклонения экспериментальных значений Φ_C и Φ_V от рассчитанных по аппроксимирующим уравнениям.

Разделение величин $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и \bar{V}_2° на ионные составляющие проводили на основании широко используемых для неводных растворов методов тетрафениларсониевого–тетрафенилборатного (ТАТБ) и тетрафенилфосфониевого–тетрафенилборатного допущений (ТФТБ) [12–17]. При этом опирались на условие аддитивности парциальных мольных величин и литературные данные о $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° иодид-иона в ДМФА [12, 13]. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Существенное различие радиусов ионов Ba^{2+} и Cd^{2+} не позволяет количественно оценить вклад специфических взаимодействий иона Cd^{2+} с молекулами ДМФА. Однако сопоставление величин $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° показывает, что, как и в растворах МП [2–6] и ДМСО [7], специфические взаимодействия иона кадмия с молекулами растворителя вызывают увеличение объема, но не приводят к заметному изменению теплоемкости.

Список литературы

- Новиков А.Н., Василёв В.А. Теплоемкость и плотность растворов диодидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298,15 К // Ж. физ. химии.- 2008.- Т.82. №7.- С. 1217-1220.
- Новиков А.Н. Стандартные парциальные мольные объемы ионов в N-метилпирролидоне при 298.15 К. // Ж. физ. химии.- 2009.- Т.83. №3.- С. 414.-417.

- Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. Сольватация и комплексообразование в растворах солей кальция и кадмия в метилпирролидоне // Известия вузов. Химия и хим. технология.- 2009.- Т.52, Вып. 4.- С.20-23.
- Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Теплоемкость и плотность растворов нитратов кальция и кадмия в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Ж. физ. химии.- 2013.- Т.87. №8.- С. 1328-1331.
- Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Ионно-молекулярные взаимодействия в растворах иодидов щелочных металлов в N-метилпирролидоне при 298,15 К по данным калориметрии и денсиметрии // Ж. физ. химии.- 2015.- Т.89. №12.- С. 1881-1883.
- Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Ионно-молекулярные взаимодействия в растворах солей кадмия в N-метилпирролидоне в присутствии ионов щелочных и щелочно-земельных металлов по данным калориметрии и денсиметрии // Ж. физ. химии.- 2017.- Т.91. №10.- С. 1812-1815.
- Новиков А.Н., Доронин Я.И., Рахманова П.А. Стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы ионов бария и кадмия в диметилсульфоксиде при 298,15 К // Ж. физ. химии.- 2018. Т.92. №7. С. 1438-1440.
- Медведев В.А., Ефимов М.Е. Прецизионная калориметрическая установка ЛКБ-8700 для измерения энтальпий реакций в растворах // Ж. физ. химии.- 1975.-Т.49. №5.-С.1324-1327.
- Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перельгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. – М.: Наука, 1995. – 380 с.
- Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°С // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. -1960. -№ 12.- С. 2082-2089.
- Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2.- М.: Химия, 2001.- 583 с.
- Marcus Y., Hefter G. Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents // J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1996.- V. 92.- P. 757-761.
- Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents // Chem. Rev. -2004.- V. 104. -P. 3405-3452.
- Marcus Y. -Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. -306 p.
- Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. Теплоемкость ионов в неводных растворах //Ж. физ. химии. -1999.- Т.73, №12. С. 2154-2159.
- Alexander R., Parker A.J. Solvation of ions. XII. Changes in the standard chemical potentials of anions on transfer from protic to dipolar aprotic solvents // J. Amer. Chem. Soc. -1967.- V. 89. № 22.- P. 5539-5551.
- Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J. Solvation of ions. XXV. Partial molal volumes of single ions in protic and dipolar aprotic solvents // Aust. J. Chem. -1975. V.28.- P. 955-963.

УДК 53.09: 541.8: 66.0

Михеева Е.Н., Базлова И.В., Жилина Н.Н.

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**Михеева Екатерина Николаевна**, кандидат химических наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: enmikheeva@muctr.ru**Базлова Ирина Васильевна**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии**Жилина Наталья Николаевна**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии

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

*Проанализированы результаты поглощения микроволновой энергии полярными растворителями и их водными растворами на частоте 2455 МГц. Показано, что максимальное поглощение микроволновой энергии наблюдается в растворах с максимальным значением высокочастотной электропроводности раствора***Ключевые слов:** диэлектрические характеристики, высокочастотная электропроводность, водные растворы, высокочастотный нагрев**PECULIARITIES OF ABSORPTION OF MICROWAVE ENERGY BY WATER SOLUTIONS OF POLAR LIQUIDS**

Mikheeva E.N., Bazlova I.V., Zhilina N.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The results of the absorption of microwave energy by polar solvents and their aqueous solutions at a frequency of 2455 MHz are analyzed. It is shown that the maximum absorption of microwave energy is observed in solutions with the maximum value of the high-frequency electrical conductivity of the solution.***Key words:** dielectric characteristics, high-frequency electrical conductivity, aqueous solutions, high-frequency heating

Значительное количество химико-технологических процессов протекает в индивидуальных и смешанных растворителях. Известно, что в результате воздействия микроволнового излучения на реакционные смеси происходит значительное ускорение этих процессов и существенное сокращение затрат [1,2]. Несмотря на возможность эффективного использования микроволновых технологий в химии, их внедрение тормозится отсутствием теоретических представлений, описывающих взаимодействие электромагнитного поля высокой частоты (ВЧ) с полярными растворителями и их смесями [3].

Исследования поглощения микроволнового нагревания воды и некоторых протонных и апротонных растворителей на частоте 2455 МГц [4] показали, что независимо от природы растворителя скорость его нагревания V может превышать скорость ВЧ-нагрева воды, а может оказаться ниже V нагрева воды. В частности, V нагрева диметилсульфоксида (ДМСО) и метанола превышает скорость ВЧ нагрева воды, а ацетона и пропанола-1 – оказывается меньше скорости микроволнового нагрева воды [4]. Для объяснения полученного факта использовалась уравнение диэлектрического нагрева [5], согласно которому поглощаемая микроволновая мощность P возрастает прямо пропорционально ВЧ электропроводности κ поглощающей среды:

$$P = \kappa E^2. \quad (1)$$

В уравнении (1) E – напряженность электромагнитного поля.

В работе [4] установлено, что на частоте 2455 МГц ВЧ электропроводность ДМСО (1,74 См/м) и метанола (2,15 См/м) превышает ВЧ ЭП воды (1,35 См/м). ВЧ проводимость ацетона (0,12 См/м) и пропанола-1 (0,62 См/м) меньше κ воды. При этом, скорость ВЧ нагревания V в соответствии с выражением (1) увеличивается прямо пропорционально ВЧ ЭП полярного растворителя, рис. 1 [4].

ВЧ проводимость полярного растворителя κ в работе [4] рассчитывалась на основе его диэлектрических характеристик – статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и времени дипольной диэлектрической релаксации τ с использованием выражений:

$$\kappa = \frac{\kappa_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot (\omega\tau)^2, \quad (2)$$

$$\kappa_\infty = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau}, \quad (3)$$

в которых: κ_∞ – предельная ВЧ ЭП полярного растворителя [6], ω – круговая частота ($\omega = 2\pi F$).

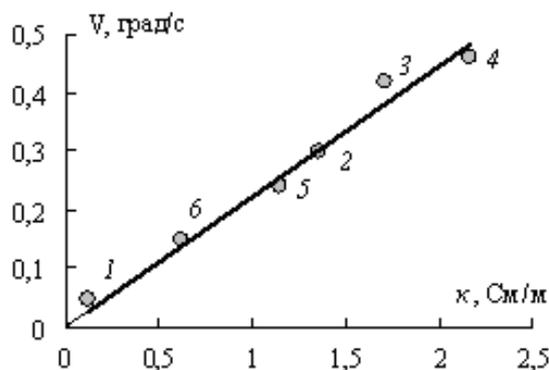


Рис. 1. Возрастание скорости ВЧ-нагрева ацетона (1), воды (2), ДМСО (3), метанола (4), этанола (5) и пропанола-1 (6) при повышении ВЧ проводимости полярного растворителя [4]

В работах [7-9] было исследовано поглощение микроволновой энергии водными растворами некоторых апротонных растворителей на частоте 2455 МГц. В результате было установлено, при повышении концентрации неорганической компоненты скорость ВЧ нагрева увеличивается, достигает своего максимального значения, после чего уменьшается с ростом содержания неэлектролитов в их концентрированных растворах [7-9], рис. 2а.

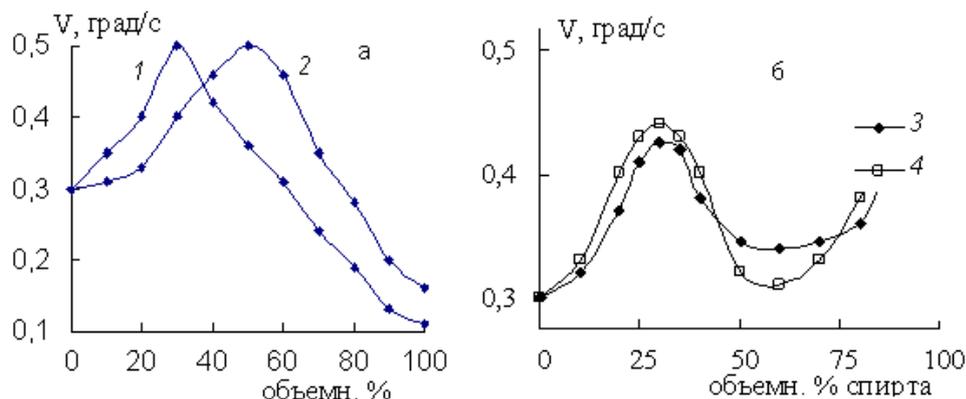


Рис. 2. Зависимость скорости ВЧ нагрева водных растворов ацетона (1), ДМСО (2) [13], этанола (3) и пропанола-1 (4) [9]

Отмеченная аномалия может быть связана с особенностями поглощения микроволновой энергии полярными диэлектриками. Считается, что максимальное поглощение отвечает максимуму коэффициента его диэлектрических потерь ϵ'' [5]. Коэффициент диэлектрических потерь достигает максимальной величины при условии:

$$\omega\tau=1. \quad (4)$$

На частоте 2455 МГц равенству (4) будет соответствовать время релаксации, равное 65 пс. Поскольку времена релаксации чистых спиртов превышают τ воды [14], в водном растворе спирта наблюдается увеличение времени релаксации раствора от значения τ воды (например, 8,3 пс при температуре 25 °С [14]) до значения τ спирта (например, 160 пс при температуре 25 °С для этанола [14]). При этом, в водных растворах этанола,

существование экстремума на зависимостях скорость нагрева – состав, рис. 2а связано с аномальным изменением времени дипольной релаксации в смесях вода – апротонный растворитель: при увеличении содержания неэлектролита в растворе время релаксации проходит через максимум [10], причем максимальному значению τ отвечает наибольшая в данной смеси величина ВЧ проводимости [11].

Проведенные в работах [9,12,13] исследования микроволнового нагрева водных растворов метанола, этанола и пропанола-1 показали, что как и в водных растворах ацетона, ацетонитрила (АН), диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА) скорость ВЧ нагрева также проходит через максимум. Вместе с тем, в водных растворах исследованных спиртов (метанол, этанол, пропанол и бутанол) не наблюдается максимума на зависимостях времени диэлектрической релаксации от концентрации электролита – при повышении концентрации спирта величина τ монотонно возрастает от значения τ воды до времени релаксации спирта [10].

пропанола и бутанола время релаксации раствора проходит через значение 65 пс, которое отвечает максимальной величине коэффициента диэлектрических потерь, уравнение (4).

Резюмируя вышеизложенное следует отметить, что оптимальными условиями ВЧ облучения протекающих в полярных растворителях и их смесях химических процессов является проведение процесса при условии максимального значения ВЧ проводимости раствора [15-18] уравнение (1), а также подбор его состава таким образом, чтобы коэффициент диэлектрических потерь оказался максимальным – выполнялось равенство (4)

Список литературы

1. Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике //Химическая технология. 2000. № 3. С. 2.

2. Бердоносков С.С. Микроволновая химия. //Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №1. С. 32-38.
3. 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.
4. Артёмкина 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.
5. Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высоочастотный нагрев диэлектриков и проводников. Госэнергоиздат, 1959.
6. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокоочастотная электропроводность. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058-1061.
7. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артёмкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности высокоочастотного нагревания некоторых водно-органических смесей // В книге: Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 2013. С. 27-29.
8. Артёмкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. Исследование высокоочастотного нагревания некоторых водных растворов электролитов и неэлектролитов. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 9-15.
9. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артёмкина 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.
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. Диэлектрические свойства бинарных растворов. Наука. М.: 1977. -400 с.
11. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Короткова Е.Н. Высоочастотная электропроводность смесей воды с ацетоном, диметилсульфоксидом и карбамидом. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 3. С. 322-325.
12. Короткова Е.Н., Артёмкина Ю.М., Щербаков В.В., Кузнецов Н.М., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В. особенности высокоочастотного нагревания водных растворов некоторых спиртов. // В сборнике: Физикохимия растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2014. С. 107-113.
13. Артёмкина 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.
14. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник. –М.: Изд-во. МАИ. 1999. -856с.
15. Артёмкина Ю.М., Короткова Е.Н., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Проводимость некоторых водно-органических смесей на частоте 2455 МГц. // В книге: Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева : тезисы докладов. 2013. С. 7-9.
16. Артёмкина Ю.М., Короткова Е.Н., Иваненко Е.С., Щербаков В.В. Высоочастотная 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.
17. Артёмкина Ю.М., Щербаков В.В., Короткова Е.Н. Высоочастотная проводимость смесей воды с метанолом, этанолом и пропанолом. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 2. С. 211-216.
18. Артёмкина Ю.М., Кузнецов Н.М., Талалаев Ф.С., Щербаков В.В. Высоочастотная проводимость некоторых водных растворов неэлектролитов на частоте 2450 МГц // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 61-66.

УДК 66.061.35

Тарасенкова А.Э., Кизим Н.Ф.

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ТРИ-Н-БУТИЛФОСФАТОМ

Тарасенкова Анастасия Эдуардовна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20;

Кизим Николай Федорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия», Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: nphk@mail.ru;

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Исследована экстракция фосфорной кислоты раствором три-н-бутилфосфатом в толуоле в системах с серной и азотной кислотами. Рассчитаны коэффициенты распределения при индивидуальной и совместной экстракции фосфорной кислоты. Построены изотермы экстракции фосфорной кислоты при извлечении из индивидуальных и смешанных растворов. Показано подавление извлечения фосфорной кислоты азотной кислотой и усиление экстракции фосфорной кислоты серной кислотой при извлечении из смешанных растворов.

Ключевые слова: изотерма, кислота азотная, кислота фосфорная, кислота серная, коэффициент распределения, экстракция.

INFLUENCE OF NITRIC AND SULFURIC ACIDS ON DISTRIBUTION OF PHOSPHORIC ACID AT EXTRACTION BY TRIBUTYLPHOSPHATE

Tarasenkova A.E., Kizim N.F. *

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The extraction of phosphoric acid by a solution of tributylphosphate in toluene in systems with sulfuric and nitric acids is investigated. The distribution coefficients for individual and combined extraction of phosphoric acid are calculated. The isotherms of extraction of phosphoric acid during extraction from individual and mixed solutions are constructed. The suppression of the extraction of phosphoric acid by nitric acid and the enhancement of the extraction of phosphoric acid by sulfuric acid during extraction from mixed solutions is shown.

Keywords: isotherm, nitric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, distribution coefficient, extraction.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) широко востребована в различных отраслях промышленности по причине ее низкой себестоимости. ЭФК в различной степени загрязнена примесями, основные из которых серная и плавиковая или азотная и соляная кислоты (в зависимости от вида используемой кислоты на стадии разложения фосфатного сырья) и твердые тонкодисперсные вещества. При получении ЭФК на стадии ее экстракции наблюдается совместное извлечение нескольких веществ, в частности, совместный перенос кислот [1, 2].

Целью данной работы являлось изучение закономерностей извлечения фосфорной кислоты при экстракции раствором три-н-бутилфосфата (ТБФ) в толуоле из смешанных растворов с азотной и серной кислотами.

Для изучения экстракции фосфорной и азотной кислот готовили модельные растворы с концентрациями фосфорной кислоты в диапазоне 0 – 11 М, азотной кислоты 0 – 3,4 М, серной кислоты 0 – 1 М. В качестве экстракционного реагента использовали ТБФ, в качестве растворителя –

толуол. Эксперименты выполняли при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

При исследованиях использовали фосфорную кислоту (ГОСТ 6552-80, квалификация «ч.д.а»), азотную кислоту (ГОСТ 4461-77, квалификация «х.ч.»), серную кислоту (ГОСТ 4207-77, квалификация «х.ч.»), ТБФ (Германия, CAS № 126-73-8, массовая доля ТБФ 99,7%), толуол (ГОСТ 5789-78, квалификация «ч.д.а.»).

Экстракты готовили путем умеренного встряхивания в делительной воронке равных объемов 0,1 М раствора ТБФ в толуоле и насыщающей водной фазы, содержащей кислоту или смесь кислот, в течение 5 мин, последующего расслаивания, отделения органической фазы и фильтрования экстракта через бумажный фильтр «белая лента» для удаления механически захваченного водного раствора. Количественный анализ экстракта выполняли по его равновесному реэкстракту. Реэкстракцию проводили бидистиллатом.

Фосфорную кислоту определяли фотометрическим методом по фосфорномолибденовому комплексу,

окрашенному в голубой цвет или по окрашенному в желтый цвет ванадомолибдофосфатному комплексу.

Азотную кислоту в совместных экстрактах с фосфорной кислотой определяли фотометрическим методом, основанным на образовании желтого комплексного соединения с салицилатом натрия.

Каждый опыт повторялся от 3 до 7 раз в неизменных условиях. Воспроизводимость экспериментальных данных оценивали статистически по обычной методике. Среднее отклонение в значениях концентраций кислот, как в водной фазе, так и в органической, не превышало экспериментальной ошибки 10%.

Изотермы экстракции фосфорной кислоты при индивидуальном и совместном извлечении с азотной и серной кислотами представлены на рис. 1.

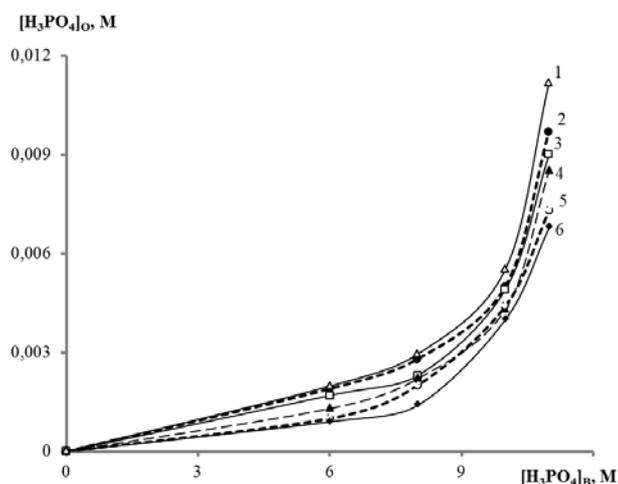


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации фосфорной кислоты в органической фазе $[H_3PO_4]_o$ от ее равновесной концентрации в насыщающей водной фазе $[H_3PO_4]_в$: 1 – $H_3PO_4 + 1,0M H_2SO_4$; 2 – H_3PO_4 ; 3 – $H_3PO_4 + 0,5M HNO_3$; 4 – $H_3PO_4 + 1,1M HNO_3$; 5 – $H_3PO_4 + 2,3M HNO_3$; 6 – $H_3PO_4 + 3,4M HNO_3$

Анализ представленных зависимостей показывает, что при индивидуальной экстракции фосфорной кислоты с повышением ее концентрации в водной фазе наблюдается существенное повышение ее содержания в экстракте. Наибольшее увеличение происходит при её концентрации в водной фазе более 8 М (рис. 1, кривая 1).

При введении в систему азотной кислоты экстракция фосфорной кислоты заметно ухудшается. При этом степень извлечения фосфорной кислоты уменьшается при постепенном увеличении концентрации азотной кислоты, но даже при самой высокой концентрации (порядка 3,4 М) эффект снижения не превышает 30 % (рис. 1, кривая 5).

Серная кислота, в отличие от азотной, при ее совместной экстракции с фосфорной кислотой выступает в роли высаливающего агента и значительно увеличивает перенос фосфорной кислоты (рис. 1, кривая 6).

В качестве количественного параметра для оценки экстракции кислот использовали коэффициент распределения (α), представляющий собой отношение равновесной аналитической

концентрации вещества в органической фазе к его равновесной аналитической концентрации в водной фазе. Результаты расчета коэффициента распределения фосфорной кислоты представлены графически на рис. 2. Коэффициент распределения фосфорной кислоты возрастает при увеличении её концентрации в водной фазе, как при индивидуальной, так и при совместной экстракции (рис. 2).

На экстракцию кислот оказывает влияние состояние веществ в каждой фазе. Поскольку в органической фазе концентрация кислот невелика (порядка 10^{-2} - 10^{-3} М), в первом приближении ограничимся только рассмотрением процессов, протекающих в водной фазе.

Водные растворы смеси рассматриваемых кислот представляют собой сложные системы.

Для описания экстракции фосфорной кислоты необходимо учитывать процессы ее диссоциации в водной фазе (преимущественно по первой ступени). В области высоких концентраций фосфорной кислоты возможно присутствие недиссоциированной молекулы фосфорной кислоты, а также ее самоассоциация с образованием димера $(H_3PO_4)_2$ [3].

Введение в систему сильной азотной кислоты приводит к смещению ионных равновесий вследствие увеличения концентрации одноименных ионов гидроксония, что снижает диссоциацию фосфорной кислоты, т. е. увеличению доли ее молекулярной формы, которая способна экстрагироваться ТБФ.

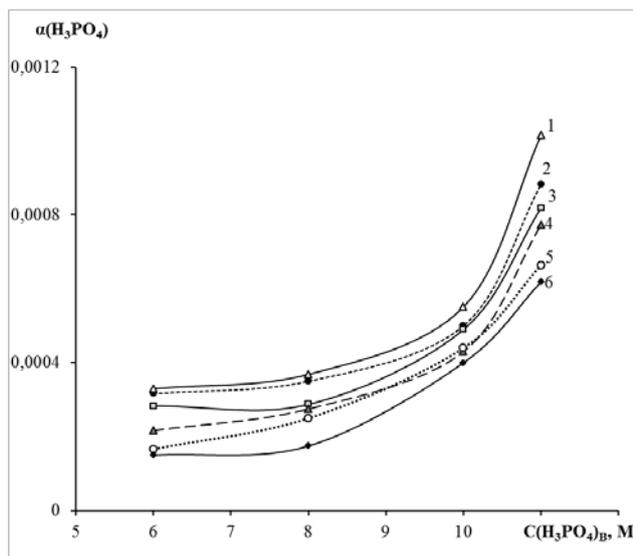
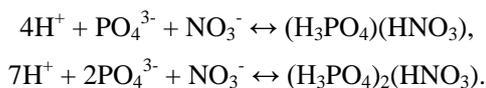
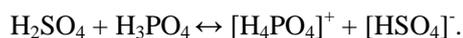


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения фосфорной кислоты $\alpha(H_3PO_4)$ от ее концентрации в насыщающей водной фазе $C(H_3PO_4)_в$: 1 – $H_3PO_4 + 1,0M H_2SO_4$; 2 – H_3PO_4 ; 3 – $H_3PO_4 + 0,5M HNO_3$; 4 – $H_3PO_4 + 1,1M HNO_3$; 5 – $H_3PO_4 + 2,3M HNO_3$; 6 – $H_3PO_4 + 3,4M HNO_3$

Также возможны процессы ассоциации фосфорной и азотной кислот с образованием преимущественно ассоциатов кислот двух составов согласно уравнениям [3]:



В системах, содержащих серную и фосфорную кислоты, возможно протекание взаимодействий по уравнению [4]:



Введение в систему сильной серной кислоты, способствует димеризации фосфорной кислоты и изменению структуры экстрагируемых сольватов [5].

При высокой концентрации кислот следует учитывать возможность снижения активности воды в системе и изменение характера гидратации ионов из-за ее недостатка в системе. Водные растворы рассматриваемых кислот неидеальны, на что указывает сильное изменение коэффициентов активностей в случае бинарных растворов.

Таким образом, экстракция фосфорной кислоты ТБФ в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -ТБФ-толуол

ухудшается при увеличении концентрации HNO_3 , но улучшается при замене азотной кислоты на серную.

Список литературы

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка фосфорной кислоты: монография // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново: Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2007. — 304 с.
2. Беглов Б.М., Жекеев М.К. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность. — 2002. — № 6. — С. 21-23.
3. Афонин М.А. Описание экстракции азотной, плавиковой и фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2013. — Т. 46, № 20. — С. 22-29.
4. Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II, изд. 4-е, испр. — Л.: «Химия», 1974 — 768 с.
5. Богданова С.С., Панов В.П., Чулкова Э.Н., Терещенко Л.Я. Свойства экстракционной системы $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -ТБФ при 293-353 К // Журнал прикладной химии. — 1987. — № 1. — С. 47-51.

УДК 544.7

Щепкина М.М., Клёнова А. О., Белова И.А., Макулова В.С., Курьяков В.Н.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ И ЭРБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Щепкина Мария Михайловна, обучающаяся факультета естественных наук

Клёнова Анастасия Олеговна, обучающаяся факультета естественных наук;

Белова Ирина Александровна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: irinabelova@yandex.ru;

Макулова Виктория Сергеевна, обучающаяся магистратуры 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

Методом прямой конденсации получены гидрозолы кислородсодержащих соединений эрбия и самария из различных прекурсоров. В качестве прекурсоров были использованы нитраты и хлориды соответствующих элементов. Определены некоторые коллоидно-химические свойства полученных систем, такие как: концентрация дисперсной фазы, область агрегативной устойчивости и размеры частиц дисперсной фазы.

Ключевые слова: гидрозолы кислородсодержащих соединений эрбия и самария; наночастицы; агрегативная устойчивость.

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF OXYGEN-CONTAINING SAMARIUM AND ERBIUM COMPOUNDS HYDROSOLS, OBTAINED USING DIFFERENT PRECURSORS

Shchepkina M.M., Klyonova A.O., Belova I.A., Makulova V.S, Kuryakov V.N.*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

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

Hydrosols of oxygen-containing erbium and samarium compounds, obtained using different precursors, were synthesized via direct condensation. Nitrates and chlorides of corresponding elements were used as precursors. Some colloid-chemical properties of obtained systems were determined, such as dispersed phase concentration, aggregative stability band, and dispersed phase particles size.

Keywords: oxygen-containing samarium and erbium compounds hydrosols; nanoparticles; aggregative stability.

В настоящее время опубликовано много работ, посвященных получению материалов на основе соединений эрбия и самария. Это связано с их уникальными характеристиками. Так, на особенностях оптических свойств эрбия основана работа лазеров, применяемых в медицине [1, 2], а соединения самария находят широкое применение в качестве защитных металлических покрытий [3, 4].

В данной работе были получены гидрозолы на основе соединений эрбия и самария, а также изучены некоторые их основные характеристики.

Золь кислородсодержащих (ксс) соединений эрбия и самария синтезировали методом химического осаждения, описанным в работе [5]. В ходе синтеза использовались следующие реактивы: нитраты эрбия и самария, хлориды эрбия и самария, а также водный раствор аммиака NH_3 . Все реактивы марки "х.ч."

Гидрозолы получали по следующей методике: к водным растворам нитратов и хлоридов соответствующих элементов приливали рассчитанное количество водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Выпавший осадок промывался дистиллированной водой до

постоянного значения удельной электропроводности промывных вод и диспергировался под действием ультразвукового поля при частоте 25 кГц до образования опалесцирующего золя. Полученные таким методом системы сохраняли агрегативную устойчивость в течение 6 месяцев.

Одна из основных характеристик гидрозолей – концентрация дисперсной фазы, которую определяли с помощью фотометрического титрования по методике, указанной в работе [6]. В качестве титранта использовался водный раствор трилона Б в качестве индикатора – ксиленоловый оранжевый. К сожалению, на данном этапе работы не удалось определить фазовый состав частиц гидрозолей. В связи с этим, расчет концентраций проводился на оксиды эрбия и самария, так как наиболее востребованы кислородсодержащие соединения данных элементов.

В связи с тем что, определение концентрации дисперсной фазы в исследуемых системах проводили фотометрическим методом, то целесообразно было определить длину волны, при которой оптическая плотность имеет максимальное значение. Были получены зависимости оптической плотности от длины волны для исследуемых золь и

комплексов ионов соответствующих элементов с ксиленоловым оранжевым. Данный анализ для гидрозолей эрбия показал, что оптимальная длина волны для определения концентрации фотометрическим методом составляет 590 нм (рис. 1 кривая б). По аналогичным зависимостям, полученным для гидрозолей самария, можно заключить, что оптимальная длина волны составляет 540 нм.

Помимо концентрации дисперсной фазы были определены размеры частиц. Измерения проводили методом фотон – корреляционной спектроскопии. Измерения проводились с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z [7]. Следует отметить, что данный метод дает значения гидродинамического размера, то есть размера частицы со всеми поверхностными слоями. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Кроме вышеперечисленных характеристик исследуемых систем, были определены значения pH свежеприготовленных гидрозолей. Измерения

величины pH проводилось с помощью прибора pH-meter HI фирмы «HANNA».

В таблицах 1 и 2 представлены полученные результаты проведенных исследований.

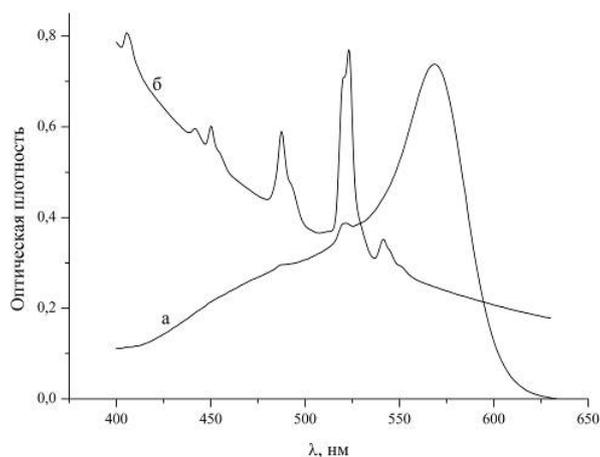


Рис.1 Спектры комплекса (а) и золя КСС, полученного из хлорида эрбия (б)

Таблица 1. Некоторые свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений эрбия

Прекурсор	Концентрация, г/л	Размеры, нм	pH свежеприготовленного золя
ErCl_3	36,35	75 – 85	8,5
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	47,83	90 – 100	8,3

Таблица 2. Некоторые свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений самария

Прекурсор	Концентрация, г/л	Размеры, нм	pH свежеприготовленного золя
SmCl_3	14,6	88 – 92	8,9
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	13,0	97 – 100	7,8

Как видно из таблиц, размеры и значения pH свежеприготовленных гидрозолей отличаются в зависимости от используемого прекурсора. Так, размеры частиц получаются меньше у золей, полученных из хлоридов. Значения pH исходных золей (свежеприготовленных), полученных из хлоридов выше, чем значения pH у золей, полученных из нитратов.

В качестве параметра стабильности гидрозоля используется область значения pH дисперсионной среды, при которой величина оптической плотности остается постоянной. Измерения оптической плотности проводили с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП (рис. 2 - 3). Изменения значений pH дисперсионной среды проводили введением разбавленных растворов азотной и соляной кислот и аммиака.

Как видно из рисунков 2 и 3, интервалы агрегативной устойчивости имеют различные положения и величину для гидрозолей,

синтезированных из нитратов и хлоридов соответствующих элементов.

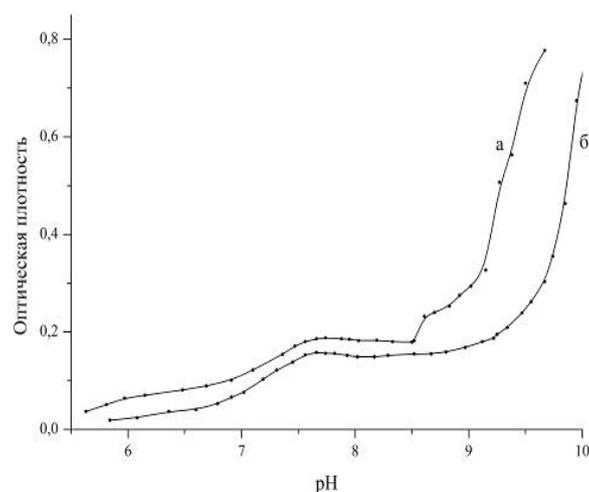


Рис.2. Область pH агрегативной устойчивости гидрозоля кислородсодержащих соединений эрбия, полученных из хлорида (а) и нитрата (б) эрбия.

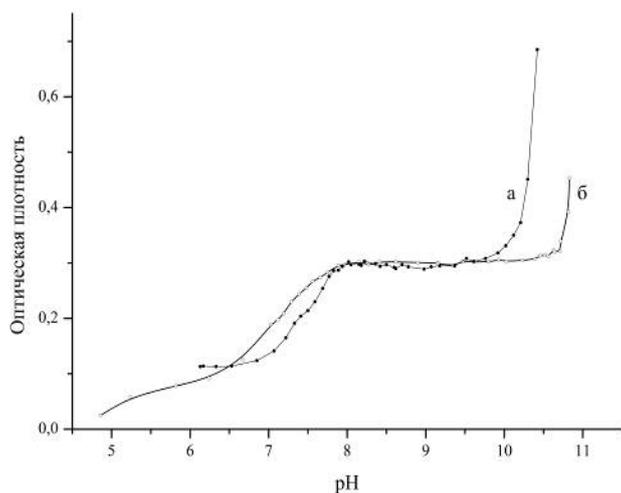


Рис.3. Область pH агрегативной устойчивости гидрозоля кислородсодержащих соединений самария, полученных из нитрата (а) и хлорида (б) самария.

Области устойчивости для гидрозолей, полученных из хлоридов существенно сдвигаются в более щелочную среду, так для золя кислородсодержащих соединений эрбия значения pH соответствуют 7,5 – 8,6, а для золя кислородсодержащих соединений самария 8,0 – 10,5. Очевидно, это связано с адсорбцией ионов хлора на поверхности частиц дисперсной фазы. Падение величины оптической плотности при меньших значениях pH связано с растворением твердой фазы, а рост связан с укрупнением частиц и процессом коагуляции.

Таким образом, в результате проделанной работы можно заключить, что были получены агрегативно устойчивые гидрозоли кислородсодержащих соединений эрбия и самария. Для синтезированных золь были определены некоторые основные коллоидно-химические характеристики, а также

изучено влияние прекурсоров соли на характеристики исследуемых систем.

Список литературы

1. Шульган С.В. Применение эрбиевого (Er:YAG) лазера в стоматологической практике // Современная стоматология. 2006. №3. С. 41 – 42.
2. Мамедова Л.А. Кариес зубов и его осложнения. – Н. Новгород: НГМА, 2002. – С. 192.
3. Гартманова М., Кубел Ф., Буршикова В., Эргель М., Навратил В., Ломонова Е., Навратил К., Кундрачик Ф., Костич И. Влияние изменений состава на свойства и дефектную структуру кристаллического ZrO_2 , допированного самарием // Электрохимия, 2007, том 43, №4, с. 402 – 411.
4. Гартманова М., Навратил В., Буршикова В., Кундрачик Ф., Мансилла К. Влияние кристаллографической структуры на электрические и механические характеристики пленок CeO_2 , допированных Sm_2O_3 // Электрохимия, 2011, том 47, № 5, с. 539.
5. 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.
6. 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 $Ln(AsUO_6)3 \cdot nH_2O$ ($Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 2008. Вып. 2. С. 54–61.
7. <http://www.photocor.ru/> (дата обращения 10.05.2018).

УДК 541.133

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Щербачков В.В.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;

Акимова Ирина Алексеевна, студент факультета естественных наук, e-mail: akimoshal@yandex.ru;

Щербачков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;
На основе измеренной в интервале температур 20 – 65 °С электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде определена энергия активации удельной проводимости. Показано, что энергия активации проводимости уменьшается с ростом концентрации и температуры. При повышении температуры удельная электропроводность возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной проводимости растворителя.

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

ENERGY OF ACTIVATION OF ELECTRODUCTIVITY OF SOLUTIONS OF 1-BUTYL-3-METHYL PYRIDINE BIS {(TRIFLUOROMETHYL) SULPHONYL} IMID IN DIMETHYLSULFOXIDE

Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Shcherbakov V.V.

Based on the electrical conductivity of solutions of 1-butyl-3-methylpyridinium bis {trifluoromethyl} sulfonyl} imide measured in the temperature range 20-65 °C in dimethylsulfoxide (DMSO), the activation energy of the specific conductivity was determined. It is shown that the activation energy of conductivity decreases with increasing concentration and temperature. As the temperature rises, the electrical conductivity increases in direct proportion to the limiting high-frequency conductivity of the solvent.

Key words: 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide, dimethylsulfoxide, electrical conductivity, activation energy.

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными растворителями для процессов, отвечающих требованиям «Зеленой химия» [1]. ИЖ остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются и термически очень устойчивы [2]. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию ИЖ и их растворов, ион-молекулярное состояние ИЖ и свойства их концентрированных растворов слабо изучены. В первую очередь это касается электропроводности растворов ИЖ, знание которой в широком интервале концентраций и температур необходимы для практического использования этого нового для химии и технологии класса веществ [1].

В настоящей работе результаты кондуктометрических исследований растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде (ДМСО) использованы для выяснения влияния температуры на ЭП исследуемой ИЖ.

Энергия активации удельной ЭП E_k рассчитывалась на основе измеренной через пять градусов проводимости по формуле:

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

В уравнении (1) R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, κ_1 , κ_2 и κ_3 – величины удельной ЭП при температурах T_1 , T_2 и T_3 . Таким образом, с использованием уравнения (1) определяется среднее в интервале температур от T_3 до T_1 значение E_k [4].

Погрешность расчета энергии активации электропроводности E_k зависит, в основном, от погрешности разностей $\Delta\kappa$, которая определяется выражением:

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

В этом выражении δ_{κ} – относительная ошибка определения удельной ЭП (0,5 %) С учетом выражения (2) погрешность определения E_k запишется в виде:

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

Рассчитываемые с использованием уравнения (3) погрешность зависит от абсолютной величины

разности $\Delta k = k_3 - k_1$ и значительно возрастает с уменьшением этой разности. В результате при уменьшении разности Δk погрешность определения энергии активации ЭП может достигать нескольких десятков процентов. Вклад погрешности разности Δk в ошибку определения энергии активации ЭП зависит от природы электролита, поскольку температурные коэффициенты ЭП сильных и слабых электролитов отличаются существенным образом. В результате, составляющая погрешности, вызванная ошибкой определения разности в настоящей работе рассчитывалась для каждого конкретного случая. Эта погрешность составляла 0,8 – 1,1 кДж/моль.

Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов ИЖ в ДМСО от температуры приведена на рис. 1. Как следует из приведенного графика, энергия активации ЭП концентрированных растворов ИЖ в ДМСО уменьшается с ростом температуры и повышением концентрации ИЖ в растворе.

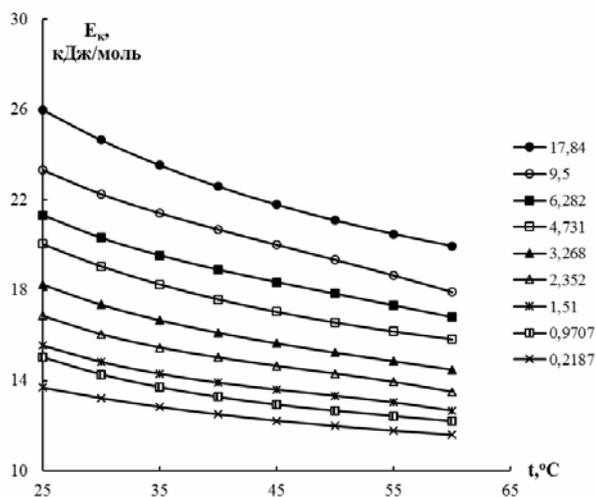


Рис. 1. Зависимость энергии активации электропроводности растворов ИЖ в ДМСО от температуры; значения концентраций (моль/кг) указаны на графике

Наблюдаемое во всех исследованных растворах снижение энергии активации с повышением температуры можно также объяснить разрушением при нагревании собственной структуры раствора, что облегчает перемещение ионов под действием внешнего электрического поля. Энергия активации ЭП растворов исследованной ионной жидкости в ДМСО увеличивается с повышением концентрации во всем исследованном интервале концентраций и температур. Энергия активации ЭП разбавленных растворов ионной жидкости в ДМСО в пределах погрешности её определения (± 1 кДж/моль) не зависит от концентрации. Следует также отметить, что рассмотренная зависимость (рис. 1) по своему характеру совпадает с температурной и концентрационной зависимостями энергии активации водных растворов сильных электролитов [5,6].

Возрастание с ростом температуры удельной электропроводности водных растворов неорганических солей в работах [7-10] объясняется

повышением при нагревании величины предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП самого растворителя. Предельная ВЧ ЭП растворителя определяется выражением:

$$k_{\infty} = \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau, \quad (4)$$

в котором ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) растворов, ε_0 – абсолютная ДП вакуума (электрическая постоянная), τ – время дипольной диэлектрической релаксации.

В работах [7-10] показано, что при повышении температуры ЭП растворов неорганических солей к возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП k_{∞} полярного растворителя:

$$k = k_{\infty} = k \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau. \quad (5)$$

При этом, описываемая уравнением (5) зависимость выполняется как для водных [7,8] так и для неводных [9,10] растворов неорганических солей.

Для проверки существования рассматриваемой пропорциональности для растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде нами были построены зависимости $k - k_{\infty}$, рис. 2. На этом рисунке представлены кривые $k - k_{\infty}$ для трех растворов ИЖ в ДМСО.

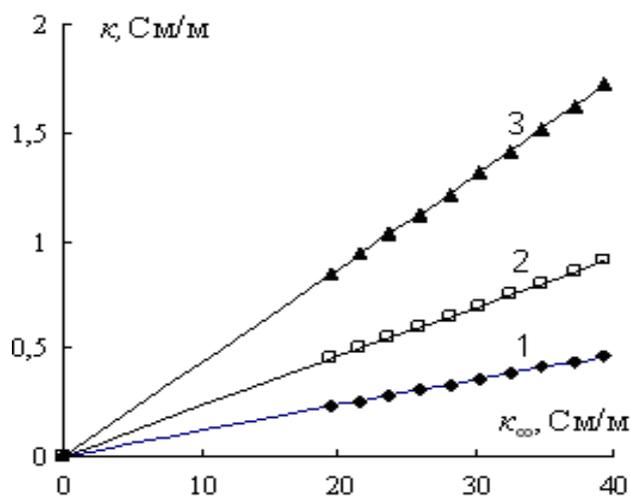


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ в ДМСО от предельной высокочастотной проводимости растворителя; концентрация растворов: 1 – 0,1, 2 – 0,22, 3 – 0,5 моль/л

Как следует из рассматриваемых кривых (рис. 2), при повышении температуры удельная ЭП раствора исследуемой ИЖ возрастает прямо пропорционально отношению диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации, т.е. повышение с ростом температуры удельной ЭП раствора ИЖ обусловлено влиянием температуры на диэлектрические свойства самого растворителя [9,10].

Список литературы

1. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. // Chem. Sic. Rev. 2008. V. 37. P. 123-150.
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. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. Т. 32 (Настоящий сборник).
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. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
6. Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Температурная зависимость энергии активации электропроводности. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4. С. 49-51.
7. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности воды для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов 1-1 электролитов от концентрации и температуры. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 2. С. 210-216.
8. Щербаков В.В., Ермаков В.И., Артемкина Ю.М. Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов //Электрохимия. 2017. Т. 53, № 12. С. 1554 – 1561.
9. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства растворителя. // Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. 132 с.
10. 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.

В ходе исследования были изучены спектральные характеристики соединения **7** (рис. 1). Оно имеет максимум поглощения при 375 нм ($\epsilon_{\lambda} = 27\,067$ л/моль·см), данная полоса связана с переходом с переносом заряда с метокси-группы на карбонильную группу имидного остатка, полосу флуоресценции с максимумом в области 466 нм и достаточно низкий квантовый выход, который составляет $5 \cdot 10^{-4}$. По-видимому, это связано с безызлучательным процессом фотоиндуцированного переноса электрона (PET) с атома азота краун-эфирного фрагмента на нафталиimidную часть молекулы.

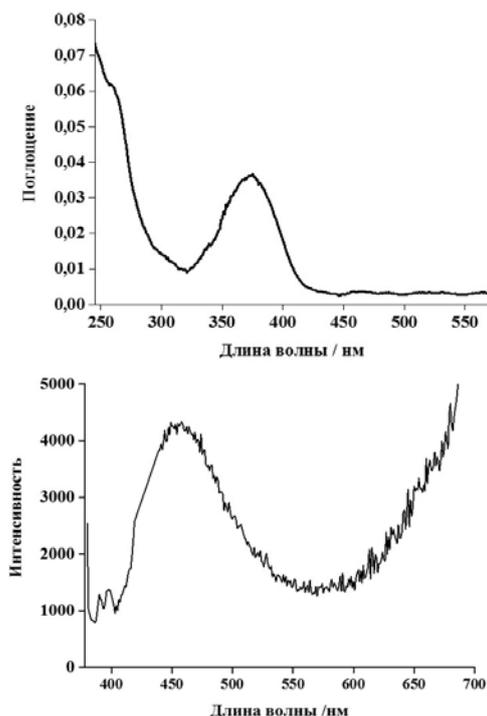


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **7** соотв. ($1,33 \cdot 10^{-6}$ М) в смеси вода – метанол (40%_{об.} CH₃OH).

На основании квантово-химических расчетов, выполненных в программном комплексе MOPAC 2012, с использованием полуэмпирического метода PM6, была построена энергетическая диаграмма граничных орбиталей сенсора **7**, которая подтверждает возможность протекания PET-процесса (рис.2). На представленной диаграмме показано, что НСМО локализована в нафталиimidной части молекулы, а ВЗМО на рецепторном фрагменте. Переход, соответствующий длинноволновой полосе поглощения, соответствует переходу электрона с ВЗМО(-3) на орбиталь НСМО. По данным диаграммы видно, что возможен термодинамически выгодный PET-процесс с орбитали ВЗМО на однократнозанятую орбиталь ВЗМО(-3). По-видимому, этот процесс является конкурирующим по отношению к излучательному каналу релаксации возбужденного состояния.

На следующем этапе работы были изучены сенсорные свойства синтезированного производного **7** по отношению к катионам металлов различной природы. В качестве растворителя использовалась

бинарная смесь метанол – вода (40 об. % метанола). Как известно, многие соли переходных металлов в водной среде подвергаются гидролизу по катиону, что приводит к уменьшению pH раствора. Атом азота макроциклического рецептора способен протонироваться в кислой среде. Получается, что невозможно точно сказать является ли разгорание флуоресценции результатом комплексообразования или протонированная лиганда. Поэтому перед исследованием комплексообразования необходимо было изучить влияние pH среды на спектры флуоресценции соединения **7**.

Из данных, представленных на рис. 3 видно, что интенсивность остается на приблизительно одинаковом уровне от pH 12 до 4,3 после чего, наблюдается значительное разгорание флуоресценции. Это обусловлено подавлением PET-процесса при протонировании атома азота азакраун-эфирного рецептора. Для дальнейшей работы было выбрано оптимальное значение pH (4,3), при котором лиганд не протонирован, а большинство катионов металлов находятся в виде свободных ионов.

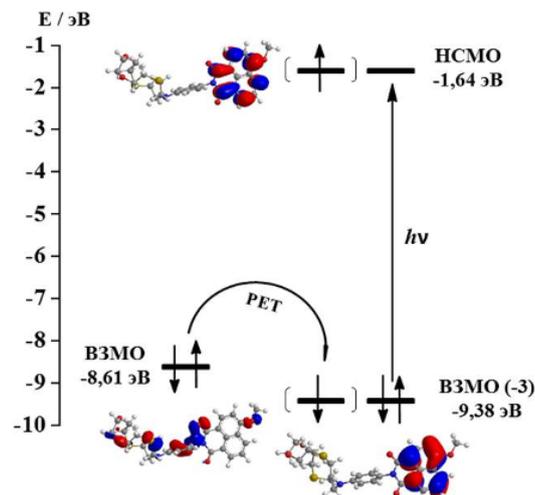


Рис. 2. Энергетическая диаграмма уровней МО соединения **7**

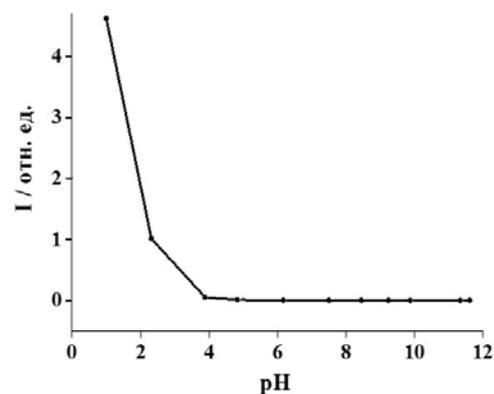


Рис.3. Зависимость интенсивности флуоресценции соединения **7** ($5,0 \cdot 10^{-6}$ М) от pH среды (фосфатно-цитратный буфер, 6,7 мМ) в смеси вода–метанол (40%_{об.} CH₃OH).

Комплексообразование соединения **7** изучалось с рядом катионов 2-х зарядных металлов и серебра. При добавлении в раствор сенсора **7** указанных катионов, разгорание флуоресценции наблюдалось только в присутствии Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} (рис.4). По-видимому, разгорание флуоресценции связано с подавлением РЕТ-процесса при координации катиона по краун-эфирному фрагменту. Из рис.5 видно, что данный сенсор показывает наибольшую селективность к катионам ртути, причем интенсивность флуоресценции комплекса с ионами Hg^{2+} мало изменяется в присутствии даже пяти эквивалентов катионов других металлов. Исключение составляют ионы серебра, в случае которых наблюдается значительное уменьшение интенсивности флуоресценции (рис.5).

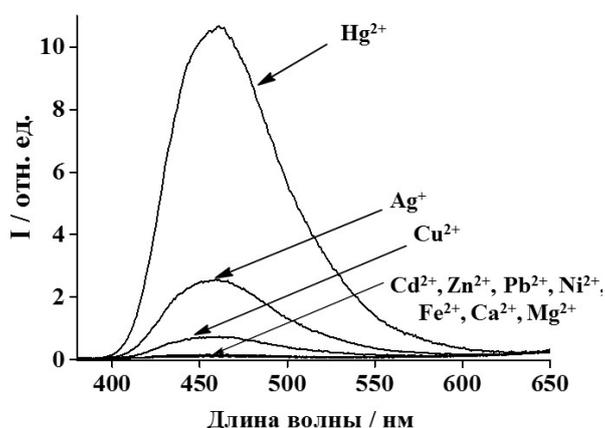


Рис.4. Интенсивность флуоресценции при добавлении 1 экв. соответствующего металла (ацетатный буфер, 5мМ, pH 4,3)

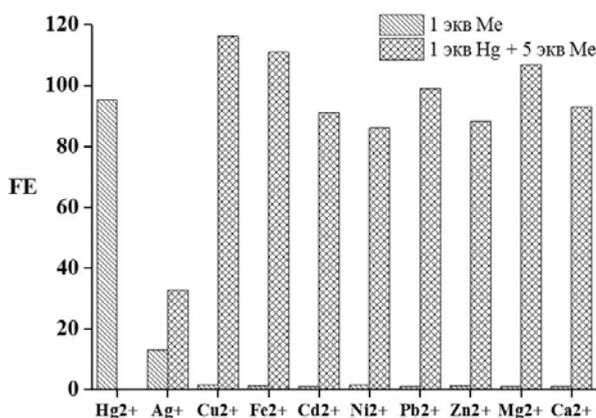


Рис. 5. Степень разгорания флуоресценции FE (Fluorescence Enhancement) соединения **7** ($5.0 \cdot 10^{-6}$ М) в присутствии катионов металлов в смеси вода – метанол (40%_{об.} CH_3OH) при pH 4.3 (ацетатный буфер, 5 мМ). Значения взяты при длине волны 458 нм. Длина волны возбуждения 374 нм. $\text{FE} = I/I_0$, где I и I_0 – интенсивность флуоресценции при длине волны 458 нм после и до добавления катиона.

Сенсор **7** демонстрировал линейную зависимость между интенсивностью флуоресценции и количеством эквивалентов ртути в растворе в интервале концентраций Hg^{2+} $0,17 \cdot 10^{-6} - 2,66 \cdot 10^{-6}$ М (при концентрации лиганда **7** равной $3,33 \cdot 10^{-6}$ М). С использованием метода стандартного отклонения при низких концентрациях [3], был рассчитан предел обнаружения катионов ртути. Его значение составило 7,9 нМ. Это значение допустимо к ПДК ртути в сточных водах, которое составляет 25 нМ [4].

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что соединение **7** обладает свойствами флуоресцентного РЕТ-сенсора и способно контрастно увеличивать интенсивность флуоресценции при комплексообразовании за счет подавления РЕТ-процесса. Данный сенсор может быть использован для определения ионов Hg^{2+} в водном растворе в присутствии следующих катионов: Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , однако наличие катионов Ag^+ и Cu^{2+} мешает данному определению.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3.

Список литературы

1. Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1,8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала // Успехи химии. 2014, № 83(2), с. 155-156.
2. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты // М.: Медицина. 1971, с. 67.
3. Spectrochim Acta A. 2009, № 73, с. 687-693.
4. Данные о ПДК ртути. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ртуть> (дата обращения: 10.05.2018).

УДК 544.773:546.74

Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Соколова А.Н.

ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Магжанов Рушан Халитович, аспирант 1-го года обучения кафедры коллоидной химии, e-mail: ruh7899@gmail.com;

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Соколова Анна Несторовна, студентка 3 курса факультета инженерной химии

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

В данной работе показана возможность изучения кинетики формирования высокодисперсных частиц никеля в реакции химического восстановления спектрофотометрическим и волюмометрическим методами. Был определен характер реакции, рассчитаны константы скорости, а также выявлены ограничения разработанных методик.

Ключевые слова: никель, высокодисперсные частицы, химическая кинетика.

CHOICE OF EXPERIMENTAL METHODS FOR INVESTIGATION OF KINETICS OF FORMATION OF HIGH-DISPERSED PARTICLES OF METALLIC NICKEL IN THE PROCESS OF CHEMICAL REDUCTION

Magzhanov R.K., Yarovaya O.V., Sokolova A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, the possibility of studying the kinetics of the formation of highly dispersed nickel particles in a chemical reduction reaction by spectrophotometric and volumetric methods is shown. The character of the reaction was determined, the rate constants were calculated, and limitations of the developed methods were revealed.

Keywords: nickel, highly dispersed particles, chemical kinetics

В последние годы все больший интерес вызывает возможность использования высокодисперсных частиц металлического никеля в качестве материала для замены золота или серебра в различных изделиях для электроники. Для обеспечения заданных эксплуатационных характеристик различных изделий оптимальные размеры частиц никеля варьируются от десятков нанометров до 10 мкм. На настоящий момент промышленное производство частиц подобного размера не получило широкого распространения. Выявление влияния условий синтеза на свойства частиц и дисперсий металлического никеля является актуальной задачей.

Основными способами получения высокодисперсных частиц никеля являются электрохимическое осаждение и химическое восстановление. Особенности электрохимического осаждения никеля достаточно хорошо изучены, что позволяет получать как высокодисперсные частицы никеля [1], так и покрытия на поверхности объектов микронного размера, например, на поверхности полимерных микросфер [2]. Однако данный метод является достаточно дорогим и сложным технологически, что приводит к необходимости поиска новых путей синтеза. Химическое восстановление из растворов солей никеля является перспективным методом синтеза, но изучено гораздо хуже. Большинство исследователей используют в

качестве восстановителей гидразин или боргидрид натрия, причем характеристики конечного продукта обычно ограничиваются фазовым составом, размером и формой частиц никеля. В литературе практически отсутствуют данные о влиянии условий синтеза на кинетику формирования и коллоидно-химические свойства получаемых дисперсий металлического никеля. Это может объясняться как техническими сложностями, возникающими при проведении экспериментов, так и отсутствием общего подхода к изучению кинетики формирования высокодисперсных металлических частиц.

Данная работа посвящена выбору экспериментальных методов для изучения кинетики формирования высокодисперсных частиц металлического никеля при проведении реакции химического восстановления из жидкой фазы. В качестве источника никеля был выбран хлорид никеля, в качестве восстановителя - боргидрид натрия, который для предотвращения гидролиза стабилизировали добавками гидроксида натрия.

Предварительными экспериментами было установлено, что в области малых концентраций хлорида никеля возможно получение высокодисперсных систем, в которых частицы никеля равномерно распределены по объему. Системы теряют свою седиментационную устойчивость в течение нескольких часов. Методом

оптической микроскопии было установлено, что размер частиц и/или агрегатов не превышает 10 мкм, тогда как при увеличении концентрации выше 15 ммоль/л результатом синтеза является грубодисперсная агрегативно и седиментационно неустойчивая суспензия с размером агрегатов до нескольких миллиметров.

Использование традиционных методов получения кинетических кривых, основанных на анализе изменения концентрации исходных реагентов или целевого продукта во времени в данном случае затруднительно. Для проведения кинетических исследований процесса формирования частиц никеля была сделана попытка использования спектрофотометрического метода, основанного на обработке зависимости оптической плотности системы от времени. Подобные исследования проводили при изучении кинетики формирования наночастиц серебра, полученные данные были использованы для расчета констант скорости стадий нуклеации и роста [3].

Изменение оптической плотности систем во времени определяли на спектрофотометре марки LEKI SS2110UV в стеклянных кюветах толщиной 10 мм в автоматическом режиме, с фиксацией значений оптической плотности каждые 0,5 секунды. В отличие от зольей серебра, за счет микронного размера частиц дисперсии металлического никеля обладают насыщенной окраской. Экспериментально было установлено, что для получения корректных значений оптической плотности концентрация дисперсной фазы не должна превышать 0,02% масс., а исходная концентрация хлорида никеля - 3,5 ммоль/л. Типичная зависимость оптической плотности от времени реакции восстановления хлорида никеля приведена на рисунке 1.

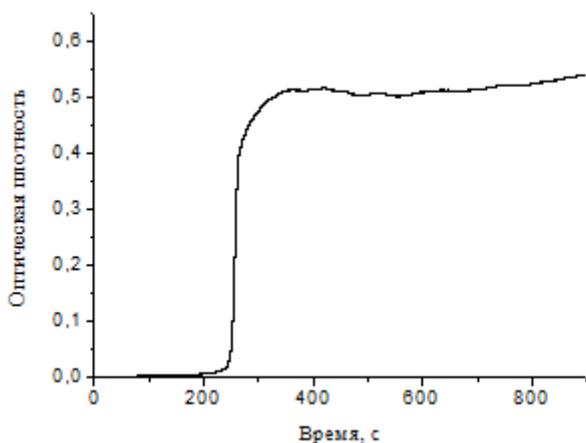


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени реакции ($C(\text{NiCl}_2) = 0,8$ ммоль/л, $C(\text{NaBH}_4) = 0,1$ моль/л)

Анализ полученных данных позволил сделать предположение, что, аналогично формированию наночастиц серебра, формирование частиц никеля происходит в соответствии с представлениями Ла Мера [4]. Реакция носит автокаталитический характер и имеет второй порядок. Расчет констант скорости (нуклеации и роста) реакции проводили по

уравнению (1). Зависимость оптической плотности от времени переводили в линейный вид (рисунок 2). Полученная константа нуклеации составила $32,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а константа роста - $5,96 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

$$f(t) = \ln \left[\frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right] = \ln \left[\frac{k_1}{k_2[A]_0} \right] + k_2[A]_0 t \quad (1)$$

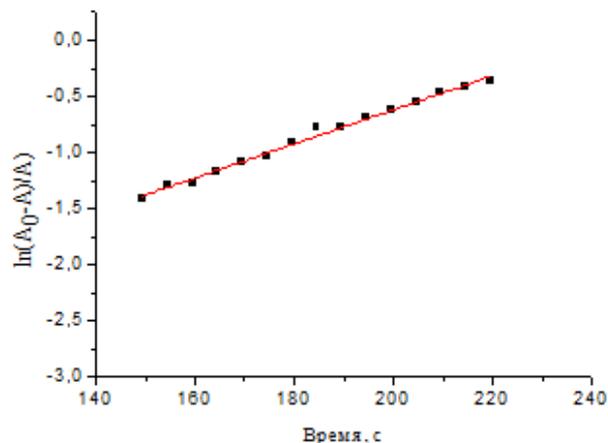


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени в линейных координатах ($C(\text{NiCl}_2) = 0,8$ ммоль/л, $C(\text{NaBH}_4) = 0,1$ моль/л)

Следует отметить, что данный метод имеет ряд недостатков и ограничений. Основным ограничением является низкая концентрация ионов Ni^{2+} , при которой возможно проводить корректные измерения. При повышении концентрации соли никеля не только возрастает оптическая плотность дисперсной системы, но и возрастает ошибка измерения, связанная с образованием и движением пузырьков водорода в ходе реакции.

Для исследования кинетики формирования частиц в более концентрированных системах был выбран волюмометрический метод, основанный на измерении объема выделившегося газа в ходе реакции [5]. Была сконструирована установка, позволяющая фиксировать суммарный объем водорода не более 100 мл, с точностью 0,1 мл. Экспериментально было установлено, что для получения корректных значений исходная концентрация хлорида никеля не должна превышать 7 ммоль/л, при дальнейшем увеличении концентрации раствора скорость выделения газа слишком велика. Типичная зависимость объема выделившегося водорода от времени реакции приведена на рисунке 3.

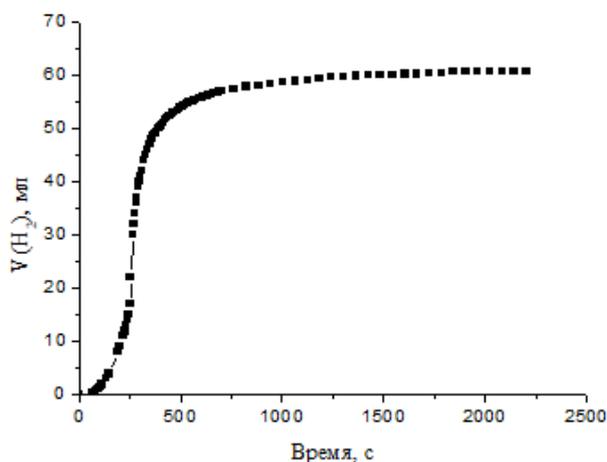


Рис. 3. Зависимость объема выделившегося водорода от времени реакции ($C(\text{NiCl}_2) = 2,25$ ммоль/л, $C(\text{NaBH}_4) = 0,1$ моль/л)

Было установлено, что при стехиометрическом соотношении реагентов после окончания выделения водорода в системе остаются непрореагировавшие ионы никеля. Это может быть объяснено тем, что металлический никель проявляет каталитические свойства в реакции разложения боргидрида натрия в водных растворах. Увеличение содержания боргидрида натрия приводит к более активному выделению водорода, поскольку в системе проходят параллельно две реакции – восстановление никеля и разложение боргидрида натрия. Использование волюмометрического метода позволило не только исследовать более концентрированные системы, но и получить зависимости объема выделившегося водорода от времени при различном мольном соотношении реагентов, вплоть до избытка боргидрида натрия 10 моль/моль.

Экспериментально было определено, что при начальной концентрации хлорида натрия 1,5 ммоль/л для обеспечения максимально полного восстановления ионов никеля необходим избыток боргидрида натрия 3,5 моль/моль, дальнейшее увеличение содержания боргидрида натрия не оказывает существенного влияния на свойства конечной дисперсии.

В ходе работы были предложены два метода исследования кинетики формирования высокодисперсных частиц никеля в реакции химического восстановления солей никеля в присутствии боргидрида натрия, выявлены их ограничения.

Список литературы

1. Bönemann H. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications / Richards R. M. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 2455 – 2480.
2. Ясная М. А. Исследование особенностей синтеза наночастиц серебра на поверхности микросфер полистирола / Ясная М. А., А. А. Михалев, С. Э. Хорошилова // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета – 2007, No 3 (12). – С. 14 – 19.
3. Patakfalvi R. The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers / Papp S. Dekany I. // Journal of Nanoparticle Research – 2007. Vol 9. – P. 353 – 364.
4. Lamer. V.K. Kinetics of formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid / Kenyon A.S. // J. Colloid Sci – 1947, Vol 2. – P. 257.
5. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии: Учебное пособие. М.: изд-во МГУ – 1994. – 480 с.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В.

ВЛИЯНИЕ СВЧ И УВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**Захаров Николай Алексеевич**, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: zakharov@igic.ras.ruИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Орлов Максим Андреевич**, обучающийся 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»**Алиев Али Джавадович**, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва**Матвеев Владимир Васильевич**, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Определено влияние условий синтеза, микроволнового (СВЧ) излучения ($F=2450$ МГц; $W=700$ Вт) и излучения ультравысокой частоты (УВЧ) (55 Вт, 35 кГц) на кристаллизацию карбоната кальция (КК, $CaCO_3$) из водных растворов. Показано, что воздействие СВЧ облучения при осаждении КК из водных растворов приводит к возникновению новой полиморфной модификации (арагонита) в составе осажденного кальцита. Воздействие УВЧ вызывает уменьшение размеров кристаллов кальцита КК по сравнению с кристаллами, полученными без воздействия УВЧ.

Ключевые слова: СВЧ- и УВЧ излучение; карбонат кальция; синтез; полиморфизм; размер кристаллов**INFLUENCE OF MICROWAVE- AND ULTRAHIGH FREQUENCY RADIATION ON CALCIUM CARBORATE CRYSTALIZATION FROM WATER SOLUTION**Zakharov N. A. ¹, Orlov M. A. ², Sheleckov E. V. ³, Aliev A. D. ⁴, Matveev V. V. ⁴¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia³ NITU "MISiS", Moscow, Russia⁴ Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Influence of synthesis conditions, microwave (MW) radiation ($F=2450$ MHz; $W=700$ W) and radiation of ultrahigh frequencies (UH) (55 W; 35 KHz) on calcium carbonate (CC, $CaCO_3$) crystallization from water solutions determined. The composition influence of composite material (CM) 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.

Key words: calcium hydroxyapatite; grapheme oxide; composite materials; synthesis; properties

Карбонат кальция (КК, $CaCO_3$) известен как дешевый доступный коммерческий материал [1]. Он используется для различных промышленных применений: изготовление бумаги, красок, косметики, резины, пигментов, медицинских препаратов и т.д. [2]. В природе КК имеет шесть известных кристаллических полиморфных

модификаций, три из которых являются безводными кристаллами (кальцит, арагонит и ватерит) (табл. 1), две - гидратированными фазами КК (моно- и гексагидрат КК: $CaCO_3 \cdot H_2O$, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$) и одна - является гидратированной аморфной (аморфный КК (АКК)) [3].

Таблица 1. Кристаллографические характеристики безводных полиморфных модификаций КК

	Кальцит	Арагонит	Ватерит
Кристаллическая структура	Тригональная [4]	Орторомбическая [5]	Гексагональная [6]
Пространственная группа	$R\bar{3}2/c$	$Pm\bar{c}n$	$P6_3/mmc$
Параметры решетки	$a = b = 4.990 \text{ \AA}$ $c = 17.061 \text{ \AA}$	$a = 4.9598 \text{ \AA}$ $b = 7.9641 \text{ \AA}$ $c = 5.7379 \text{ \AA}$	$a = b = 7.16 \text{ \AA}$ $c = 2.547 \text{ \AA}$

Наиболее термодинамически стабильной из этих форм является кальцит, тогда как наименее стабильной является АКК. АКК представляет собой переходную форму КК. Если не происходит стабилизации АКК, она будет кристаллизоваться и полностью переходить в одну из полиморфных модификаций КК (кальцит, арагонит, ватерит) [7] (рис.1).

Как видно (табл. 2), на образование определенной полиморфной модификации КК, размер и морфологию образующихся в ходе осаждения из водных растворов кристаллов КК способны оказывать влияние, помимо условий синтеза (тип прекурсоров, характер их взаимодействия в ходе синтеза), также и внешние воздействия, в частности, СВЧ- и УВЧ- излучение.

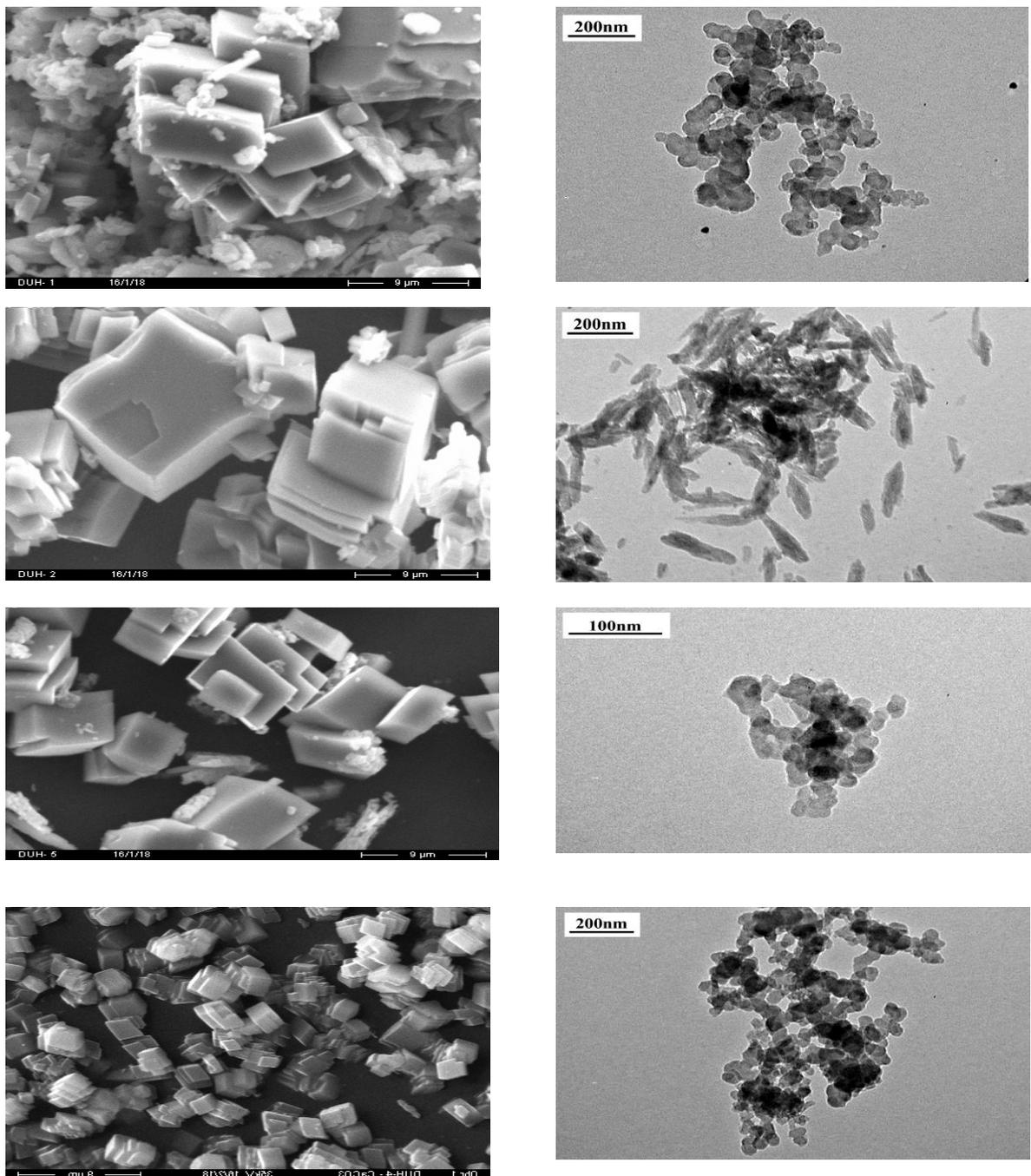


Рис. 1. Снимки карбонатов на сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии

Таблица 2. Условия и результаты синтеза КК при взаимодействии водных растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 .

№ п/п	Метод синтеза	Состав продуктов синтеза	Кристаллографические характеристики			
			Параметры элементарной ячейки, Е			Диаметр б/лока Коши, нм
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	В нативных условиях (37°C), раствор Na_2CO_3 по каплям добавляли в раствор CaCl_2 при активном перемешивании.	кальцит, 100 %	4.988(1)	-	17.059(1)	283.2
2	В нативных условиях (37°C), раствор CaCl_2 по каплям добавляли в раствор Na_2CO_3 при активном перемешивании.	кальцит, 100 %	4.988(1)	-	17.060(8)	145.1
3	Раствор Na_2CO_3 сливали с раствором CaCl_2 при активном перемешивании, затем СВЧ облучение (3 мин).	кальцит, 96 % арагонит, 4%	4.988(1)	-	17.061(0)	128.8
			5.736(2)	4.966(6)	7.965(8)	130.0
4	Раствор Na_2CO_3 сливали с раствором CaCl_2 при активном перемешивании, затем затем воздействие УВЧ (30 мин)	кальцит, 100 %	4.988(1)	-	17.061(0)	64.2

В связи с растущим применением продуктов на основе КК в промышленности и здравоохранении поиск оптимальных подходов для регулирования полиморфного состава, размера и морфологии синтезируемого КК является актуальной задачей современного материаловедения. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования СВЧ как для регулирования фазового состава продуктов синтеза КК из водных растворов, так и влияния на размер получаемых кристаллов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОИХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список литературы

1. Wang Y., Moo Y.X., Chen C. at al. Fast precipitation of uniform CaCO_3 nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres // J. Colloid Interf. Sci. - 2010. - V. 352. - P. 393 – 400.

2. Xiang L., Xiang Y., Wen Y. at al. Formation of CaCO_3 nanoparticles in the presence of terpineol // Materials Letters. - 2004. - V. 58. - P. 959 – 965.

3. Kawano J., Shimobayashi N., Kitamura M., at al. Formation process of calcium carbonate from highly supersaturated solution // J. Crystal Growth. -2002 - V. 237. - P. 419–423.

4. Deer W., Howie R., Zussman J. // An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 1st Edn. Harlow. - Essex: Longman, 1985.

5. Dickens B., Bowen J. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of CaCO_3 // J. Re. Natl. Stand. Sec. A. - 1971. - V. 75A. - P. 27 – 32.

6. Wang J., Becker U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO_3) // Am. Mineral. - 2009. - V. 94. - P. 380 – 386.

7. Nebel H., Neumann M., Mayer C., at al. On the structure of amorphous calcium carbonate: a detailed study by solid-state NMR spectroscopy // Inorg Chem. - 2008. - V. 47. - P. 7874 – 7879.

УДК 544.774.4:661.871.2

Донина М.В., Буйнова Е.В., Мотузенко Н.Д., Яровая О.В.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА МЕМБРАНАХ С НАНЕСЁННЫМ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СЛОЕМ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Донина Мария Владимировна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: ethersy@yandex.ru;

Буйнова Елена Владимировна, студентка 3 курса факультета инженерной химии;

Мотузенко Николай Дмитриевич, студент 3 курса факультета инженерной химии;

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии.

В данной работе было изучено разложение пероксида водорода на плоских керамических мембранах с нанесённым каталитически активным слоем наночастиц диоксида марганца. Рассмотрена зависимость каталитических свойств мембран от различных факторов.

Ключевые слова: диоксид марганца, катализ, разложение пероксида водорода, /высокодисперсные частицы/.

DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS ON MEMBRANES WITH A CATALYTICALLY ACTIVE MANGANESE DIOXIDE LAYER

Donina M.V., Buynova E.V., Motuzenko N.D., Yarovaya O.V.

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, the decomposition of hydrogen peroxide on flat ceramic membranes with a catalytic active layer of manganese dioxide nanoparticles was studied. The dependence of the catalytic properties of membranes on various factors is considered.

Keywords: manganese dioxide, catalysis, decomposition of hydrogen peroxide, /fine particles/.

В настоящее время большое развитие в области очистки сточных вод получили мембранные технологии. Однако для эффективного проведения процесса необходимо соблюдать ряд требований. В частности, в настоящее время стадии отделения грубодисперсных примесей (микрофльтрация) и доочистка от растворенных соединений проводятся в различных аппаратах. Использование мембран с нанесенным каталитически активным слоем может позволить совместить эти стадии.

Особенности очистки сточных вод с применением микрофльтрационных мембран достаточно хорошо изучены, тогда как данные о проведении каталитических реакций при фльтрации жидкости через мембрану крайне отрывочны.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах в присутствии гетерогенного катализатора. Выбор данной реакции обусловлен тем, что кроме практической значимости она достаточно хорошо изучена [1]. Скорость данной реакции описывается уравнением первого порядка [2]. В качестве катализатора был предложен диоксид марганца. На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца (золей). В основе

метода получения лежит реакция взаимодействия перманганата калия с пероксидом водорода в водном растворе. Одним из основных условий синтеза золей является мольное соотношение реагентов [3], которое оказывает существенное влияние на агрегативную устойчивость наночастиц. Для получения мембран с нанесенными слоями диоксида марганца были использованы золи с соотношением $[H_2O_2]:[KMnO_4]$ от 4,5 до 7,0 моль/моль.

В качестве подложек использовали керамические микрофльтрационные мембраны диаметром 60 и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. Исходная шихта состояла из $\alpha-Al_2O_3$ и глины Дружковского месторождения, конечная температура обжига составляла 1350 °С. Для повышения механической прочности так же были получены образцы подложек, где в качестве спекающей добавки использовали $MnTiO_3$, что позволило снизить температуру обжига до 1100 °С. Все полученные подложки имели пористость около 45±3%, наивероятнейший радиус пор 0,8-0,9 мкм, максимальный радиус пор 2 мкм (в подложках имелись единичные дефекты радиусом до 3,5 мкм).

Реакцию разложения пероксида водорода проводили в проточном реакторе объемом 100 мл при комнатной температуре. Для оценки постоянства конверсии пероксида водорода пробы отбирали каждые 10 минут в течение 2 часов. Полученные данные усреднялись. Концентрация пероксида водорода определялась сразу после отбора фильтрата методом перманганатометрии [4].

Поскольку в процессе нанесения в порах мембраны накапливается гидроксид калия, содержащийся в дисперсионной среде золь, было необходимо провести предварительную подготовку мембран перед началом эксперимента. Было установлено, что полное удаление гидроксида калия из пор мембраны можно произвести двумя способами: либо при двукратном кипячении в течение 30 минут, либо при выдержке в дистиллированной воде при постоянном перемешивании в течение 50 минут.

Для оценки влияния мольного соотношения реагентов на каталитические свойства нанесенного слоя были использованы мембраны с содержанием диоксида марганца 18 г/м^2 . Начальная концентрация пероксида водорода составляла $0,25 \text{ моль/л}$. Предварительными экспериментами было показано, что при использовании подложки без нанесенного слоя в аналогичных условиях конверсия пероксида водорода не превышала 2%. В ходе испытаний было установлено, что при данных условиях конверсия пероксида водорода практически не зависит от мольного соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ исходных золь, используемых для получения слоев, и составляет $99,4 \pm 0,5\%$.

Для оценки влияния массы катализатора на конверсию пероксида водорода в проточном реакторе были испытаны мембраны, содержащие 9 и 18 г/м^2 диоксида марганца (использовали золь, синтезированный при мольном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ равном $7,0 \text{ моль/моль}$). Процесс проводили при комнатной температуре и объемной скорости раствора $0,4 \text{ мл/мин}$, начальная концентрация пероксида водорода составляла $0,25 \text{ моль/л}$. Было установлено, что при выбранных условиях наблюдалась конверсия пероксида водорода $99,4 \pm 0,1\%$.

Для подтверждения влияния массы катализатора на разложение пероксида водорода был сконструирован реактор периодического действия, позволяющий испытывать мембраны с нанесенным в качестве гетерогенного катализатора слоем диоксида марганца (схема, рис. 1).

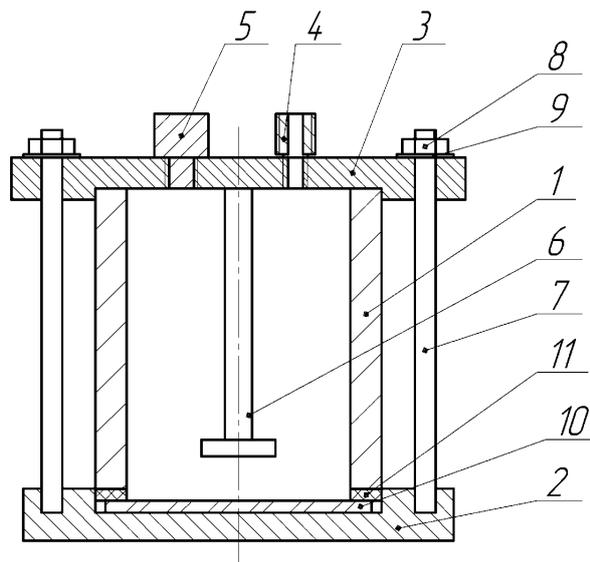


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для проведения кинетического испытания мембраны.

1 – корпус; 2 – дно; 3 – крышка; 4 – штуцер; 5 – пробка; 6 – магнитный якорь; 7 – стержни для крепления; 8 – гайка; 9 – шайба; 10 – керамическая мембрана; 11 – прокладка

Для получения кинетических кривых в качестве измеряемого параметра был выбран объем кислорода, образовавшегося при разложении пероксида водорода. Волюмометрическая установка, позволяющая фиксировать объем газа до $100 \pm 0,05 \text{ мл}$ подсоединялась к штуцеру 4. Концентрированный раствор пероксида водорода вносили в собранную ячейку, содержащую мембрану и необходимое количество воды, через отверстие в крышке, которое быстро закрывали пробкой 5. Объем раствора пероксида водорода составлял 100 мл , начальная концентрация пероксида водорода $0,082 \text{ моль/л}$. На рис. 2 в качестве примера приведены типичные кинетические кривые, начальные участки которых в дальнейшем обрабатывались в координатах уравнения первого порядка, константы скорости реакции при пересчете на мг катализатора практически совпадают: $1,6 \cdot 10^{-5}$ для мембраны с содержанием катализатора 9 г/м^2 и $1,4 \cdot 10^{-5}$ для мембраны с содержанием катализатора 18 г/м^2 .

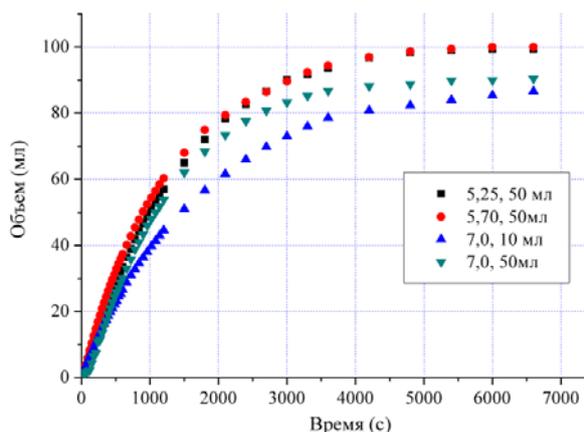


Рис. 2. Типичные кинетические кривые выделения кислорода в ходе разложения пероксида водорода

На следующем этапе работы были проведены эксперименты по разложению пероксида водорода в растворах различной концентрации при постоянной объемной скорости (0,4 мл/мин). Было установлено, что при выбранных условиях в диапазоне начальных концентраций от 0,1 до 1,0 М конверсия пероксида водорода составляет $99,4 \pm 0,4\%$. С учетом того, что содержание пероксида водорода в сточных водах даже специфических предприятий не превышает нескольких массовых процентов, дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно. Для интенсификации процесса была сделана попытка увеличить объемную скорость подачи раствора пероксида водорода к каталитически активному слою. Основной проблемой при использовании данных дисковых керамических мембран оказалась их хрупкость при подаче избыточного давления. Для увеличения механической прочности были сделаны попытки введения спекающей добавки $MnTiO_3$ на стадии синтеза подложек. Содержание добавки не превышало 10% от массы подложки. Реакцию разложения пероксида водорода проводили в условиях, описанных ранее. Было показано, что при содержании добавки от 3 до 10% мас. конверсия пероксида водорода на подложках без нанесенного слоя составляет порядка 10%. Для проведения испытаний была выбрана мембрана, содержащая 10% спекающей добавки и 18 г/м^2 диоксида марганца (использовали золь, синтезированный при мольном соотношении $[H_2O_2]:[KMnO_4]$ равном 7,0 моль/моль). Процесс проводили при комнатной температуре и объемной скорости раствора 0,4 мл/мин, начальная концентрация пероксида водорода составляла 0,25 моль/л. Было показано, что при проведении эксперимента в течение 6,5 часов конверсия пероксида водорода поддерживалась постоянной и составляла $99,7 \pm 0,2\%$.

Таким образом, в ходе работы были получены керамические дисковые мембраны с нанесенным

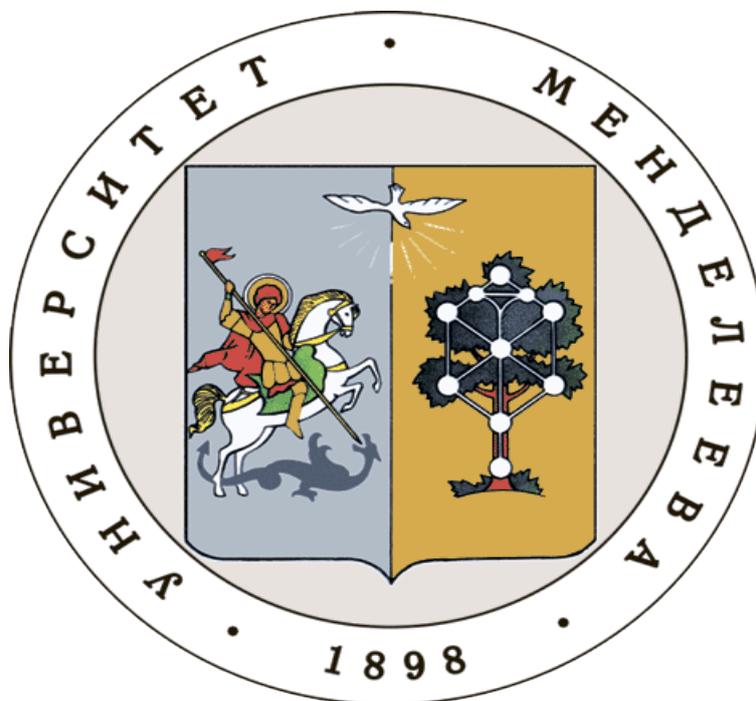
слоем диоксида марганца, который проявляет каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления пероксида водорода в водных растворах. Полученные мембраны были испытаны как в реакторе периодического действия, так и в проточном реакторе. Показано, что в выбранных условиях наблюдается практически полное разложение пероксида водорода. Рассчитана константа скорости реакции, которая в пересчете на 1 мг катализатора составила $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 046-2018.

Список литературы

1. Гайфуллин А. А. и др. Влияние примесей на разложение пероксида водорода в среде сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №. 15.
2. Вершаль В. В. и др. Исследование разложения пероксида водорода в щелочной среде и его влияние на отбелку лигноцеллюлозы и гомогенное окисление лигнина // Химия растительного сырья. – 1998. – №. 1.
3. Бондарева Г.М., Люлина А.А., Вержичинская С.В., Яровая О.В., Яремчук М.С. Применение наночастиц Co_3O_4 и MnO_2 для получения каталитически активных слоев на поверхности плоских керамических мембран. // Химическая технология функциональных наноматериалов: Сб. Матер. Междунар. конф. со школой и мастер-классами для мол. ученых. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. - С. 297 - 299.
4. Домина Н.Г., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Чемери с Н.А. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Барнаул: Типография АлтГТУ, 2010. — 176 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И.
Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 7 (203)

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