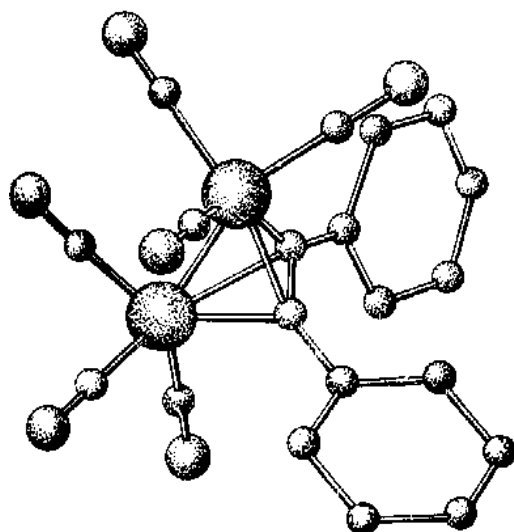


ISSN 2074-6652

**Наукові праці  
Донецького національного  
технічного університету**

**The Bulletin of DonNTU**

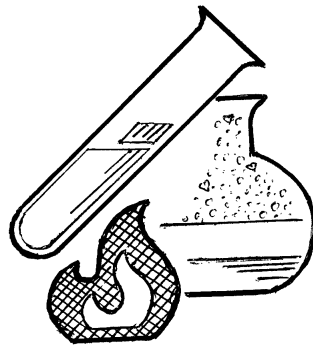


**Серія: Хімія  
і хімічна технологія**  
The Chemical Series

***1(20) '2013***

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ДВНЗ «ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



# **НАУКОВІ ПРАЦІ**

**Донецького національного технічного  
університету**

**Серія: Хімія і хімічна технологія**

**Виходить 2 рази на рік**

**Засновано у березні 2003 року**

***Випуск 1(20)***

**Донецьк – 2013**

## УДК 54+66

Публікується за рішенням Вченої ради Донецького національного технічного університету (протокол № 2 від 22 березня 2013 р.).

У цьому випуску збірника «Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія» опубліковано статті з різних напрямків хімії, хімічної технології і хімічної освіти. Матеріали збірника призначені для викладачів, наукових співробітників, інженерно-технічних працівників, аспірантів і студентів хімічних і технологічних спеціальностей.

**Засновник** – Донецький національний технічний університет

### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Д-р техн. наук, проф. Башков Є.О. (головний редактор); д-р хім. наук, проф. Приседський В.В. (заст. головного редактора); канд. хім. наук, доц. Волкова О.І. (відповідальний секретар); д-р хім. наук, проф. Александров В.Д.; д-р хім. наук, проф. Алемасова А.С.; д-р хім. наук, проф. Бутузова Л.Ф.; д-р хім. наук, проф. Висоцький Ю.Б.; д-р хім. наук, проф. Гетьман Є.І.; д-р хім. наук, проф. Дмитрук О.Ф.; член-кор. НАНУ, д-р техн. наук, проф. Климов В.В., д-р физ.-мат. наук, проф. Константинова Т.Є.; д-р физ.-мат. наук, вед.наук.співроб. Лавриненко Н.М.; к.х.н. Погірко В.М.; д-р техн. наук Поліщук В.С.; д-р хім. наук, проф. Прездо Віктор; д-р техн. наук, проф. Смирнов О.М.; проф. Соболев Володимир; д-р хім. наук, проф. Шаповалов В.В.; д-р хім. наук, проф. Штеменко О.В.

Адреса редакційної колегії: Україна, 83001, м.Донецьк, вул.Артема, 58, ДонНТУ, 7-ий навчальний корпус, к.7122, тел. (062) 301-03-21, 301-09-43

Електронна пошта: *prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua*

Наукові праці ДонНТУ (серія: Хімія і хімічна технологія) включено до Переліку ВАК України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук (затверджено постановою президії ВАК України № 1-05/5 від 01 липня 2010, надруковано в бюлетені ВАК №7, 2010).

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації видано Державним комітетом інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України, серія КВ №7380, від 03.06.2003 р.

Електронну версію збірника розміщено на сайтах Національної бібліотеки ім. Вернадського *http://nbuv.gov.ua/portal* та ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» *http://library.donntu.edu.ua*.

Збірник «Наукові праці Донецького національного технічного університету» заснований в березні 1996 р. Випуск 213.

---

## ЗМІСТ

<i>Памяти Николая Лукьяновича Ярым-Агаева</i> .....	7
<i>Реферати (англ.)</i> .....	10

### РОЗДІЛ 1: НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Prisedsky V.V., Vasiliev S.V., Markova N.V., Mysnik I.V., Ermolov M.M., Chabanenko V.V.</i> THE JOINT INFLUENCE OF CATION AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN 123 CUPRATE .....	24
---	----

<i>Зенькович О.Г., Неділько С.А., Трачевський В.В., Ашуев А.А.</i> ФТОРБМІСНІ ВІ-ВТНП СПОЛУКИ.....	30
--	----

<i>Fomina E.S.</i> ON THE CALCULATION OF THE TILT ANGLE OF SUBSTITUTED ALKANES WITH RESPECT TO THE AIR/WATER INTERFACE IN FRAMEWORK OF PM3 APPROXIMATION.....	36
---	----

<i>Васильев А.О., Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б.</i> РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА .....	44
---	----

<i>Тюрина Т.Г.</i> СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	48
--	----

<i>Щепина Н.Д.</i> КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ КАК ХИМИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ НЕКАРБИДО-ОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	55
---	----

<i>Кутолей Д.А., Безбородько С.А., Штеменко А.В.</i> ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ .....	64
--	----

<i>Русаков В.Ф.</i> РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РТУТНОЙ КЕРАМИКЕ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ .....	69
--	----

<i>Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И.</i> ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ .....	82
--	----

### РОЗДІЛ 2: ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Анищенко В.Н., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю., Редько А.Н.</i> ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛОВАНИЯ ФЕНОЛОВ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА.....	90
---	----

<i>Бережной В.А., Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА.....	97
---	----

<i>Таран Н.А.</i> ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АНАЛОГОВ НА ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ.....	102
--	-----

<b>Ересько А.Б., Толкунов В.С., Толкунов С.В.</b> РЕАКЦИЯ ЭШВАЙЛЕРА-КЛАРКА В СИНТЕЗЕ ТЕТРАГИДРОБЕНЗОТИЕНО[2,3-С]ПИРИДИНОВ, ТЕТРАГИДРОБЕНЗОФУРО[2,3-С]ПИРИДИНОВ, ТЕТРАГИДРОБЕНЗОТИЕНО[2,3-С]АЗЕПИНОВ .....	109
<b>Хилько С.Л.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛ-АММОНИЙ БРОМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ.....	116
<b>Савсуненко А.О., Широководова Ю.А., Карпичев Е.А., Попов А.Ф., Ю. Матондо, И. Рико-Латт, А. Латт</b> АЛКИЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-3-БОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ .....	119

### РОЗДІЛ 3: ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

<b>Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., Куковинец Е.В., Калиниченко В.П.</b> РАСТВОРИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДА В НОНАНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ .....	128
<b>Посторонко А.І., Леденьова О.П.</b> ВИКОРИСТАННЯ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ ОСНОВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦІЮ .....	135
<b>Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В.</b> ПОВЕРХНОСТНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ШЛАКОВЫХ СОРБЕНТОВ .....	140
<b>Горбатко С.В.</b> МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВКОЇ КЛАДКИ ТЕПЛОВИХ АГРЕГАТІВ.....	148
<b>Krutko I.G., Pulnikova Yu.V.</b> INTENSIFICATION OF GRAVITATIONAL METHOD OF AMMONIAC WATERS PURIFICATION FROM COAL TAR IMPURITIES .....	152
<b>Клименко А.А., Шаповалов В.В., Колесник Т.В., Шаповалова Т.В., Осовская А.А.</b> К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ.....	158
<b>Мнускіна Ю.В.</b> ВИТЯГ НІКЕЛЮ З ВІДХОДУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТОМ АМОНІУ .....	166
<b>Ильченко Д.В., Веретельник С.П.</b> ПУТИ МОДЕРНИЗАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАНИРНОЙ ШТАНГИ .....	173
<b>Велігорська Ю.В., Папейкін О.А., Железний Л.В.</b> БУДОВА СТРУКТУРНОГО КАРКАСУ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛЕОМАСТИЛ .....	178

### РОЗДІЛ 4: ХІМІЧНА ОСВІТА

<b>Volkova E.I., Prisedsky V.V.</b> CARBON NANOTUBES AND THEIR PROPERTIES IN THE COURSE ON NANOMATERIALS FOR ENGINEERING STUDENTS .....	186
<b>Рекомендації для авторів</b> .....	194

---

## TABLE OF CONTENTS

<i>In memory of Nikolay Yarim-Agaev</i> .....	7
<i>Abstracts (Engl.)</i> .....	10

### PART 1: INORGANIC CHEMISTRY

<i>Prisedsky V.V., Vasiliev S.V., Markova N.V., Mysnik I.V., Ermolov M.M., Chabanenko V.V.</i> THE JOINT INFLUENCE OF CATION AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN 123 CUPRATE .....	24
---	----

<i>Zenkovich E.G., Nedilko S.A., Trachevsky V.V., Ashuyev A.A.</i> FLUORIDE BI-HTSC COMPOUNDS.....	30
--	----

<i>Fomina E. S.</i> ON THE CALCULATION OF THE TILT ANGLE OF SUBSTITUTED ALKANES WITH RESPECT TO THE AIR/WATER INTERFACE IN FRAMEWORK OF PM3 APPROXIMATION.....	36
--	----

<i>Vasylyev A.O., Belyaeva E.A., Vysotsky Yu.B.</i> CALCULATIONS OF THE ELECTRIC POLARIZATION OF THE HYDROCARBONES IN THE FRAMEWORK OF THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH.....	44
---	----

<i>Tiurina T.</i> SPECTRAL CHARACTERISTICS AND CALCULATED PARAMETERS OF THE MULTIPLE BOND OF THE MONOMERS FOR RADICAL POLYMERIZATION.....	48
---	----

<i>Shchepina N.D.</i> PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH THIOUREA AS A CHEMICAL MODIFIER IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OF VOLATILE NON CARBIDE-FORMING ELEMENTS.....	55
---	----

<i>Kutoley D.A., Bezborod'ko S.A., Shtemenko A.V.</i> FORMATION OF COPPER(II) MIXED-LIGAND COMPLEXES ON THE BASIS OF MEDIUM DENTATE COMPLEXONES.....	64
--	----

<i>Rusakov V.F.</i> SIZE EFFECTS IN MERCURIC CERAMICS AND NIOBIUM ALLOYS.....	69
---	----

<i>Pravda A., Radchenkova A., Larin V.</i> DISCHARGE-IONIZATION REGULARITIES IN LOW CONCENTRATION NITRATE SOLUTIONS .....	82
---	----

### PART 2: ORGANIC CHEMISTRY

<i>Anishchenko V., Rybachenko V., Chotiy C., Redko A.</i> STUDY OF THE REACTION OF THE PHENOL PHOSPHORYLATION UNDER INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS .....	90
--	----

<i>Berezhnoy V.A., Smirnova O.V., Efimova I.V., Khil'ko S.L.</i> ANTIRADICAL ACTIVITY DETERMINATION OF LOW-TEMPERATURE FRACTION OF HUMIC AND HIMATOMELANIC ACID IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION .....	97
---	----

---

**Taran N.A.** EFFECTS OF METAL OXIDES AND HYDROXIDES AND THEIR NANO-SIZED ANALOGS ON FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF INTUMESCENT POLYMERIC COMPOSITION ..... 102

**Eresko A.B., Tolkunov V.S., Tolkunov S.V.** ESCHWEILER-CLARKE REACTION IN THE SYNTHESIS OF TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOFURO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES ..... 109

**Khil'ko S.L.** ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE LIQUID-GAS..... 116

**Savsunenko O.O., Shirokorodova Yu.O., Karpichev Y.A., Popov A.F., Matondo H., I. Rico-Lattes, A. Lattes** ALKYLATION OF SELF-ASSEMBLING COMPLEXES BASED ON PYRIDINE-3-BORONIC ACID ..... 119

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

**Matvienko V.G., Nifantova L.S., Kukovinets E.V., Kalinichenko V.P.** SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN NONANE AT ELEVATED PRESSURES ..... 128

**Postoronko A.I., Ledeneva O.P.** THE USE OF SALTS OF QUATERNARY AMMONIUM BASES IN THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF CALCIUM CHLORIDE ..... 135

**Khobotova E., Grayvoronskaya I.** SURFACE ADSORPTION CENTERS OF SLAG SORBENTS ..... 140

**Gorbatko S.V.** MATERIALS FOR RESTORATION REFRACTORY MASONRY THERMAL AGGREGATES ..... 148

**Krutko I.G., Pulnikova Yu.V.** INTENSIFICATION OF GRAVITATIONAL METHOD OF AMMONIAC WATERS PURIFICATION FROM COAL TAR IMPURITIES ..... 152

**Klimenko A., Shapovalov V., Kolesnik T., Shapovalova T., Osovskaya A.** TO THE QUESTION ABOUT MECHANISM OF ALUMINUM HYDROXIDE PRECIPITATION OUT OF SODIUM ALUMINATE SOLUTIONS ..... 158

**Mnuskina Ju.V.** NICKEL EXTRACTION FROM GALVANIC PRODUCTION WASTES BY MEANS OF AMMONIUM SULFATE ..... 166

**Ilchenko D.V., Veretelnik S.P.** THE WAYS OF DESIGN MODERNIZATION OF LEVELING ARMS ..... 173

**Veligorskaya Ju., Papeikin O., Zhelezny L., Borysenko N.** THE CONSTRUCTION OF THE STRUCTURAL FRAME AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OLEOGREASES ..... 178

### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

**Volkova E.I., Prisedsky V.V.** CARBON NANOTUBES AND THEIR PROPERTIES IN THE COURSE IN NANOMATERIALS FOR ENGINEERING STUDENTS ..... 186

**Recommendations for authors** ..... 194

---

---

## Памяти Николая Лукьяновича Ярым-Агаева



3 ноября 2012 года ушел из жизни замечательный человек, крупный ученый в области физической химии, доктор химических наук профессор Николай Лукьянович Ярым-Агаев.

Н.Л. Ярым-Агаев родился 19 июля 1923 года в городе Минеральные Воды (Россия, Ставропольский край) в семье железнодорожного инженера и врача. Его детство пришлось на трудный период в истории страны. В 1937 году его отец, занимавший тогда должность заместителя начальника

Северо-Кавказской железной дороги, был репрессирован. Уже в молодости Н.Л. Ярым-Агаев проявлял большую целеустремленность, настойчивость и трудолюбие. Прямо в канун войны он с золотой медалью окончил школу и поступил на химический факультет Ростовского-на-Дону государственного университета. Несмотря на перерывы в функционировании университета, он заканчивает его с отличием в течение пяти лет, одновременно участь на втором и третьем курсе. Параллельно во время войны он оканчивает также физико-математическое отделение Ростовского учительского института.

С 1946 по 1949 годы Н.Л. Ярым-Агаев обучается в аспирантуре на кафедре физической химии Ростовского университета, где по существу самостоятельно готовит кандидатскую диссертацию, которую успешно защищает в 1950 году в ИОНХ им. Курчатова АН СССР в г. Москве. Сразу после этого он направляется на работу в Донецкий индустриальный институт, где работает вначале старшим преподавателем, а с 1951 года – доцентом кафедры физической химии.

В 1969 году Николай Лукьянович защищает докторскую диссертацию в Киевском политехническом институте. В этом же году его утверждают в ученое звание профессора по кафедре физической и коллоидной химии. До 1980 года он возглавляет кафедру физической химии ДонНТУ, а с 1980 по 2000 год является профессором этой кафедры.

Преподавательской и научной деятельности в нашем университете Н.Л. Ярым-Агаев отдал 50 лет своей жизни. С 2000 года он стал заслуженным профессором ДонНТУ.

Н.Л. Ярым-Агаев являлся признанным авторитетом в области химической термодинамики и был известен как в нашей стране, так и за



---

ее пределами. Им выполнено много научных работ в области химической термодинамики фазовых равновесий жидкость - пар (более 230 публикаций в «Журнале физической химии», «Журнале неорганической химии», «Журнале прикладной химии», «Теплофизике высоких температур», «Докладах Академии наук СССР», «Докладах Академии наук УССР»).

Основные результаты научно-исследовательской деятельности: общие принципы метрики диаграмм (1953–1959), разработка метода и исследование интегральных теплот испарения и расчеты ортобарических теплот (методические результаты) (1949–1963), параметры фазовых равновесий жидкость – пар (результаты эксперимента, новые методики расчета) (1956–1997), основные соотношения термодинамики насыщенного пара с химически реагирующими в паре компонентами (теория и практика расчетов) (1956–1971), новые подходы к использованию ионно-молекулярных моделей для описания равновесного пара (1964–1972), теоретическое предсказание изомеризации ионных молекул (1965), открытие (теоретическое предсказание и экспериментальное подтверждение) диссоциативной электропроводности насыщенного пара над ионными расплавами (1972).

Результаты исследований обсуждались на республиканских и международных конференциях (более 70), причем Николай Лукьянович на многих из них выступал как член организационного комитета. Профессор Н.Л. Ярым-Агаев был членом двух специализированных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций. На протяжении многих лет он был председателем секции тензиметрии Научного совета по химической термодинамике при АН СССР. Заметный вклад он внес в дело стандартизации основных терминов химической термодинамики.

Николай Лукьянович был как крупным ученым, так и замечательным педагогом. Им разработана методика чтения лекций по физической химии, которую используют все преподаватели кафедры. Он первым в ДонНТУ начал преподавание многих новых разделов курса физической химии, в частности, раздела «Статистическая термодинамика», сложные вопросы которого сумел в простой и остроумной форме донести до студентов. Принципиально новый подход он использовал при изложении раздела «Диаграммы состояния конденсированных двухкомпонентных систем». Профессор Н.Л. Ярым-Агаев разработал оригинальные вопросы для самоконтроля, нестандартные задачи по всем разделам физической химии, подготовил ряд методических указаний к лабораторному практикуму, программируемые контрольные работы и многое другое. Учебную работу проводил интересно, с выдумкой, пытаясь передать студентам не только свои поистине энциклопедические знания, но, прежде всего, привить вкус самостоятельной творческой работы, научного мышления. Особо надо отметить его блестящее лекторское мастерство, умение анализировать и делать простыми и понятными сложные физико-химические явления. Николай Лукьянович преподавал физическую химию в нашем вузе более полувека. За это время им был проведен глубокий методический анализ основных разделов курса. Это позволило по-новому, на высоком теоретическом уровне и, вместе с тем,

---

доступно и последовательно читать лекции, которые получили высокую оценку слушателей. Чтобы иметь представление об уровне педагогической и методической деятельности Н.Л. Ярым-Агаева, достаточно сослаться на тексты написанных им лекций и различные методические пособия (вопросы для самоконтроля, программируемые контрольные работы, индивидуальные задания, связанные со специализацией студентов). Большая часть этих разработок была доведена до сведения широкой аудитории на совещаниях-семинарах заведующих кафедрами физической химии высших технических учебных заведений. Много лет профессор Н.Л. Ярым-Агаев был членом методической комиссии по изучению физической химии в технических вузах Министерства образования Украины.

Николай Лукьянович много внимания уделял воспитанию научных кадров. На кафедре основана и существует более шестидесяти лет научная школа, которую он сформировал. Защищено 10 кандидатских диссертаций, выполненных под его руководством. Он постоянно занимался научно-исследовательской работой со студентами (в соавторстве с ними опубликовано 12 статей).

Профессор Н.Л. Ярым-Агаев являлся членом специализированных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, был членом научного совета Минобразования УССР по расплавленным солям и твердым электролитам, членом двух советов АН УССР - по неорганической химии и химической термодинамике. Он участвовал в общественной жизни университета и факультета - много лет был председателем межкафедрального и философского семинаров, председателем библиотечного совета университета. Со дня основания сборника «Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія» Н.Л. Ярым-Агаев был активным членом редакционной коллегии.

Н.Л. Ярым-Агаев пользовался заслуженным уважением преподавателей и студентов не только за глубокие специальные знания и общую эрудицию, умение на высоком уровне проводить занятия, искусство определять направление теоретических разработок, организовывать проведение экспериментальных исследований, но и за свои замечательные человеческие качества – глубокую порядочность, принципиальность, честность, чувство справедливости.

Николай Лукьянович был талантливым и разносторонним человеком. Увлекался литературой и обладал даром писательства, хорошо разбирался в живописи, знал и изучал иностранные языки. Несмотря на зрелый возраст он на высоком уровне освоил работу на появившемся в 80-е годы персональном компьютере. Казалось, что нет такой стороны человеческой деятельности, с которой он не был бы знаком. Поражало его умение разрешать не только сложные научные проблемы, но и многие другие вопросы на основе строго научного подхода.

Светлая память о Николае Лукьяновиче Ярым-Агаеве будет вечно жить в сердцах его близких, коллег и учеников.

Редколлегия

## ABSTRACTS

## PART 1: INORGANIC CHEMISTRY

UDC 546.64'65'43'56'21+538.945

**V.V.Prisedsky, S.V.Vasiliev, N.V.Markova, I.V.Mysnik, M.M.Ermolov, V.V.Chabanenko** THE JOINT INFLUENCE OF CATION AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN 123 CUPRATE

As shown earlier, there is a "slow" constituent ( $\gamma$ ) into oxygen nonstoichiometry in superconducting 123-cuprates doped with rear-earth elements. The aim of this paper is to study possible effect of changing "slow" oxygen content on electrophysical properties of HTSC cuprates. Magnetization of Sm-doped samples  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_x$  was measured in a vibrating sample magnetometer in scanning magnetic field and temperature. Two series of samples  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta+\gamma}$  were prepared for measurements from the same batch of material: with maximum ( $\gamma_{\max} = 0.10$ ) and minimum ( $\gamma_{\min} = 0.00$ ) values of "slow" oxygen content and corresponding to formulas  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$  and  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$  respectively. Both types of samples were obtained from the same batch of sintered material. Samples (I) were brought to equilibrium at  $720^\circ\text{C}$  (lower than  $T_{b1}$ ) to maximize the "slow" oxygen content:  $\gamma_{\max} = 0.10$ . Then they were cooled to  $400^\circ\text{C}$  and kept at this temperature for 1 h to maximize "quick" oxygen content. The final total oxygen content in the samples of this series was established at  $x$  (I) = 7.07 ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$ ).

Samples (II) were brought to equilibrium at  $900^\circ\text{C}$  (above  $T_{b2}$ ) to minimize the "slow" oxygen content:  $\gamma_{\min} = 0.00$  and then they were rapidly (in less than 10 min) cooled to and kept at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h. The final total oxygen content in the samples of this series was equal to  $x$  (II) = 6.97 ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ).

The study of magnetic hysteresis in these samples shows that additional oxidation with respect to "slow" component produces HTSC with higher both the critical temperature  $T_c$  and intragrain critical current density  $J_{cg}$  in ceramic specimens. The maximum value of  $J_{cg} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  in untextured ceramic specimens was observed.

UDC 546.87'42'56

**E.G. Zenkovich, S.A. Nedilko, V.V. Trachevsky, A.A. Ashuyev** FLUORIDE Bi-HTSC COMPOUNDS

The aim of the work was the synthesis of fluorinated ceramics based on Bi-2212 with cations that occupy different crystallographic positions in the structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , namely  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{BiOF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$ , ie obtaining samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}\text{F}_{2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ , studying the phase composition and unit cell parameters of the samples and determination of fluorine in the samples by the method of NMR spectroscopy of solids.

All the samples of ceramics were studied by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray studies of crystal lattice parameters of the samples were calculated.

Conventional analytical methods of determination of fluoride were uncomfortable and ineffective to confirm the replacement of oxygen atoms by fluorine in Bi-2212 due to small amount of fluoride ions in the samples. Therefore the NMR  $^{19}\text{F}$  method was used in this work.

The existence of chemical shift ( $\delta$ ) from 0 ppm shows that the solid-phase synthesis of samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  leads to entering of fluorine atoms to the structure of Bi-2212 with the replacing of oxygen atoms by fluorine taking place. Width of lines in the spectra of samples obtained with  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{CaF}_2$  used as fluorinating agents may indicate a superposition of at least two signals which

are not separated due to the influence of the local magnetic field of paramagnetic copper (II)-containing fragments. In the case of systems containing BiOF and SrF<sub>2</sub> we obtained the other picture of character spectra - clearly separated signals with different chemical shifts, corresponding to fluorine atoms in different chemical environments.

Value of integrated intensities signal gives a reason to expect that in case of strontium fluoride, in which the Sr-F bond is more ionic than in case of other fluorinating agents, fluoride ion is a part of copper based structure fragments. The fact of chemical shift to the strong field in the spectra of samples indicates the increasing shielding of the <sup>19</sup>F nuclei, accompanied by the occurrence of fluoride ions in the extended fragments in the structure as possible bridges between copper atoms and increase symmetry close to them.

Chemical shift at 140 ppm corresponds to fluorine atoms that are associated with atoms of copper. This fact shows that, the fluorine atoms are situated in chains CuO<sub>2</sub>, and the substitution may significantly affect the electrophysical parameters of the Bi-containing ceramics.

UDC 539.192

**E. S. Fomina** ON THE CALCULATION OF THE TILT ANGLE OF SUBSTITUTED ALKANES WITH RESPECT TO THE AIR/WATER INTERFACE IN FRAMEWORK OF PM3 APPROXIMATION

In the framework of quantum chemical semiempiric PM3 method the procedure for estimation of the geometric parameters of 2D unit cells of substituted alkane monolayers at the air/water interface is proposed. It includes formation of the small clusters (dimers and tetramers) on the basis of the most energetically preferred monomer conformation of regarded surfactant. Construction of dimers allows obtaining the tilt angles  $\delta$  and  $\varphi$  of the molecular chains of the surfactant with respect to the normals to the directions of the monolayer propagation using dimerization Gibbs' energy as a criterion. While construction of the tetramers enables one to get the value of the angle  $\theta$  between the directions monolayer spread and the unit cell dimensions. Using mentioned parameters it is possible to obtain the general tilt angle of the surfactant chains with respect to the normal to the interface.

Implementation of described procedure shows, that the structural parameters of the unit cell of the 2D clusters of different surfactant classes are determined by the 'a' type of the CH $\cdots$ HC interactions, whereas the tilt angle of the molecules in monolayer with respect to the interface depends on the volume and the structure of the functional groups involved in the hydrophilic part of the molecule. The more voluminous 'head' part is the larger inclination of the molecular chains with respect to the normal to the interface is.

UDC 539.19+536.722-13+541.66

**A.O. Vasylyev, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky** CALCULATIONS OF THE ELECTRIC POLARIZATION OF THE HYDROCARBONES IN THE FRAMEWORK OF THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH

Superposition-additive approach which was proposed earlier has shown a high accuracy in description of the thermodynamic parameters of formation and atomisation of conjugate systems, their dipole polarisability, molecular diamagnetic susceptibility,  $\pi$ -electronic ring currents, structural and physico-chemical parameters of the saturated and unsaturated systems.

The superposition-additive approach is based on the transferability of atomic properties and the additivity of molecular properties; the essence of the procedure is the assumption that when two molecular graphs are virtually superimposed, the properties of the constituent atoms remain unchanged. If the same superposition can be constructed in two different ways, each one involving two entities (ions, radicals,

clusters etc.), it becomes possible to calculate the structure and properties of one of these entities, the structure and properties of the remaining three entities being known.

In this paper this approach was probed in the calculations of the tensor of electric polarization of the substituted hydrocarbons. There are three superposition-additive schemes, which are differ with the level of mutual overlapping of the molecular graphs. The values which were gotten in the framework of the each scheme reproduce present experimental data with high level of accuracy.

UDC (543.422.3-74 + 543.429.23) : 544.18

#### **T.Tiurina** SPECTRAL CHARACTERISTICS AND CALCULATED PARAMETERS OF THE MULTIPLE BOND OF THE MONOMERS FOR RADICAL POLYMERIZATION

There was found a linear relationship ( $R = 0.986$ ) between the  $C^1=C^2$  bond order and bond length (method AM1) in molecules of vinyl (styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone) and allyl (diallyl phthalate, diethylene glycol bis-allylcarbonate) monomers of the formula  $C^1H_2=C^2R_1R_2$ , where  $R^1 = H$  or  $CH_3$ ,  $R^2$  – substituent with different nature. Data combining of the C=C bond length and order for the considered vinyl and allyl monomers within a single equation suggest that bonds have the similar type, and its properties are affected by the nature of substituent at the  $C^2$  atom. Increasing polarity of  $R^2$  in the series  $CH_2OC(=O) < Ph \approx C \equiv N < C(=O)OR < N(\text{cycle})$  leads to greater delocalization or reducing of the order bond and its elongation. There is observed a separation of linear relations between the order and length of the C=O by type of the carbonyl group - ester, carbonate or conjugated through a heteroatom.

Stretching vibration frequency  $\nu_{C=C}$  in the IR spectra shifts to lower wavelengths with increasing C=C bond length, and for the "ether" monomers - methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone and allyls there is a linear relationship between their values with  $R \sim 0.9$ . The value of the stretching vibration frequency  $\nu_{C=O}$  for vinyl monomers and diallylphthalate is linearly dependent on the length of the C=O or its order ( $R = 0.994$ ) and the charge on the oxygen atom ( $R = 0.998$ ). The total correlation does not include data for the diethylene glycol bis-allylcarbonate, due to the lack of conjugation in the molecule.

There was found that for oxygen-containing vinyl and allyl monomers a greater shielding (lower value  $\delta_{C1}$ ) is associated with a greater magnitude of the negative charge on  $C^1$ , and the reason for changes in the activity of the monomer may be a change of the charge on the atoms of the vinyl group, whereas close type of the relationship between the charge and the shift atom  $C^2$  was revealed. These results allow us to interpret the concentration dependence of the chemical shift in the  $^{13}C$  NMR spectra of the studied compounds as a result of changes in the electron density distribution on them molecules at the binding in the self-associates.

UDC 543.422

#### **N.D. Shchepina** PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH THIOUREA AS A CHEMICAL MODIFIER IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OF VOLATILE NON CARBIDE-FORMING ELEMENTS

The new chemical modifier palladium(II) complexes with thiourea for temperature stabilization of volatile non carbide-forming elements compounds in electrothermal atomic absorption determination in complex composition objects was proposed.

High-temperature processes of proposed modifier transformation during atomization and the factors determining its effectiveness were studied on model systems.

The proposed modifier has a low own nonselective absorption, provides a low-temperature thermal stabilization of analytes compounds during the early pyrolysis

stages by step decomposition of the complex and recovery of palladium(II) to the metal, shifts the analytical signal of analytes to a higher temperatures range, leads to increasing of the maximum pyrolysis temperature for cadmium and antimony on 600 and 350 ° C, respectively. The high efficiency of the proposed modifier while eliminating the depressing effect of 0.1 M nitric acid and hydrochloric acid solutions, sodium chloride and sulfate in ETAAS determination of cadmium and antimony in industrial solutions has been shown.

UDC 546.56:54-386

**D.A. Kutoley, S.A. Bezborod'ko, A.V. Shtemenko** FORMATION OF COPPER(II) MIXED-LIGAND COMPLEXES ON THE BASIS OF MEDIUM DENTATE COMPLEXONES

The complex formation of cupric ions  $\text{Cu}^{2+}$  with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods. Formation of mixed ligand complex compounds was shown and their stability constants were calculated.

There are some poly-metal complex compounds with the central metal ion which maximum coordination capacity is not achieved and such complexes are unsaturated by ligands, so they have high reaction ability. It makes possible to provide the purposeful synthesis of complex compounds with specified parameters, namely coordination sphere content, stability, ratio of different ligands.

The complex formation of cupric ions  $\text{Cu}^{2+}$  with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDPH) and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid (HEIDA) in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods.

Formation of binuclear different-ligand hydroxyethylidene diphosphonates was investigated by spectrophotometric method of “permanent molar series”. The location of absorption maximum of copper(II) complex with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid essentially depends on the second ligand presence.

The complexes containing copper(II) : HEDPH : low-dentate ligand and their stability constants were determined by potentiometric titration method followed by computer modelling.

Formation of mixed-ligand complexes consisting of copper(II) : HEIDA : low-dentate ligand was examined by spectrophotometric method. The complex particles accumulation occurs at pH 7.0-8.0 in water solutions containing two different ligands.

The constants of ligand adjunction and general stability constants of mixed-ligand complexes of 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid with additional ligands 2 – amino ethanol and ethylene diamine were calculated.

The ethylene diamine complexes possess larger stability constants then the similar complexes of 2 – amino ethanol both for HEDPH and HEIDA. The complex particles  $[\text{Cuheidamea}]$  and  $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$  have close value of adjunction constants so it could be an evidence of their similar structure. The constants of additional ligands adjunction for  $[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$  and  $[\text{Cuheidaen}]$  complexes differ considerably because of supposedly bidentate effect of ethylene diamine in such different-ligand complexes unlike 2 – amino ethanol.

The binuclear complexonates of N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid both homo- and hetero-ligand were not detected under experimental conditions. It could be explained by steric difficulties for this ligand to form binuclear different - ligand complexes.

UDC 38.95+945

**V.F. Rusakov** SIZE EFFECTS IN MERCURIC CERAMICS AND NIOBIUM ALLOYS

Review of results related to size effects arising in superconducting alloys referred to hard type II superconductors in alternating external magnetic fields is presented in the paper. Magnetization and radio-frequency absorption in a plate of mercuric ceramics  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  is analyzed. Measuring of magnetization allows estimation of temperature dependence of the critical current at varied magnetic field. The results of study of radio-frequency absorption bear evidences that the observed absorption peaks are related to size effects associated with plate thickness and granules. Heterogeneous nature of high-temperature superconducting ceramics affects their magnetic and electric properties, being manifested as irreversible and non-linear phenomena. Such objects are treated as matrices of superconducting granules with Josephson bonds where grain boundaries play the role of Josephson junctions. Anomalous hysteresis is analyzed as well as increase in absorption as magnetic field decreases. It is demonstrated that anomalous irreversible phenomena in the course of absorption by granular mercuric ceramics can be explained by the presence of Abrikosov's vortices in Josephson's junctions and their effect on the critical current of a loosely coupled medium. The response of the critical current of Josephson's junctions to magnetic field  $H$ , is not determined by the very magnitude of the magnetic field between the boundaries of superconducting granules, as it usually suggested, but it is controlled by surface current  $J_{sf}$  induced within granules. According to Maxwell equation, surface current is related to the derivative of the field  $H$  with respect to the normal to the sample surface  $J_{sf} = -\frac{dH}{dy}$ .

If Abrikosov's vortices have still not penetrated the edges of a loosely coupled junction, surface current in granules  $J_{sf}$  coincides with Meissner screening current  $J_{sm}$ , which is exponentially decreasing toward the center of a granule. In this case, the critical current of Josephson junctions is determined by the standard field dependence.

When Abrikosov vortices start penetrating the edges of a junction, gradient of the density of vortices emerges that generates an additional component of the surface current  $J_c^g$ . At the same time, the magnitude of Meissner component of the density of surface current  $J_{sm}$  is controlled by the jump of induction at the interface between the intergranular space and the granule, not by the magnitude of the magnetic field in the spacing. Thus, the result is,  $J_{sm}$  is determined by the reversible part of magnetization of granules  $M_{eq}$ , that is  $J_{sm} = -M_{eq}/\lambda_g$ ; ( $\lambda_g$  is the depth of field penetration to granules).

The analysis of the results of measurements of impedance of the superconducting polycrystal  $\text{Nb}_3\text{Al}$  alloy and superconducting  $\text{NbTi}$  was carried out. The first alloy is characterized by high density of the critical current and high value of the second critical field depending on the temperature and the magnetic field. Absorption peak in superconducting  $\text{Nb}_3\text{Al}$  and  $\text{NbTi}$  appears at certain ratio between the characteristic size of the sample and the depth of magnetic field penetration. The obtained results are interpreted within the frameworks of size effect model. The used model allows calculation of resistance of a superconductor in the mode of magnetic flux.

UDC 541.135

**A. Pravda, A. Radchenkova, V. Larin** DISCHARGE-IONIZATION REGULARITIES IN LOW CONCENTRATION NITRATE SOLUTIONS

Physico-chemical regularities of complexing agents low concentration influence on copper discharge-ionization process in dilute nitrate solutions have been established, that permits to evolve copper in compact form. The electrolytic

deposition of dense copper layers from the nitrate solutions is possible only on the condition of eliminating parallel cathodic reduction of  $\text{NO}_3^-$  ions. We found that the problem can be solved by adding to the nitrate solution of a small amount of complexing agents or anions which are absorbed at the interface and substitute for  $\text{NO}_3^-$  ions in the double-electric layer and provide more stable  $\text{Cu}^{2+}$  complexes than the nitrate ones. The inhibitor effect of the disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate and tartaric acid on nitrate ion cathode reduction and their influence on copper electrolyte precipitate structure and properties have been shown. As was expected based on modern ideas as to the direct acting of complexes in cathodic reactions, practically all the additives studied were found to be included in the electrolytic deposit. Correlation was found between additive inclusions in the cathodic copper deposit and the stability of complexes formed in the solution, which due to adsorption substitute for the nitrate ions in the double-electric layer. As a consequence, cathodic reduction of the nitrate ions is eliminated and normal conditions are created for copper electrocrystallization and forming of dense, fine-grained shining deposits of copper from the copper nitrate solution. The obtained results contribute to our knowledge of the processes in redox nitrate systems, of the role of coordination and adsorption in the mechanism of electrolytic copper deposition and the effect of anionic nature on the electrolytic copper structure.

## PART 2: ORGANIC CHEMISTRY

UDC 547.57

**V. Anishchenko, V. Rybachenko, C. Chotiy, A. Redko** STUDY OF THE REACTION OF THE PHENOL PHOSPHORYLATION UNDER INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS

Various organic phosphates were synthesized using inverse phase transfer catalysis (IPTC). This method was effectively used for phosphorylation of para-substituted phenols (4-methyl-, 4-methoxy-, 4-chloro-, 4-hydro- and 4-nitro-) by diphenyl chlorophosphates.

Para- substituted (4-chloro, 4-methyl, 4-methoxy-, 4-morpholino- and 4-dimethylamino-) pyridine-1-oxides were used as IPT catalysts. The reaction proceeds via the formation of an ionic intermediate in the organic phase – 1-(diphenoxyphosphoryl)oxypyridinium chloride, that confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and IR spectroscopy. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum shows shift of  $\beta$ -pyridine-1-oxide protons to the weak field. The IR spectrum shows shift to the high-frequency region of strong band of  $\nu_{\text{P=O}}$  ( $1320\text{ cm}^{-1}$ ).

Extended reaction scheme of reaction between diphenyl chlorophosphate and phenols in two-phase system  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was proposed.

Effect of catalyst structure on reaction rate and product yield was investigated on the phosphorylation of 4-nitrophenol. With increasing basicity of the catalyst a higher reaction rate and product yield were reached. Initial concentration of catalyst in the aqueous phase strongly influences the reaction rate but not the yield. Initial rates of reaction were measured for characterization of reaction kinetic due to the complexity of process mechanism.

The structure of obtained aryl diphenyl phosphates were confirmed by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR. The experimental  $^{31}\text{P}$  chemical shifts of the synthesized organic phosphates were compared with calculated and good correlations were achieved. Lowest energy structures of phosphates were calculated using ORCA 2.9.0 at the DFT level of theory PBE0/6-31G(2df,p).  $^{31}\text{P}$  chemical shifts were predicted using IGLO method and specifically designed IGLO-II and IGLO-III basis sets.



UDC 547.22:541.13:541.8:541.127

**V.A. Berezchnoy, O.V. Smirnova, I.V. Efimova, S.L. Khil'ko** ANTIRADICAL ACTIVITY DETERMINATION OF LOW-TEMPERATURE FRACTION OF HUMIC AND HIMATOMELANIC ACID IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION

Humic and himatomelanic acids are natural compounds. They are a complex organic structure with condensed aromatic rings and have side chains of varying degrees of branching. The structure of humic and himatomelanic acids are hydrophilic functional groups: carboxyl, hydroxyl, amino groups. The presence of these functional groups in the macromolecular structure determines the biological activity of humic substances and involves their ability to antioxidant action. However, detailed studies of the properties of humic substances in the literature. The aim was to study antiradical activity of humic and himatomelanic acids.

One way to assess the anti-radical activity is a colorimetric investigation of free radicals, based on the reaction of the stable free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) with sample antioxidant. Purple-blue colour of solution pales by antioxidant reduction of DPPH, and the reaction is controlled by the change in optical density of the conventional methods of spectrophotometry. The literature describes many methods for determination of the antiradical activity of low molecular weight antioxidants and their mixtures in various natural extracts, but the precise method to determine the antiradical activity of macromolecular compounds are not developed. In this paper, antiradical activity humic and himatomelanic acids in DMSO studied by analogy with plant extracts.

In this paper we study the interaction of free radical DPPH with low-temperature fractions of humic and himatomelanic acids in DMSO. Parameter  $ECR_{50}$ , which characterizes the antiradical activity of substances, found for humic and himatomelanic acids of 5.53 and 16.39 respectively. Shown that humic acids have a more pronounced antiradical properties than himatomelanic acids. Antiradical activity of humic substances increases with the keeping of humic and himatomelanic acids in solution. Set amount of ascorbic acid equivalent concentration of studied humic substances. Calculated that 1 g of humic acid restores the same amount of stable radical DPPH on 20 minutes of interaction as 125.44 mg of ascorbic acid and 1 g himatomelanic acids respectively 34.94 g of ascorbic acid. Kinetic experiments demonstrated that presented in this paper the method used to analyze the anti-radical activity of humic substances.

UDC 667.637.4:699.81

**N.A. Taran** EFFECTS OF METAL OXIDES AND HYDROXIDES AND THEIR NANO-SIZED ANALOGS ON FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF INTUMESCENT POLYMERIC COMPOSITION

Intumescent systems involving a donor of phosphoric acid, polyol, and gas-forming agent are considered to be the most promising fire protection compositions. With decreasing temperature, an interaction of the ingredients results in formation of flame-proof foam-coke layer thus preventing the ignition and retarding or eliminating fire propagation at their early stages. Such systems exhibit low toxicity and fume-forming ability eliminate toxic action of halogen-containing components and increase the level of human and environmental protection from numerous adverse effects.

Intumescent compositions involving ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer at variable metal oxides and hydroxides and their nano-structured analogs were studied to develop new technologies for decreased combustibility of polymeric materials and fire protection coatings. Comparison examination of the antipyrene effects on the polymeric coke layer formation in a temperature range of 200-600 oC was carried out. It was shown that additives of metal oxides and hydroxides and their nano-sized analogs result in a

considerable increase in fire protection efficiency of the intumescent composition ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer. The mixtures involving titanium oxide and iron oxide nanoparticles were found to be the most efficient. The most plausible mechanisms of the chemical transformations in the intumescent system involving metal oxides and hydroxides were proposed. Practical merit of the study consists in improving the development of thermally stable polymers and fire protection polymeric coatings.

UDC 547.735'83+547.722'83+547.735'89

**A.B. Eresko, V.S. Tolkunov, S.V. Tolkunov** ESCHWEILER-CLARKE REACTION IN THE SYNTHESIS OF TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOFURO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES

The Eschweiler-Clarke reaction is commonly used for methylation of primary or secondary amines by the action of formaldehyde in the presence of formic acid. This reaction can be used for obtaining of 2-methyltetrahydropyridines as well as azepines.

The 1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines and 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines obtained by Pictet-Spengler reaction was used as the starting products for the synthesis of 2-methyl derivatives by the Eschweiler-Clarke reaction. A different behavior of initial 2-(1-hetaryl-3)ethylamine by Pictet-Spengler reaction was found. The reaction proceeds well in the series of benzofuranes. Under similar conditions, [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]amine reacts with benzaldehyde to form by-products – aminoacetals. Interaction of [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]methylamine and benzaldehyde under Pictet-Spengler reaction occurs exclusively with the formation of aminoacetals, so this method is not applicable for the preparation of 1-aryl-2-methyltetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridine. These pyridines were synthesized by the methylation with formaldehyde in formic acid by the reaction of Eschweiler-Clarke. Methylation of 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines with formic acid and formaldehyde mixture in the Eschweiler-Clarke reaction conditions does not lead to the 2,7-dimethyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridine formation. Corresponding 2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro[1]benzofuro[2,3-c]pyridine was obtained by this method. This compound is formed directly from the [2-(6-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethyl]amine in the Eschweiler-Clarke reaction conditions. Eschweiler-Clarke reaction proceeds well in the series of benzothienyl-3-ethyl(propyl)amine. 2-Methyl-1,2,3,4-benzothieno[2,3-c]pyridines and 2-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzothieno[2,3-c]azepine were obtained by heating of 2-(1-benzothienyl-3)ethylamine and benzothienyl-3-propylamine in a mixture of 90% formic acid - formaldehyde in high yields. Benzothienyl-3-propylamine does not react with aromatic aldehydes under any conditions. We have shown that the Eschweiler-Clarke reaction conditions can be successfully used for obtaining of N-substituted derivatives of benzothieno[2,3-c]pyridines and benzothieno[2,3-c]azepine.

UDC 544.72:541.183

**S.L. Khil'ko** ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE LIQUID-GAS

Electrolyte additives and pH can control colloid-chemical properties of solutions of surface-active agents (surfactants) - their behavior in different phase interfaces and regulatory properties of the surfactant in dispersed systems.

Adsorption characteristics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at the liquid-gas and the effects of additives of strong electrolytes were studied.

Dynamic surface tension of aqueous solutions of CTAB was measured by Du Nui method (Tensiometer TE-1, Lauda, Germany) at  $(20 \pm 0.1)^\circ$ . Received the experimental dependences of the surface tension of aqueous solutions of CTAB on time.

The experimental dependence of the equilibrium surface tension on the concentration of CTAB and the mean activity of the ions were treated using a theoretical model of Frumkin. The experimental dependences of the equilibrium surface tension of solutions of CTAB on the average activity of the ions are in good agreement with literature data.

In this connection, the translation of the concentration of CTAB on the average activity of the ions in the solution takes into account the effect of the addition of strong electrolytes and achieve comparable with published data for mixtures of surfactant-electrolyte.

UDC 547.63:547.7:547.8

**O.O. Savsunenko, Yu.O. Shirokorodova, Y.A. Karpichev, A.F. Popov, H. Matondo, I. Rico-Lattes, A. Lattes** ALKYLATION OF SELF-ASSEMBLING COMPLEXES BASED ON PYRIDINE-3-BORONIC ACID

Over the recent decades, designing novel materials became a promising challenge in chemistry. The covalent-organic frameworks (COF) are one of the most remarkable new synthetic materials with nanoporous structure that could be used for gas storage, fuel cells design, in the catalysis, optoelectronics, etc. Most of boron-containing COF are built by means of N→B bonding which makes boronic acids among the important precursors of COFs. N-Alkyl derivatives of pyridine-3-boronic have been recently reported to be functionalized surfactants low aggregation concentration very low  $pK_a$ . Pyridine-3-boronic acid contains in its structure both boron and nitrogen atoms which makes it a prospective building unit for COF. A novel cage supramolecular structure, pentadecamer of pyridine-3-boronic acid, was obtained and characterized. Its structure in crystal was investigated using X-ray crystallography;  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy was used for study in the solution. This structure consists of 15 pyridine-3-boronic acid monomers with 10 N→B bonds; the cage diameter was shown to be 5Å. The supramolecular complex was shown to remain stable with heating up to 95 °C in DMSO-d<sub>6</sub> whereas in D<sub>2</sub>O CD<sub>3</sub>OD the monomer of pyridine-3-boronic acid appeared. The ability of the pentadecamer to form N-alkyl derivatives was studied. Its selective alkylation with iodoalkanes leads to formation of monosubstituted (methanol) and trisubstituted (chloroform) boroxines of pyridine-3-boronic acid. These new compounds are expected to be epy amphiphiles exhibiting a wide variety of unusual aggregation properties. In the case of 1,10-diiododecane and 1,2-bis(2-iodoethoxy)ethane, the alkylation allows us to obtain dimeric structures which supposed to be the precursors of 3D covalent-organic frameworks.

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

UDC 541.123 + 544.344.2.032.2

**V.G. Matvienko, L.S.Nifantova, E.V. Kukovinets, V.P.Kalinichenko** SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN NONANE AT ELEVATED PRESSURES

With the help of synthetic method using a constant-volume cell with membrane transducer solubility of hydrogen sulfide in nonane at temperatures of 273 - 323 K in the whole composition range of the liquid phase has been determined. With increasing temperature, the convex solubility isotherms transform into concave ones. Composition of the equilibrium vapor in the assumption that the vapor phase obeys the equation of state with the second virial coefficient has been calculated. The data obtained allowed to calculate thermodynamic characteristics of hydrogen sulfide in

solution: activity, activity coefficients, excess Gibbs energy, differential molar heat of solution. Activity coefficients decrease with the increase of temperature and hydrogen sulfide concentration in the solution. Differential molar heat of solution of hydrogen sulfide increases with the increase of mole fraction of hydrogen sulfide in the liquid phase and temperature. For an infinitely dilute solution, the heat of solution is independent of temperature and is about - 18 kJ / mol.

UDC 661.42:678.7

**A.I. Postoronko, O.P. Ledeneva** THE USE OF SALTS OF QUATERNARY AMMONIUM BASES IN THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF CALCIUM CHLORIDE

During receiving of calcium chloride from waste soda ash rate-limiting step of the process is to separate distiller suspension consisting of calcium chloride, sodium chloride, calcium sulfate, calcium hydroxide, sand, etc.

The aim of research is to study the precipitation of separation processes distiller suspension in production of liquid calcium chloride with quaternary ammonium salts, which are widely used to speed up the separation of different production processes.

During receiving of liquid calcium chloride to a suspension of distilled process of separating the solid and liquid phases is distinguished by high complexity and high cost due to the suspension of fine particles, which are slowly upheld and filtered. Therefore, intensification of distribution becomes essential.

The results of studies on the use of salts of quaternary ammonium bases in the separation rate distiller suspension.

Research has shown that the rate of separation of the suspension without additives at 25 °C is 0.28 m<sup>3</sup>, and at 90 °C - 0.40 m<sup>3</sup>. Great value for coagulation suspension has additive concentration, with the increase which is higher than the best is a stabilization of the mixture and separation rate slows.

Noted that sedimentation increases with the salt concentration and the maximum value is reached at a concentration of 0.005 - 0.008%, wt. In this case, there is a rapid flocculation with a very fast light suspension. Rapid flocculation phenomenon explained by the formation of large, unrelated units with high rates of sedimentation. It should be noted the high separating capacity additions in the first minutes of settling.

The possibility of accelerating the separation distiller suspension when receiving calcium chloride from waste soda production using salts of quaternary ammonium salts. The best of the coagulant is tridecylacetatetributilamony chloride, eliminating the settling velocity exceeds all studied salt.

UDC 541.183

**E. Khabotova, I. Grayvoronskaya** SURFACE ADSORPTION CENTERS OF SLAG SORBENTS

The mineralogical composition of metallurgical slag was studied. The possibility of using of slags with diopside as the main mineral constituent in the role of sorbents for water purification has been shown. The slag sorption activity is caused by high content of diopside in amorphous state. The possibility of slag sorption of organic substances was shown. To increase the degree of decreasing the surface, increasing the number of compounds in amorphous state and increase of adsorption capacity of slag, it is necessary to conduct its chemical activation. Optimum conditions for chemical slag activation were defined. It was shown that acid and alkaline slag activation can be used in different regimes of organic dyes sorption. The dependence of quantitative indices from acidity of organic dyes solutions was

determined. A presence of hydroxylic and silanolic groups on the surface of slags particles have been shown. The acid activating of slags that increases the amount of adsorption centers OH and Si–OH have been recommended. The large degree of hydration, hydroxylating and concentration of siloxan groups and groups of Al–O–Si on the surface granular slag of «ArselorMittal» as compared to metallurgical slags on the basis of diopside has been shown. The presence of admixture of aluminum in slags gives the surfaces of silicates properties of chemical sorption in relation to the molecules of electron donors.

UDC 662.741

**S.V.Gorbatko** MATERIALS FOR RESTORATION REFRACTORY MASONRY THERMAL AGGREGATES

The problem about resistance of the brickwork for coke-oven batteries arises during their exploitation. Hence, maximal enlargement of its operation life is of present interest. Successful solution of this problem defines the main technical and economic parameters of the whole heat unit.

One of the ways of repairs is the method of the brickwork revitalizing according the technology of self-propagating high-temperature interaction (SHI).

For the first time this method was applied for the synthesis of infusible inorganic compounds. SHI method is the combustion action of any chemical nature, which leads to the formation of the valuable solid materials for practical use. The environment, which is capable of reacting in the SHI regime, can be different: solid, gaseous, mixed. The only importance is that the chilled product of combustion should be in solid state with valuable service property.

The remarkable characteristics for such processes are the next: combustible components are metals and oxidizing agents are nonmetals. The temperature of the process can vary in very wide range from 1100-1400°K to 3000-3650°K. After initiation the process does not have chaotic fire type, but has directed wave nature.

The possibility of application of mentioned method and mixtures is urgent for repairs of blast-furnace brickwork. They will allow solving quite a number of problems connected to enlargement of the operation life for working area of coking chamber.

UDC 628.33, 662.74

**I.G. Krutko, Yu.V.Pulnikova** INTENSIFICATION OF GRAVITATIONAL METHOD OF AMMONIA WATERS PURIFICATION FROM COAL TAR IMPURITIES

Ammoniac waters of coke-chemical production, including ammonia-tar liquor and condensate of primary gas coolers (PGC), are made up more than 50% of total effluent of catching chemical products department. Ammoniac waters contain impurities of aromatic tars and oils (coal tar substances) in the number of 300-2200 mg/l. The presence of tars and oils in ammoniac waters complicates their further processing, reduces the effectiveness of technological processes, contaminates equipment with tar deposits.

The gravitational method can not provide effective purification of ammoniac waters from fine disperse tar particles which radius is smaller than 20 microns. Therefore, for enlargement of tar phase particles the coalescence was suggested.

In earlier works it was proved that mineral fiber material of diabase group (MFD) leads to increased sizes of disperse particles of coal tars and oils, and redistribution of the fraction in the direction of larger particles. The effect of coalescence is 75-78% depending on the temperature, flow rate, packing density of mineral fiber material.

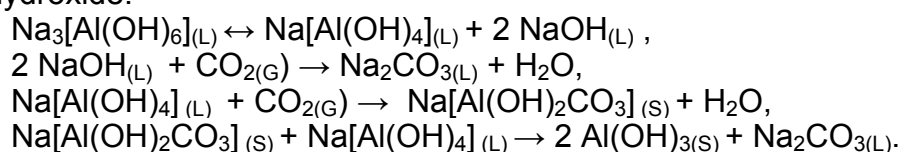
It is shown that preliminary processing of ammoniac water by passing it through a coalescing filter intensifies the gravitational settling of coal tar impurities in the settling tanks.

Based on theoretical and experimental studies it is suggested to include a coalescing filter on coke-chemical plants technological scheme of ammoniac water purification from coal tar impurities. In the present technological scheme the process of coalescence is auxiliary. However, due to a coalescing filter high efficiency of ammoniac water purification can be provided. Coalescence method can be attributed as a regenerative method, as during the processes tar water emulsion is separated into two phases, one of which is tar. Recycling of tar can be an additional economic achievement in implementation of this method.

UDC 669.712

**A. Klimenko, V. Shapovalov, T. Kolesnik, T. Shapovalova, A. Osovskaya** TO THE QUESTION ABOUT MECHANISM OF ALUMINUM HYDROXIDE PRECIPITATION OUT OF SODIUM ALUMINATE SOLUTIONS

Carbonization – one of methods applied in alumina manufacturing practice for decomposition of aluminate solutions to extract the crystal aluminum hydroxide. According to publications in literature, important for understanding carbonization process is the fact that alumocarbonate of alkaline metals may form at the end of the carbonization process and overviewed as admixtures. But the analysis of the data from the publications and our own researches of variable factors influence on the carbonization process of aluminate liquids shows that extracted aluminum hydroxide always contains more or less amount of sodium alumocarbonate. On the basis of conceptions of coordination chemistry and taking into consideration that sodium aluminate is a coordination compound, an alternative scheme of carbonization has been suggested acting on presumption that the basic product of carbonization is sodium alumocarbonate which interacts with alkaline and sodium aluminate forming the aluminum hydroxide:



The math model of the process has been developed which can show the reasons of aluminum hydroxide contamination with the compounds of sodium. Our suggested scheme of chemical reaction allows to change the organization of technological process of aluminate solutions carbonization in general.

UDC 661.847:669.53546.05:502.1

**Ju.V.Mnuskina** NICKEL EXTRACTION FROM GALVANIC PRODUCTION WASTES BY MEANS OF AMMONIUM SULFATE

The galvanic production wastes processing stages to extract nickel are presented. First, cadmium is extracted from a prepared source material. The sufficient purity grade cadmium extraction is carried out through electrolysis of sulfuric acid solution as a source material. The main components of source material after electrolysis are cobalt and nickel as well as zinc. One of difficult tasks is separation of cobalt and nickel since they have much resemblance in their properties. This task was solved by oxidation of soluble two-valent cobalt compound into insoluble  $\text{Co}(\text{OH})_3$  with pH about 5 by means of chloride lime being added in portions as a dry material or suspension. The main source material component – nickel – is proposed to be precipitated by ammonium sulfate resulting in double salt formation. The influence of ammonium sulfate quantity, temperature, initial nickel ion and sulfuric acid concentration on nickel precipitation efficiency was studied. It was ascertained, that the highest nickel extraction rate is ca. 90-95% whereas neither temperature nor sulfuric acid concentration has any sufficient effect on it. At the same time these parameters greatly influence the required ammonium sulfate quantity. It

was ascertained, that using ammonium sulfate results in higher precipitation rate compared to potassium sulfate. Since the source material after liquification contains ca. 10% zinc compared to initial content, the zinc extraction process by means of ammonium sulfate was studied. It was ascertained, that zinc ion precipitation rate makes up 90-93%. The zinc and nickel coprecipitation from sulfuric acid solution was studied. The content of zinc in sediment relates to the content of nickel as ~1:3-1:2. Therefore, the coprecipitation with initial nickel ion concentration of 30 g/l and that of zinc 10 g/l was studied. The highest metal extraction rate is reached at ammonium sulfate concentration of 240 g/l and makes up 97% for nickel and 80% for zinc. To separate double salt mixture, the soft conditions of processing with alkali solution are required (first, solution in smallest possible water quantity, heating, adding sodium hydroxide in small portions). After ammonia distillation and centrifugal separation the sediment contains only nickel in form of nickel hydroxide. Zinc remains in solution after the processing with alkali solution. Obtaining metallic zinc is possible through hydrolysis. So, zinc is being removed in two stages: 90% during the first stage through processing with sodium hydroxide, and the remaining 10% through coprecipitation with nickel and further separation by means of sodium hydroxide.

UDC 662.74: 66.028

**D.V. Ilchenko, S.P. Veretelnik** THE WAYS OF DESIGN MODERNIZATION OF LEVELING ARMS

The question of upgrading existing constructions of leveling arms to increase the density of the coal loading in the coking chambers. Comparative characteristics of existing constructions of leveling arms.

Planning for the coal loading coke ovens is an important operation which largely depends on the effectiveness of the further process of coke production.

Under the production efficiency of coke oven productivity meant cameras, improving the quality of coke, reducing the coke cost per ton and improves the environmental performance of the process.

The planning process consists of the following: in the final stage of the boot under the boot of coking chamber holes are formed cones of charge while the holes are named void. It was at this moment and begins planning for and has tried many variations of alternating loading of the bunkers, and driving modes leveling arm. Previously the construction boom has been neglected in terms of increasing the density of loading. The main objective was to ensure strength and durability of the rod. Therefore, the bar was simple, cooked and made of relatively cheap steel. The low level of maintenance and reduced durability of the bar did not allow any way to control the planning process.

Plan for coal blend can have a positive direct impact on the efficiency of the coke production provided the technology planning process and design leveling device and in particular leveling arm will meet the necessary requirements. The effect of increasing the density will intensify substantially when using at boot time in the furnace chamber of special design leveling devices.

UDC 665.765-404.9:621.892.8

**Ju. Veligorskaya, O. Papeikin, L. Zhelezny, N. Borysenko** THE CONSTRUCTION OF THE STRUCTURAL FRAME AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OLEOGREASES

To create the technology of oils into the composition of thickener which, besides calcium carbonate are surfactants of natural origin - calcium soaps of fatty acids. These oils have a common name "oleogreases."

This paper presents the results of researches of the construction of the structural frame and tribological properties oleogreases made by using calcium stearate and oleate of calcium as the organic component thickener.

To ascertain a form of the existence of calcium carbonate in oleogreases are used methods of X-ray diffraction analysis (XRD), IR spectroscopy and diffraction pattern are obtained on an automatic diffractometer. The obtained results show that diffraction reflections corresponding crystalline phases of calcium carbonate (calcite) and calcium hydroxide. At the same time, XRD indicates the existence of only two crystalline phases calcite and calcium hydroxide.

Overbased sulfonate greases exhibit high lubricating properties. Index welding load (Pw) is defined by four-ball machine of friction GOST9490 and has high value for all greases, indicating their high extreme pressure properties. Antiwear (diameter spots wear) and antifricion (coefficient of friction) properties of oleogreases are determined by the method of ASTM D 2266. Index diameter spots wear in oleogreases is minimal, while both temperature above 120°C, oleogreases for antifricion characteristics predominate complex sulfonate greases.

In accordance with our established spherical crystal structure of nanoscale particles such as core-shell can be imagined as a group of tiny balls. These balls can separate two metal surfaces by existing relative motion between them, easily move along the surface of friction, ensure its protection and prevent direct contact between the surfaces, effectively reduce friction and wear, which are demonstrated by the results of our researches.

#### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

UDC 546

##### **E.I.Volkova, V.V.Prisedsky** CARBON NANOTUBES AND THEIR PROPERTIES IN THE COURSE IN NANOMATERIALS FOR ENGINEERING STUDENTS

The article describes the sequence of presentation of the basic concepts and achievements of nanotechnology, nanomaterials types, the core technologies of their formation, methods of investigation of nanostructures, the basic physical and chemical properties of nanomaterials, the latest advances in the use of nanomaterials and nanotechnologies in various branches of engineering.

In the lecture course, students are introduced to the basic concepts and ideas of nanotechnology and nanomaterials, their classification and basic properties, methods of nanostructures' forming.

In the theoretical material of the lecture course the latest achievements in the field of nanomaterials are considered with the focus on graphene, carbon nanotubes and fullerenes. All of these materials are constructed with carbon atoms. Listeners' attention is drawn to the fact that certain special arrangement of carbon atoms can drastically change the properties of the material if created with the specific arrangement of atoms. A necessary condition for such a review is appropriate schematic arrangement of atoms.

Lecture material is related to the latest developments in nanotechnology, and is divided into teaching units in line with some of the brightest main results obtained in such critical areas as nanotechnology: nanobiology, nanomaterials, nanochemistry, nano, nanoengineering, nanoelectronics, nanoenergetika, nanotechnology safety.



UDC 546.64'65'43'56'21+538.945

**V.V.Prisedsky**, Dr. Sci.( Chem.), Prof.; **S.V.Vasiliev\***, Cand. Sci.( Phys.-Math.), **N.V.Markova**, **I.V.Mysnik**, Cand. Sci.( Chem.), **M.M.Ermolov**, **V.V.Chabanenko\***, Dr. Sci.(Phys.-Math.), (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University», 83001 Donetsk, Ukraine \*A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, NASU, 83114 Donetsk, Ukraine)

### THE JOINT INFLUENCE OF CATION AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN 123 CUPRATE

As shown earlier, there is a "slow" constituent ( $\gamma$ ) into oxygen nonstoichiometry in superconducting 123-cuprates doped with rear-earth elements. The aim of this paper is to study possible effect of changing "slow" oxygen content on electrophysical properties of HTSC cuprates. Magnetization of Sm-doped samples  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_x$  was measured in a vibrating sample magnetometer in scanning magnetic field and temperature. Two series of samples  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6+\delta+\gamma}$  were prepared for measurements from the same batch of material: with maximum ( $\gamma_{max} = 0.10$ ) and minimum ( $\gamma_{min} = 0.00$ ) values of "slow" oxygen content and corresponding to formulas  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{7.07}$  and  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6.97}$  respectively. Both types of samples were obtained from the same batch of sintered material. Samples (I) were brought to equilibrium at 720°C (lower than  $T_{b1}$ ) to maximize the "slow" oxygen content:  $\gamma_{max} = 0.10$ . Then they were cooled to 400°C and kept at this temperature for 1 h to maximize "quick" oxygen content. The final total oxygen content in the samples of this series was established at  $x$  (I) = 7.07 ( $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{7.07}$ ).

Samples (II) were brought to equilibrium at 900°C (above  $T_{b2}$ ) to minimize the "slow" oxygen content:  $\gamma_{min} = 0.00$  and then they were rapidly (in less than 10 min) cooled to and kept at 400°C for 1 h. The final total oxygen content in the samples of this series was equal to  $x$  (II) = 6.97 ( $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6.97}$ ).

The study of magnetic hysteresis in these samples shows that additional oxidation with respect to "slow" component produces HTSC with higher both the critical temperature  $T_c$  and intragrain critical current density  $J_{cg}$  in ceramic specimens. The maximum value of  $J_{cg} \approx 3 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> in untextured ceramic specimens was observed.

**Key words:** high-temperature superconductor, cuprate, nonstoichiometry, magnetic hysteresis

#### Introduction

A characteristic feature of high-temperature superconducting (HTSC) cuprates is a strong dependence of their structural and electrophysical properties on oxygen nonstoichiometry. Cuprates exhibit large oxygen nonstoichiometry: depending on temperature and oxygen partial pressure in the ambient, oxygen index  $x$  in barium-yttrium cuprate  $YBa_2Cu_3O_x$  (YBCO) changes in the interval  $6.2 < x < 7.0$  at equilibrium and in metastable state – from 6.0 to 7.0 [1,2]. Oxygen in YBCO exists in two forms: strongly and weakly bound. The strongly bound oxygen is in the state of oxidation -2 (usual for oxides) and its amount is constant: 6.0 mole O per formula unit. The weakly bound oxygen is evolved when cuprate is dissolved in acids and its oxidation number exceeds -2 (which is met, e.g., in peroxides). This form of oxygen is completely responsible for oxygen nonstoichiometry and its amount  $\delta$  is a variable part of general oxygen content:  $x = 6 + \delta$  [1, 2].

Earlier we found that in barium-yttrium cuprate  $YBa_{2-y}RE_yCu_3O_x$  doped with a rear-earth (RE) element a new, additional constituent ( $\gamma$ ) of oxygen nonstoichiometry is realized so that  $x = 6 + \delta + \gamma$  [3,4]. Contrary to usually observed nonstoichiometric oxygen ( $\delta$ ), this additional part of nonstoichiometry shows a very slow kinetics of relaxation and also gives the possibility of oxygen content higher than 7 mole per formula unit:  $x > 7.0$ . According to these data, we need to distinguish two unlike components of weakly bound oxygen in nonstoichiometric cuprates: usual «quick»  $\delta$  and additional «slow»  $\gamma$ . Slow oxygen appears in cuprates doped with heterovalent substitutes such as RE at Ba sites.

In air ambient, the highest content of «slow» oxygen may be obtained after keeping a sample to equilibrium below  $T_{b1} = 740^\circ\text{C}$  and this extra oxygen content equals to RE amount:  $\gamma_{max} = y$ . This implies the following scheme of Ba substitution for RE:  $[Sm_{Ba}^{\bullet}] = [O_b^{\bullet}]$ . Above  $T_{b2} = 840^\circ\text{C}$ , "slow" oxygen is completely lost from the sample,  $\gamma_{min} = 0$  [3,4].

The aim of this paper is to study possible effect of changing «slow» oxygen content on electrophysical properties of HTSC cuprates. Magnetization of Sm-doped samples  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_x$  was measured in a vibrating sample magnetometer in scanning magnetic field and temperature.

### Preparation of nonstoichiometric samples

Cuprate samples doped with Sm according to the formula  $\text{YBa}_{2-y}\text{Sm}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $y = 0 - 0,10$  with the step 0,02) were studied. Although the batch formula suggests introduction of Sm instead Ba, ionic radii considerations ( $r(\text{Y}) = 1.02 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Sm}) = 1.079 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ba}) = 1.42 \text{ \AA}$ ), show that a change in stoichiometric ratio of large (as compared to Cu) cations at Y and Ba sites is expected:  $(\text{Y}+\text{Sm})/\text{Ba} = (1+y)/(2-y)$ .

The samples were synthesized through a standard ceramic procedure. As starting reagents  $\text{Y}_2\text{O}_3$  («ITO-LUM»),  $\text{CuO}$  («pure for analysis»),  $\text{BaCO}_3$  («highly pure 9-3»), and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  («highly pure») were used. We focused on attaining homogeneous single-phased state of synthesized samples. Weighed portions of starting reagents were ground and mixed in an agate mortar under layer of ethanol. Mixed and ground powders were pressed into pellets and fired in air at  $880\text{--}930^\circ\text{C}$  for 30–40 hours. To improve the links between the grains of reacting substances, intermediate grindings of reaction mixtures were performed after each 6-8 hours during solid-state synthesis. The pattern of X-ray diffraction in Fig. 1 (a DRON-3 diffractometer,  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation) confirms completion of synthesis, single-phase state and good crystallinity of powder sample after firing at  $920^\circ\text{C}$  for 40 h.

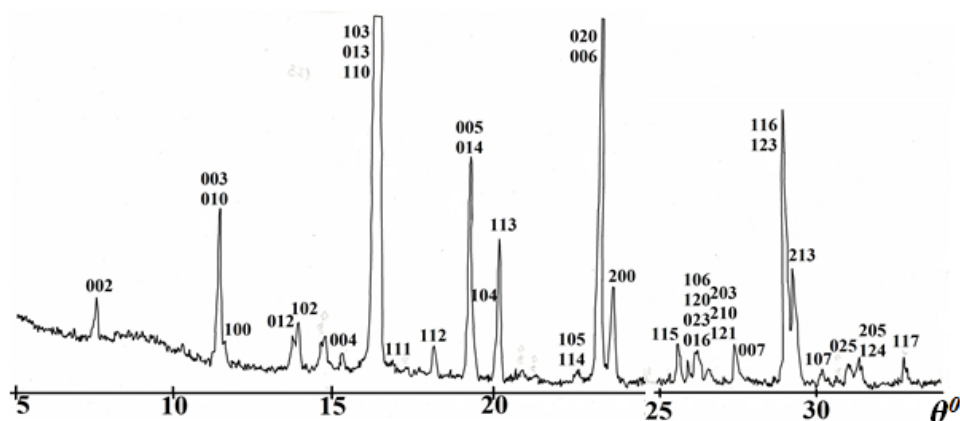


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern from single-phased  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_x$  after synthesis at  $920^\circ\text{C}$  for 40 h.

Finally, the samples of synthesized powders were formed into plates with dimensions  $15 \times 5 \times 1 \text{ mm}$  and sintered at  $930\text{--}940^\circ\text{C}$  for 2–3 hours with the following slow cooling ( $<100^\circ\text{C/h}$ ) to room temperature.

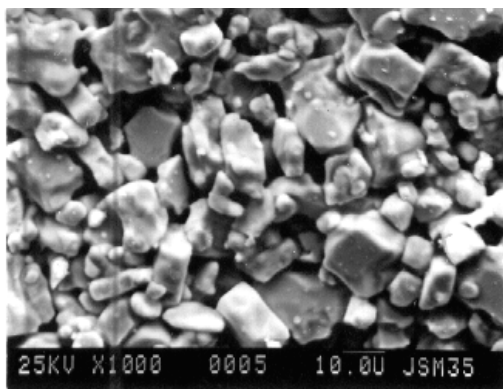
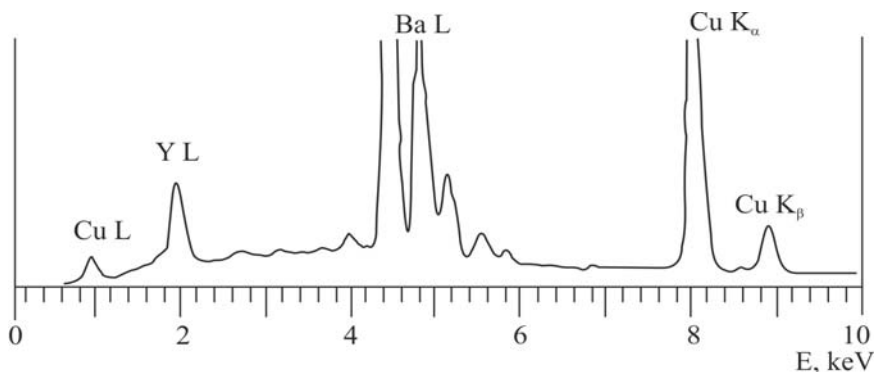


Fig. 2. SEM microphotograph of sintered sample  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_x$ . White segment =  $10 \mu\text{m}$ .

The SEM microphotograph (JSM-35C, JEOL) taken from sintered sample (Fig.2) shows well formed crystalline grains, often platelike, with quite clear surfaces. They are distributed in sizes from 5 to  $20 \mu\text{m}$ .

A series of electron probe local analyses taken from different grains of the sample (Fig.3) shows the presence of only one phase – 123 cuprate. Assessment of

the joint data of electron microscopy, X-ray diffraction and local electron probe analyses comes to unambiguous conclusion that the sample presents a single-phased homogeneous 123 cuprate without any foreign phase inclusions.



**Fig. 3.** A typical energy-dispersive spectrum of electron probe local analysis of sintered sample  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_x$

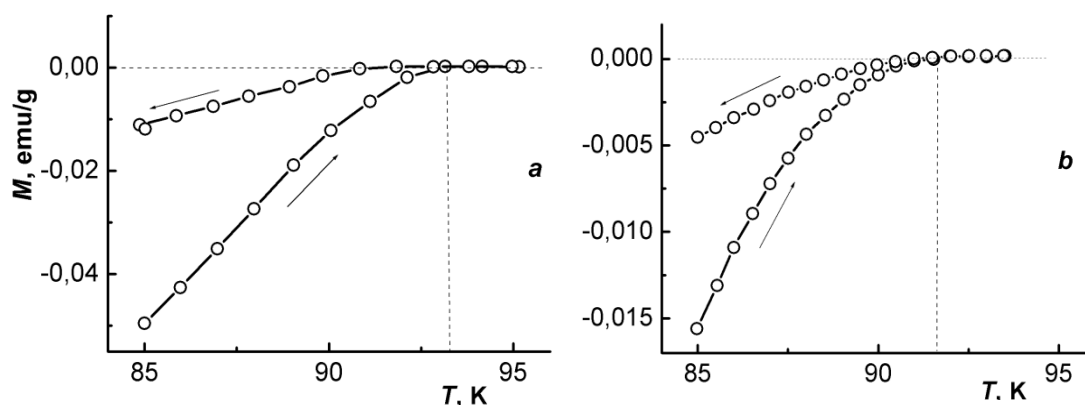
Two series of samples  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta+\gamma}$  were prepared for measurements: with maxim (I) and minimum (II) values of «slow» oxygen content:  $\gamma(\text{I}) = 0.10$  and  $\gamma(\text{II}) = 0.00$  respectively. Both types of samples were obtained from the same batch of sintered material. Samples (I) were brought to equilibrium at  $720^\circ\text{C}$  (lower than  $T_{b1}$ ) to maximize the «slow» oxygen content:  $\gamma_{\text{max}} = 0.10$ . Then they were cooled to  $400^\circ\text{C}$  and kept at this temperature for 1 h to maximize «quick» oxygen content. The final total oxygen content in the samples of this series was established at  $x(\text{I}) = 7.07$  ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$ ).

Samples (II) were brought to equilibrium at  $900^\circ\text{C}$  (above  $T_{b2}$ ) to minimize the «slow» oxygen content:  $\gamma_{\text{min}} = 0.00$  and then they were rapidly (in less than 10 min) cooled to and kept at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h. The final total oxygen content in the samples of this series was equal to  $x(\text{II}) = 6.97$  ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ).

### Results of magnetic measurements

Magnetic moments of samples were measured by a Foner's vibrating sample magnetometer (VSM). The measurements were conducted in scanning magnetic field (reversal field  $H_{\text{max}} = 8 \text{ kOe}$ ) and temperature (reversal point above  $T_c$ ) modes.

In Fig. 4 temperature dependences of magnetization  $M$  of the samples I and II in heating-cooling cycles are compared.



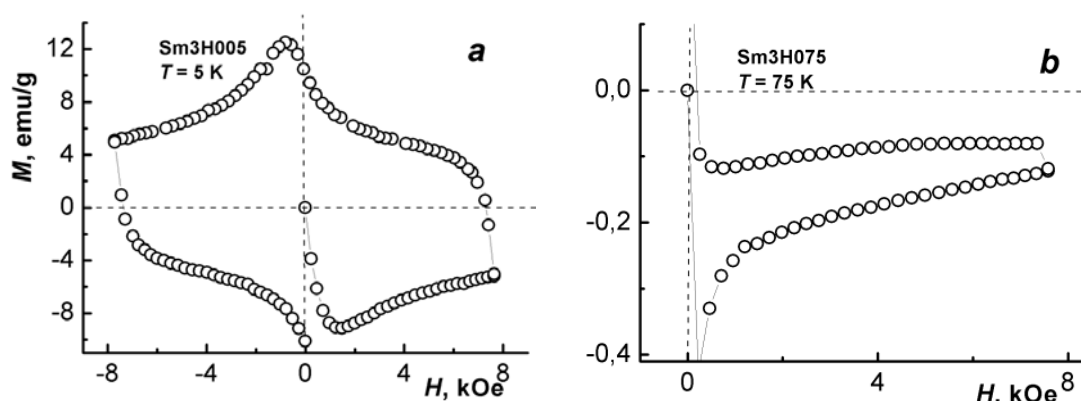
**Fig. 4.** Hysteresis of magnetization at thermocycling samples (I) – (a) and (II) – (b)

These measurements were performed in a low external field ( $H \approx 2$  Oe) and with the reversal temperature well above the critical temperature  $T_c$ . A typical time period taken for measurements in a heating-cooling cycle starting and ending at about 5 K was half an hour.

Observed hysteresis is typical for type-II superconductors. Two branches of the hysteresis curve meet at the point that corresponds to the critical temperature  $T_c$ . At  $T_c$  a negative diamagnetic moment of a superconducting sample disappears. In Fig. 4 these points are indicated with vertical dashed lines.

As obtained from the data in Fig. 4, the critical temperature of sample I ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$ ) is  $T_c(\text{I}) = 93.4$  K as compared to  $T_c(\text{II}) = 91.7$  K for sample II ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ). Thus, maximizing «slow» oxygen content ( $\gamma_{\text{max}} = 0.10$ ) may somewhat increase  $T_c$ .

Figure 5 demonstrates magnetic hysteresis loops taken from sample I ( $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$ ) at different temperatures, in this case at 5 and 75 K.



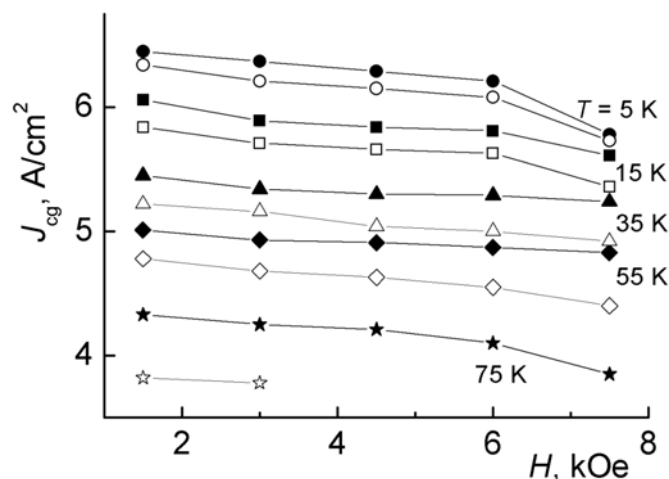
**Fig. 5.** A loop and a half-loop of magnetic hysteresis in  $\text{YBa}_{1.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Cu}_3\text{O}_{7.07}$  at 5 K (a) and 75 K (b).

It is well known that type-II superconductors exhibit magnetic hysteresis. Finite resistivity and magnetic hysteresis in these superconductors appear because the motion of flux filaments is pinned by defects such as voids, inclusions, dislocations, grain boundaries, and compositional variations. This pinning results in an irreversibility of metastable states, which manifest themselves in hysteresis. In HTSC ceramics, important factor is the sensitivity of critical current of weak links to local intergrain fields [5]. When the flux filaments depin by thermal activation, or because a current density exceeds some critical value, their motion induces an electric field [6].

The difference between the values of magnetization  $M$  (specific moment  $m$ ) on ascending ( $M_{\text{asc}}$ ) and descending ( $M_{\text{des}}$ ) branches of the hysteresis loop ( $\Delta M = M_{\text{asc}} - M_{\text{des}}$ ) at a given strength of magnetic field may serve as a measure of pinning efficiency in type-II superconductor and thus assess its practical effectiveness. The critical current density  $J_c$  may be estimated in frames of Bean model [7], which assumes that the critical current density does not depend on magnetic field ( $J_c(H) = \text{const}$ ). The value of  $J_c$  may be obtained from the following formula:

$$J_c = 15 (\Delta M/R), \text{ A/cm}^2$$

where  $\Delta M$  is the width of the magnetization hysteresis loop ( $\Delta M = M_{\text{asc}} - M_{\text{des}}$ ) in  $\text{emu/cm}^3$ ;  $R$  is the radius of the sample, cm.



**Fig.6.** Intragrain critical current densities  $J_{cg}$  in samples I (black symbols) and II (open symbols) under different fields  $H$  and temperatures  $T$ .

In strong magnetic fields this formula may be used for estimation of the value of intragrain critical current density  $J_{cg}$  (the current flowing inside the grains [5]) in ceramic samples. In this case  $R$  is the radius of a single grain.

It is interesting to compare samples I and II from this point of view. In Fig.6, the calculated values of  $J_{cg}$  (in logarithmic scale) are plotted against magnetic field  $H$  at different temperatures both for sample I and II. From this comparison, the advantage of HTSC samples fully oxidized with

respect to “slow” component of oxygen nonstoichiometry is evident (Fig.6.). Under all fields and temperatures, the critical current densities in sample I are greater approximately by factor of 2 or more than those in sample II. In sample I the density of critical current at 5 K in lower magnetic fields is  $J_{cg} \approx 3 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup>.

### Conclusion

Excess oxidation found in cuprates with cation nonstoichiometry due to heterovalent doping may be of practical interest due to somewhat higher both the critical temperature  $T_c$  and intragrain critical current density  $J_{cg}$  in ceramic specimens.

### References

1.  $Po_2 - T$  фазовая диаграмма купрата бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_{9-y}$  / В.В. Приседский, Е.М. Ройзенблат, И.А. Удодов [и др.] // Доклады АН УССР, 1988. — № 3. — С. 59–62.
2. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в  $YBa_2Cu_3O_x$  / В.В. Приседский, П.Н. Михеенко, Ю.М. Иванченко [и др.] // Физ. низких температур. — 1989. — Т. 15, № 1. — С. 8.
3. Маркова Н.В. Слабо связанный кислород в купрате бария-иттрия, нестехиометричном по катионам и легированном Sm, Nd, и Gd / Н.В. Маркова, В.В. Приседский // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип.18 (198). — С. 28–35.
4. Два типи слабо зв'язаного кисню в купраті барію-ітрію, легованому самарієм / Приседський В.В., Маркова Н.В., Удодов І.О., Волкова О.І. // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 5. — С. 396–401.
5. D'yachenko A.I. Irreversible phenomena in the absorption of electromagnetic field in HTSC plates / A.I.D'yachenko, V.V.Chabanenko // Fiz. Nizk. Temp. — 1992. — V. 18, No. 8. — P.826–837.
6. Mayergoyz L. Superconducting Hysteresis. In: G.Bertotti, L.Mayergoyz (editors) The Science of Hysteresis. Elsevier. — 2005. — P. 257–335.
7. Bean C.P. Magnetization of hard superconductors / C.P.Bean // Phys. Rev. Lett. — 1962. — V. 8. — P. 250–252.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

**В.В.Приседский, С.В.Васильев, Н.В.Маркова, И.В.Мысник, М.М.Ермолов, В.В.Чабаненко СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПО КАТИОНАМ И АНИОНАМ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КУПРАТА 123**

Ранее показано, что существует «медленная» составляющая ( $\gamma$ ) кислородной нестехиометрии сверхпроводящих купратов 123, легированных редкоземельными элементами. Цель настоящей работы – изучить возможное влияние изменения содержания «медленного» кислорода на электрофизические свойства ВТСП купратов. В магнетометре с вибрирующим образцом измеряли намагниченность легированных Sm образцов  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6+\delta+\gamma}$  при прямом и обратном сканировании магнитного поля и температуры. Для измерений приготовили из одной и той же партии синтезированного купрата две серии образцов  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6+\delta+\gamma}$ : с максимальной ( $\gamma_{max} = 0.10$ ) и минимальной ( $\gamma_{min} = 0.00$ ) величиной содержания «медленного» кислорода отвечающие соответственно формулам  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{7.07}$  и  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6.97}$ . Изучение магнитного гистерезиса в этих образцах показало, что дополнительное окисление по «медленной» составляющей кислородной нестехиометрии позволяет получить образцы ВТСП с более высокой критической температурой  $T_c$  и внутризеренной плотностью критического тока  $J_{cg}$  в керамических образцах. Максимальная величина внутризеренной плотности криттока, достигнутая на нетекстурированных керамических образцах, составила  $J_{cg} \approx 3 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** высокотемпературный сверхпроводник, купрат, нестехиометрия, магнитный гистерезис.

**В.В.Приседський, С.В.Васильєв, Н.В.Маркова, І.В.Мисник, М.М.Єрмолов, В.В.Чабаненко СУМІСНИЙ ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ ЗА КАТІОНАМИ І АНІОНАМИ НА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ КУПРАТУ 123**

Раніше показано, що існує «повільна» складова ( $\gamma$ ) кисневої нестехіометрії надпровідних купратів 123, легованих рідкоземельними елементами. Мета цієї роботи - вивчити можливий вплив зміни вмісту «повільного» кисню на електрофізичні властивості ВТНП купратів. У магнітометрі з вібруючим зразком вимірювали намагніченість легованих Sm зразків  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6+\delta+\gamma}$  при прямому і зворотньому скануванні магнітного поля і температури. Для вимірювань приготували з однієї і тієї ж партії синтезованого купрату дві серії зразків  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6+\delta+\gamma}$ : з максимальною ( $\gamma_{max} = 0.10$ ) і мінімальною ( $\gamma_{min} = 0.00$ ) величиною вмісту «повільного» кисню, що відповідає формулам  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{7.07}$  і  $YBa_{1.90}Sm_{0.10}Cu_3O_{6.97}$ . Вивчення магнітного гистерезису в цих зразках показало, що додаткове окиснення за «повільною» складовою кисневої нестехіометрії дозволяє отримати зразки ВТНП з більш високою критичною температурою  $T_c$  і внутрізеренною щільністю критичного струму  $J_{cg}$  в керамічних зразках. Максимальна величина внутрізеренної щільності критичного струму, що була досягнута на нетекстурованих керамічних зразках, становила  $J_{cg} \approx 3 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.

**Ключові слова:** высокотемпературний надпровідник, купрат, нестехіометрія, магнітний гистерезис.

**Приседский Вадим Викторович** – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua)

**Васильев Сергей Викторович** – канд.физ.-мат.наук, ст.научн.сотр. Физико-технического института им. А.А.Галкина НАНУ, Донецк, Украина

**Маркова Наталья Викторовна** – мл.н.сотр. кафедры общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [mashkina\\_natasha@mail.ru](mailto:mashkina_natasha@mail.ru)

**Мысник Ирина Васильевна** – канд.хим.наук, доцент кафедры общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [irina.mysnik@mail.ru](mailto:irina.mysnik@mail.ru)

**Ермолов Михаил Михайлович** – студент ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина

**Чабаненко Виктор Васильевич** – д-р.физ.-мат.наук, ст.научн.сотр., зав.отделом Физико-технического института им. А.А.Галкина НАНУ, Донецк, Украина

УДК 546.87'42'56

**О.Г. Зенькович**, канд.хім.наук, ст.наук.співроб.; **С.А. Неділько**, д-р.хім.наук, проф.; **В.В. Трачевський\*** канд.хім.наук, ст.наук.співроб.; **А.А. Ашуєв**, студент (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, \*Інститут металофізики НАНУ)

### ФТОРВМІСНІ ВІ-ВТНП СПОЛУКИ

*Методом твердофазного синтезу синтезовані зразки фторвмісної Ві-2212 ВТНП кераміки з використанням різних фторуючих агентів. Наявність фтору в одержаних зразках підтверджена методом ЯМР-спектроскопії*

**Ключові слова:** купрати, надпровідники, синтез, гетеровалентне заміщення, фторид-іон, властивості.

Одним із шляхів одержання матеріалів з заданими властивостями є модифікація хімічного складу відомих ВТНП. В цілому роботи щодо модифікації хімічного складу оксидних високотемпературних надпровідників поділяються на дві групи — модифікація катіонної або аніонної підґратки.

Наприкінці 1987 року японським та американськими вченими майже одночасно використовуючи у вихідній шихті Y-Ba-Cu-O замість  $Y^{3+}$  більший за радіусом  $Bi^{3+}$ , та, замістивши  $Ba^{2+}$  на  $Ca^{2+}$  та  $Sr^{2+}$  вдалося знайти нові надпровідні матеріали в системі Bi-Sr-Ca-Cu-O із  $T_c$  вище за 100 К. Пізніше [1-4] було ідентифіковано фази  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  із температурами  $T_c$  - 20, 90 та 110 К, при  $n = 1, 2$  та 3, відповідно. Сполуки на основі бісмуту —  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$  (BSCCO) мають температуру переходу в надпровідний стан до 110 К. Найбільш відомим представником цього класу є  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi-2212). Структури бісмутових фаз є членами гомологічного ряду  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ . Відмінність між моделями структур із різними  $n$  полягає лише в товщині перовскітного блоку та характері координації атомів міді. Кристалічна симетрія орторомбічна чи кубічна для Bi-2201 [5], псевдотетрагональна для Bi-2212 та Bi-2223 фаз [6]. При подальшому дослідженні виявилось, що ці сполуки мають ряд переваг над іншими ВТНП сполуками: достатньо висока температура переходу у надпровідний стан, відсутність РЗЕ, значно більша стійкість до деградація. До того ж Ві-вмісні ВТНП матеріали вже знайшли застосування.

Найбільшу увагу серед робіт по модифікації аніонної підґратки привернули повідомлення щодо одержання фторвмісних зразків на основі сполуки  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

Основним етапом відзначених досліджень є введення фтору в кристалічну ґратку оксидної матриці. Аналіз літературних даних дозволяє поділити методи фторування різних типів ВТНП на групи:

– Газофазовий метод, який зводиться до обробки попередньо синтезованого зразка потоком газоподібного фторуючого агенту при різних температурах [7]

– Метод радіаційного фторування полягає в опроміненні  $\gamma$  – квантами сполуки, поміщеної в атмосферу елементарного фтору [8].

– Твердофазний електрохімічний метод полягає в кулонометричному титруванні зразку іонами  $F^-$ , що здійснюється в комірці [9].

– В методі іонної імплантації фторування здійснюється шляхом обробки вихідного ВТНП потоком іонів  $F^-$  [10].

– Метод твердофазного синтезу одержав найбільше розповсюдження завдяки простоті виконання. В цьому методі певна частина одного з оксидів (карбонатів) металів вихідної шихти замінюється на фторид (оксофторид) відповідного металу [11–13].

Однозначно не встановлено вплив фторування на властивості Bi-2212. Так, автори [11–13] стверджують, що критична температура отриманих надпровідних зразків суттєво не змінюється, оскільки атоми фтору не входять до складу ланцюгів  $\{CuO_2\}_n$ , що відповідають за надпровідні властивості, інші [14], навпаки, вказують на значне її підвищення. Неузгодженість результатів досліджень пов'язана з суттєвою залежністю властивостей зразків від способу одержання (умови синтезу, фторуючі агенти, вихідні речовини, та ін.) та несистематичністю досліджень їх властивостей. Проте майже всі дослідження сходяться у тому, що часткове заміщення кисню на фтор суттєво підвищує такий важливий параметр, як критична густина струму [11–15].

Метою роботи був синтез фторованої кераміки на основі Bi-2212 з використанням катіонів, які займають різні кристалографічні позиції в структурі  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , а саме  $PbF_2$ ,  $EuF_3$ ,  $BiOF$ ,  $NH_4F$ ,  $CaF_2$  та  $SrF_2$ , тобто одержання зразків складів  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8-2x}F_{2x}$ ,  $Bi_{2-x}Eu_xSr_2CaCu_2O_{8-3x}F_{3x}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_x$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_{2x}$ , вивчення фазового складу та параметрів елементарної комірки отриманих зразків та визначення фтору у зразках методом ЯМР спектроскопії твердого тіла.

Зразки отримали методом двостадійного твердофазного синтезу. На першій стадії вихідні речовини — карбонати стронцію, кальцію та оксид міді — ретельно гомогенізували шляхом перетирання в агатовій ступці. Реакційну суміш прожарювали 24 години при температурі  $900^\circ C$  з метою досягнення повного розкладу карбонатів. Вміст карбонатів у суміші контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії. На другій стадії у суміш додавався оксид вісмуту та відповідний фторуючий реагент. Були синтезовані зразки зі ступенем заміщення (по катіону), відповідно,  $x = 0,05$ ;  $0,1$  та  $0,2$ . Суміш ретельно гомогенізували та прожарювали при температурі  $820^\circ C$  50 годин з проміжними перетираннями. Отримані зрізки після першого проміжного перетирання були спресовані у таблетки.

Зразки кераміки були досліджені методом рентгенофазового аналізу. На рис.1 представлені дифрактограми незаміщеної фази Bi-2212 та зразку з частковим заміщенням кисню на фтор, отриманого шляхом додавання до реакційної суміші  $SrF_2$  (ступінь заміщення  $x = 0,2$ ). Було встановлено, що всі отримані зразки фторованої кераміки однорідні та ізоструктурні надпровідній фазі Bi-2212 (пр.гр.  $P4/mmm$ ). Проте зразок незаміщеної Bi-2212, отриманий за тією самою схемою синтезу та при тому ж часі прожарювання, має у своєму складі домішки інших фаз (позначені червоним на дифрактограмі). Таким чином можна зробити припущення – додавання фторуючих агентів сприяє швидшому формуванню гомогенної фази Bi-2212.

За даними рентгенографічних досліджень розраховані параметри кристалічної ґратки одержаних зразків (табл.1). Як видно об'єм елементарної комірки зменшується для серій, отриманих заміщенням з використанням  $EuF_3$  та  $CaF_2$  чи залишається майже незмінним, як у випадку серії з  $NH_4F$ . Ці зміни



об'єму елементарних комірок добре узгоджуються з величинами іонних радіусів використаних катіонів.

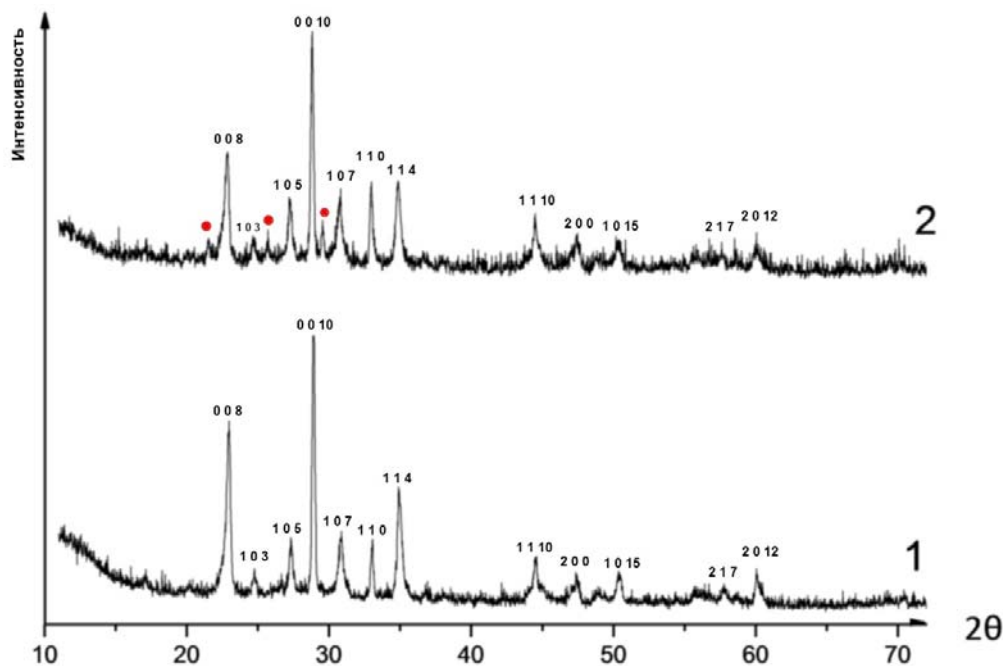


Рис.1. Дифрактограми зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{SrF}_2)$  (1) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2)

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$

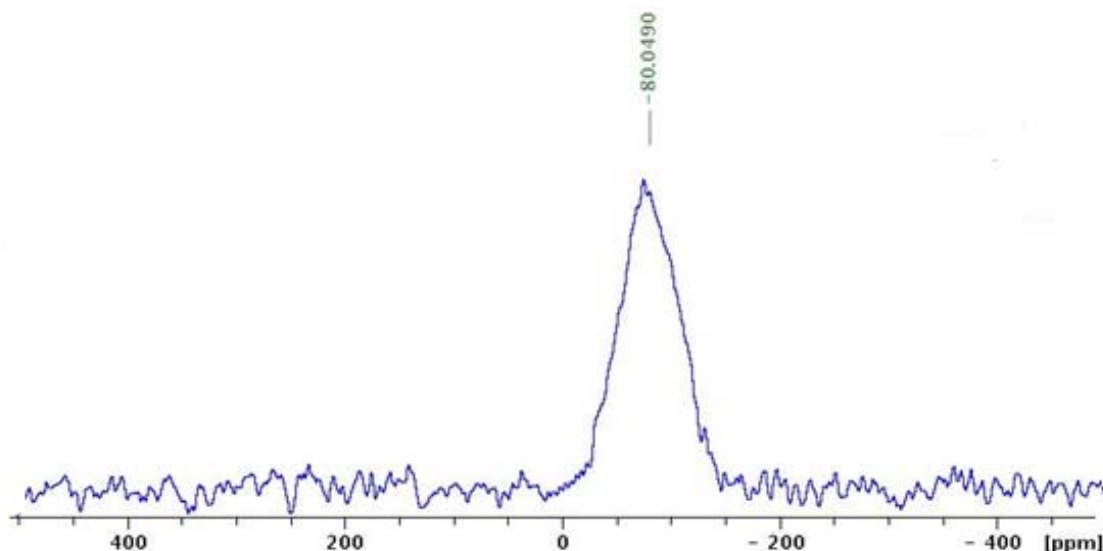
Склад	Параметри кристалічних ґраток		
	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,3835±(4)	3,082±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_{1,95}\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}$	0,3832±(4)	3,085±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}$	0,3825±(3)	3,081±(3)	0,451±1
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$	0,3819±(3)	3,081±(3)	0,450±1
$\text{Bi}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,85}\text{F}_{0,15}$	0,3825±(4)	3,075±(4)	0,450±2
$\text{Bi}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,3}$	0,3823±(7)	3,068±(6)	0,449±3
$\text{Bi}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,55}\text{F}_{0,45}$	0,3818±(4)	3,023±(3)	0,449±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,05}(\text{BiOF})$	0,3848±(7)	3,096±(7)	0,458±3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,1}(\text{BiOF})$	0,3841±(6)	3,095±(6)	0,457±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}(\text{BiOF})$	0,3839±(6)	3,088±(6)	0,455±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,05}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3829±(3)	3,086±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,1}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3829±(2)	3,083±(2)	0,452±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3826±(3)	3,080±(4)	0,451±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}(\text{CaF}_2)$	0,3838±(5)	3,086±(3)	0,455±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}(\text{CaF}_2)$	0,3823±(4)	3,078±(3)	0,450±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}(\text{CaF}_2)$	0,3809±(4)	3,069±(3)	0,445±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}(\text{SrF}_2)$	0,3857±(9)	3,108±(9)	0,462±3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}(\text{SrF}_2)$	0,3842±(6)	3,093±(6)	0,457±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}(\text{SrF}_2)$	0,3840±(7)	3,092±(7)	0,456±3

Для підтвердження заміщення атомів кисню на фтор в Bi-2212 звичайні аналітичні методи визначення фтору виявилися незручними та малоефективними у зв'язку з дуже незначною кількістю фтори-іонів у складі зразків. Тому в даній роботі був використаний метод ЯМР  $^{19}\text{F}$  (таблиця 2).

**Таблиця 2.** Параметри спектрів ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразків  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$

Склад зразків	Параметри			
	$\delta_1$ (м.ч.)	$\delta_2$ (м.ч.)	$\Delta\nu$ (кГц)	I (відн.од.)
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$	-71	-	~30	100
$\text{Bi}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,55}\text{F}_{0,45}$	-80	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}$ (BiOF)	-58	-141	~15	55   45
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}$ ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	-85	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$ ( $\text{CaF}_2$ )	-80	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$ ( $\text{SrF}_2$ )	-65	-137	~15	15   85

Факт відхилення значення  $\delta$  від 0 м.ч. вказує, що при твердофазному синтезі зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  відбувається входження фтору в структуру Bi-2212 та, відповідно, заміщення їм кисню. Ширина ліній в спектрах зразків, одержаних у системах з  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  та  $\text{CaF}_2$  як фторуючих агентів (рис.2) може вказувати на суперпозицію як мінімум двох сигналів, що не розділилися внаслідок впливу локального магнітного поля парамагнітних мідь(II)-вмісних фрагментів. У випадку систем, що містять BiOF та  $\text{SrF}_2$ , спостерігається дещо інший характер спектрів - чітко розділені сигнали з різними хімічними зсувами, які відповідають атомам фтору у різному хімічному оточенні.



**Рис.2.** Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразку  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\text{CaF}_2$ )

Співвідношення інтегральних інтенсивностей (рис. 3) сигналів дає підставу очікувати, що у випадку використання фториду стронцію, де зв'язок Sr-F більш іонний, ніж у випадку інших фторуючих агентів, фторид-іон входить до складу мідьвмісних фрагментів структури. Факт зміщення сигналів в спектрах досліджуваних зразків в область сильного поля свідчить про зростання екранування ядер  $^{19}\text{F}$ , що супроводжується входженням фторид-іонів до складу протяжних фрагментів у структурах як можливих містків між атомами міді та підвищення симетрії їх найближчого оточення.

Хімічний зсув при 140 м.ч. відповідає атомам фтору, що зв'язані з атомами міді. Таким чином, атоми фтору все ж таки входять в ланцюги  $\text{CuO}_2$ , а це заміщення може суттєво впливати на електрофізичні параметри вісмутвмісної кераміки.

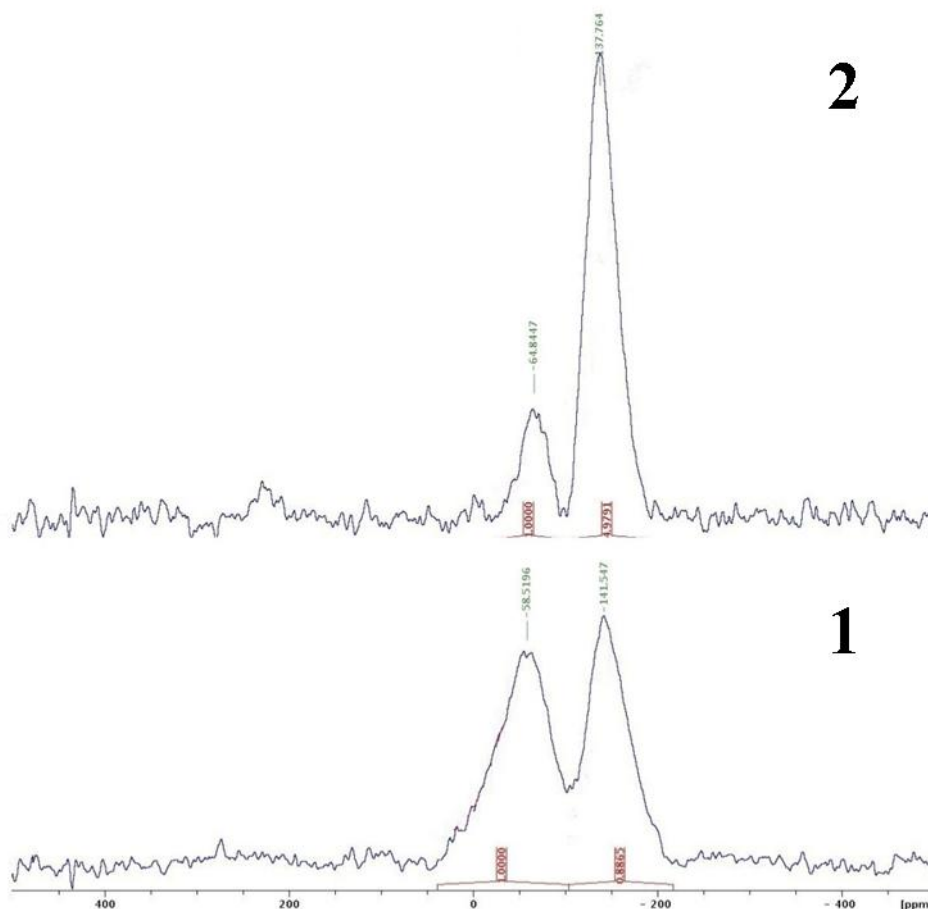
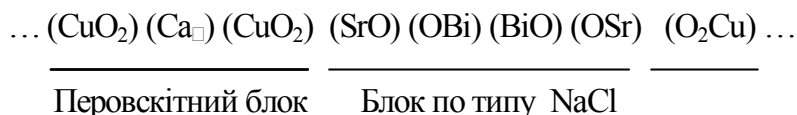


Рис.3. Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразків  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{BiOF})$  (1) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{SrF}_2)$  (2)

Структуру  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (для ідеального складу), що є найбільш відомим представником цього класу сполук, у термінах катіонно-аніонних кладок можна описати такою послідовністю шарів (в напрямку  $c/2$ ):



Тобто шари  $\text{SrO}$  межують з шарами  $\text{BiO}$  та  $\text{CuO}_2$ . Таким чином використання  $\text{SrF}_2$  при фторуванні  $\text{Bi-2212}$  спричинює найбільший ступінь заміщення кисню в ланцюгах  $\{\text{CuO}_2\}_n$ .

### Список використаної літератури

1. Crystal growth and characterization of superconducting phase in the Bi-Sr-Cu-O system / Strobel P., Kellehen K., Holtzberg F. [et al.] // *Physica C*. — 1988. — V. 156. — P. 434–440.
2. Growth of crystals and effects of oxygen annealing in the Bi-Ca-Sr-Cu-O and Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor systems / Ginley D.S., Morosin B., Baughman R.J. [et al.] // *J. Crystal Growth*. — 1988. — V. 91. — P. 456–462.
3. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system / Michel C., Hervieu M., Borel M.M. [et al.] // *Z. Phys. B.: Condensed Matter*. — 1987. — V. 68, № 4. — P. 421–423.

4. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  with  $n = 1, 2$  and  $3$  / Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barboux P. [et al.] // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 2, № 13. — P. 8885–8895.
5. New class of high  $T_c$  structures: intergrowth of multiple copper oxide perovskite-like layers with double sheets of  $\text{BiO}$  / Torrance J.B., Tokura Y., La Placa S.L. [et al.] // Solid State Commun. — 1988. — V. 66, №7. — P. 700–706.
6. Single crystal X-ray structure analysis of  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$  and  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$  superconductors / Imai K., Nakai I., Kavashima T. [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 1988. — V. 27, № 9. — P. L1661–L1664.
7. Kim J.S. Fluorine substitution into  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  / Kim J.S., Swinnea J.S., Mathiram A., Stcinfink H. // Solid State Comm. — 1988. — V. 66, № 3. — P. 287–290.
8. Гусаковская И.Г. Повышение критических температур сверхпроводящих керамик  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+d}$  при флюорировании / И.Г. Гусаковская, Л.О. Атовмян, А.П. Харитонов // СФХТ. — 1989. — Т. 3, № 6. — С. 93–94.
9. MacManus J. Fluorination of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by a solid state electrochemical method / MacManus J., Fray D., Evetts J. // Physica C. — 1991. — V. 184, № 1-3. — P. 172–174.
10. Zero resistance at 148,5 K in fluorine implanted Y-Ba-Cu-O compound / Xian-Ren M., Yan-Ru R., Ming-Zhu L. [et al.] // Solid State Comm. — 1987. — V. 64, № 3. — P. 325–326.
11. Amira A. AC susceptibility study of fluorine-doped Bi-2212 ceramics / Amira A., Molinier P., Mosbah M.F., Leblanc A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2005. — V. 292. — P. 186–191.
12. Jakes Vit. Anionic substitutions in Bi-2223 superconductor / Jakes Vit., Sykorova D., Smrckova O. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2007. — V. 68. — P. 1014–1016.
13. Amira A. Effect of fluorine doping on phase formation and properties of Bi(Pb)-2223 ceramics / Amira A., SaoudelA., Boudjadja Y. // Physica C. — 2011. — V. 471. — P. 1621–1626.
14. New Bi-based high- $T$  superconducting phases obtained by low-temperature fluorination / Bellingeri E., Grasso G., Gladyshevskii R.E. [et al.] // Physica C. — 2000. — V. 329. — P. 267–278.
15. Greenberg J.H. Sol-gel preparation and substitution of BiSCCO high- $T_c$  superconductors / Greenberg J.H., Ben-Dor L., Selsng H. // Journal of Thermal Analysis. — 1997. — V. 50. — P. 105–115.

Надійшла до редколегії 10.09.2012.

#### **Е.Г. Зенькович, С.А. Недилько, В.В. Трачевский, А.А. Ашув ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ВІ-ВТСП СОЕДИНЕНИЯ**

Методом твердофазного синтеза синтезированы образцы фторсодержащей Bi-2212 ВТСП керамики с использованием различных фторирующих агентов. наличие фтора в полученных образцах подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** купраты, сверхпроводники, синтез, гетеровалентное замещение, фторид-ион, свойства

#### **E.G. Zenkovich, S.A. Nedilko, V.V. Trachevsky, A.A. Ashuyev FLUORIDE Bi-HTSC COMPOUNDS**

The aim of the work was the synthesis of fluorinated ceramics based on Bi-2212 with cations that occupy different crystallographic positions in the structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , namely  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{BiOF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$ , ie obtaining samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}\text{F}_{2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ , studying the phase composition and unit cell parameters of the samples and determination of fluorine in the samples by the method of NMR spectroscopy of solids.

All the samples of ceramics were studied by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray studies of crystal lattice parameters of the samples were calculated.

Conventional analytical methods of determination of fluoride were uncomfortable and ineffective to confirm the replacement of oxygen atoms by fluorine in Bi-2212 due to small amount of fluoride ions in the samples. Therefore the NMR 19F method was used in this work.

The existence of chemical shift ( $\delta$ ) from 0 ppm shows that the solid-phase synthesis of samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  leads to entering of fluorine atoms to the structure of Bi-2212 with the replacing of oxygen atoms by fluorine taking place. Width of lines in the spectra of samples obtained with  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{CaF}_2$  used as fluorinating agents may indicate a superposition of at least two signals which are not separated due to the influence of the local magnetic field of paramagnetic copper (II)-containing fragments. In the case of systems containing  $\text{BiOF}$  and  $\text{SrF}_2$  we obtained the other picture of character

*spectra - clearly separated signals with different chemical shifts, corresponding to fluorine atoms in different chemical environments.*

*Value of integrated intensities signal gives a reason to expect that in case of strontium fluoride, in which the Sr-F bond is more ionic than in case of other fluorinating agents, fluoride ion is a part of copper based structure fragments. The fact of chemical shift to the strong field in the spectra of samples indicates the increasing shielding of the  $^{19}\text{F}$  nuclei, accompanied by the occurrence of fluoride ions in the extended fragments in the structure as possible bridges between copper atoms and increase symmetry close to them.*

*Chemical shift at 140 ppm corresponds to fluorine atoms that are associated with atoms of copper. This fact shows that, the fluorine atoms are situated in chains  $\text{CuO}_2$ , and the substitution may significantly affect the electrophysical parameters of the Bi-containing ceramics.*

**Key words:** cuprates, superconductors, synthesis, heterovalent substitution, fluoride ion, the properties.

**Зенькович Елена Георгиевна** – к.х.н., ст. науч. сотр., Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина, e-mail: [lenzen@ukr.net](mailto:lenzen@ukr.net).

**Недилько Сергей Андреевич** – д-р хим. наук, профессор, Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина.

**Трачевский Владимир Васильевич** – к.х.н., ст. науч. сотр., Институт металлофизики НАН Украины, г. Киев, Украина.

**Ашуев Антон Андреевич** – студент, Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина.

UDC 539.192

**E. S. Fomina**, Cand. Sci (Chem.) (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University»)

### ON THE CALCULATION OF THE TILT ANGLE OF SUBSTITUTED ALKANES WITH RESPECT TO THE AIR/WATER INTERFACE IN FRAMEWORK OF PM3 APPROXIMATION

*In the framework of quantum chemical semiempiric PM3 method the procedure for estimation of the geometric parameters of 2D unit cells of substituted alkane monolayers at the air/water interface is proposed. Its application is illustrated on the examples of four surfactant classes with different size of their hydrophilic parts. It was shown that inclination of surfactant molecules with respect to the interface is determined by orientation and volume of the hydrophilic parts of molecules and  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions realized between their hydrophobic chains.*

**Key words:** surfactant, tilt angle, unit cell,  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions, Gibbs' energy of clusterization, hydrophilic part of molecule, molecular orientation, interface.

#### Introduction

Development of the modern instrumental research methods enables investigation the structure of Langmuir monolayers. Structural peculiarities of surfactant monolayers are determined mainly by conformational flexibility, length, structure of alkyl chain of the surfactant molecule and type and location of the functional groups in the molecule as well [1]. Commonly surfactant molecules orientate almost up-right with respect to the interface. In our previous papers [2-10] in was shown on the examples of alcohols, thioalcohols, amines, nitriles, and carboxylic acids that thermodynamic parameters of clusterization for these monolayers with tilt

angle of molecular chains equal to  $\sim 9\text{-}10^\circ$  with respect to the normal to the air/water interface well agree with experimental data [11-15].

However, it should be noted that other molecular orientations with respect to the interface, besides up-right, are possible. Thus, GIXD analysis reveals that  $\alpha$ -amino acid molecules orientate with the tilt angle of  $36^\circ$  with respect to the normal to the air/water interface [16]. Authors [17], who investigated  $\alpha$ -amino acid derivatives, revealed that these surfactants could locate with the different tilt angles in the range of  $18^\circ\text{-}40^\circ$  up to  $49^\circ$  for N-acylsubstituted  $\alpha$ -amino acids [18].

Mentioned facts stipulate the necessity to summarize used previously [2-10, 19, 20] stages for determining the orientation of the surfactant molecules with respect to the interface into the orderly built procedure. This is the aim of the present work. This procedure enables one to estimate the geometric parameters of 2D unit cells of surfactant monolayers at the air/water interface and tilt angle of molecular chains with respect to the interface in particular. The application of this procedure is illustrated on the example of several surfactant classes with different types of functional groups of different volume of their 'heads'.

### Description of exploited procedure and calculation method

Estimation of the geometric parameters of the 2D unit cells of substituted alkanes is based on the calculation of thermodynamic parameters of clusterization for small surfactant aggregates (dimers and tetramers). It is carried out according to the next procedure:

1. The conformational analysis that include the plotting of the potential energy surface of monomer molecule depending on the values of the dihedral angles between the functional groups of hydrophilic 'head' of molecule and hydrophobic chain; calculation of the thermodynamic parameters of formation of found conformers;

2. Constructing of two types of dimers with the 'a'  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions type on the base of found conformers. These dimers are the base units of the 2D cluster in  $p$  and  $q$  directions at the interface;

3. Determination of the tilt angles  $\delta$  and  $\varphi$  of the molecular chains of the surfactant with respect to the normal to the  $p$  and  $q$  directions respectively. Applying the parallel shift to one molecule with respect to the other one in the dimers, the dependence of the Gibbs' energy of dimerization on the  $\delta$  and  $\varphi$  angles should be tabulated. Then, the values of  $\delta$  and  $\varphi$  angles that respond to the minimum of the Gibbs' energy of dimerization of corresponding dimers should be used in the further calculations;

4. Calculation of the general tilt angle  $t$  of the molecular chains of the surfactant with respect to the normal to the interface;

5. Constructing of the 2D unit cell (tetramers or larger clusters) on the base of the dimer structures in order to estimate necessary geometric parameters.

Calculations of structural and energetical parameters of aggregates for substituted alkanes at the air/water interface were carried out using quantum chemical software package MOPAC 2000 in the framework of the semiempirical PM3 approximation [21]. This method is parameterized with respect to the heats of formation [22, 23]. It should be noted that despite some restrictions of this method (overestimation of  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interaction force between hydrophobic chains of amphiphilic molecules) [24], only the PM3 method describes sufficiently the experimental data concerning the monolayer formation of different classes of surfactants, as shown in our previous works [2-10, 19, 20].

### Results and discussion

Application of described procedure is illustrated on the example of aliphatic alcohols. Conformational analysis of the surfactant monomers was carried out previously [2]. Here we regard the surfactant aggregates built on the base of the most energetically preferred monomer structures found [2, 19, 20, 25]. Note that the quantum chemical calculation yields the tilt angles of the molecule with respect to the axes  $p$  and  $q$  of the unit cell, rather than the tilt angle of the molecules with respect to the interface. Figure 1 illustrates schematically the orientation of the alcohol molecule axis (CO) with respect to the interface plane ( $pOq$ ). Here the  $CO_3$  segment is perpendicular to the interface  $pOq$ , and the  $CO_1$  and  $CO_2$  segments are perpendicular to the axes  $p$  and  $q$ , respectively. In Figure 1,  $t$  denotes the tilt angle of the molecule with respect to the normal to the interface,  $\delta$  and  $\varphi$  are the tilt angles of the molecule with respect to the normal within the  $O_1OC$  plane and the  $O_2OC$  plane, respectively.

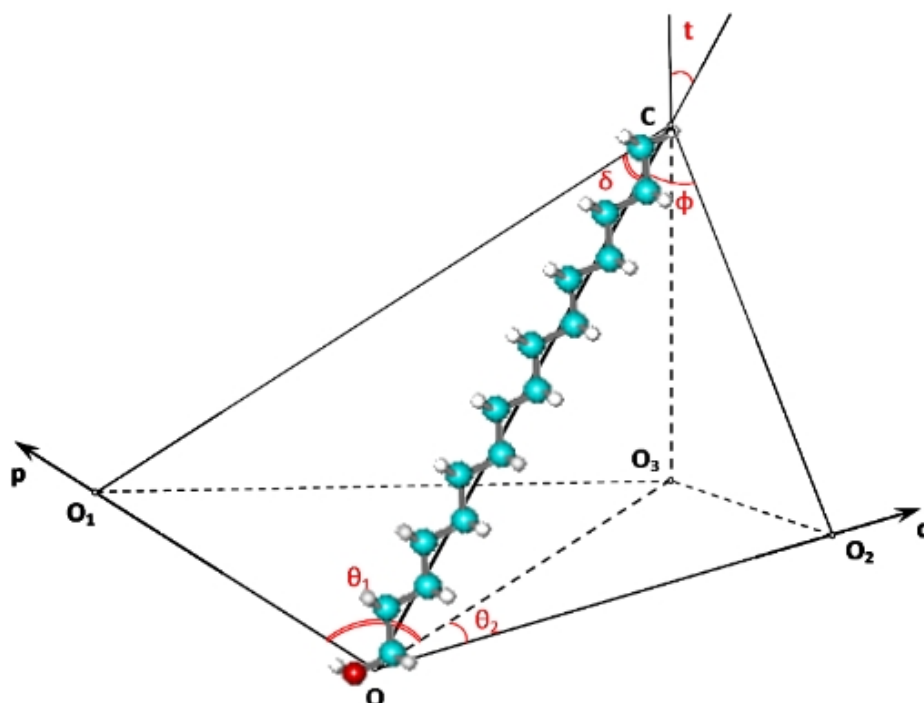


Fig. 1. Orientation of alcohol molecule with respect to the air/water interface

It follows from the theorem of the three perpendiculars that  $O_3O_2O$  and  $O_3O_1O$  are the right angles. Then, according to the right-angle triangles  $O_3CO$ ,  $O_3CO_1$ ,  $O_3CO_2$ ,  $O_1CO$ ,  $O_2CO$ ,  $O_1OO_3$  and  $O_2OO_3$  (here the first listed vertex of the triangle corresponds to the right angle) it is straightforward to show that:

$$\frac{\sin \varphi}{\cos \theta_2} = \sin t, \quad \frac{\sin \delta}{\cos \theta_1} = \sin t, \quad \theta_1 + \theta_2 = \theta. \quad (1)$$

The solution of the set (1) with respect to  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  and  $t$  is:

$$\theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad \theta_2 = \theta - \theta_1, \quad t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right). \quad (2)$$

To determine the tilt angles of surfactant molecules with respect to the  $p$  and  $q$  directions of the cluster unit cell the 'parallel' and 'serial' types of dimers with the 'a'

CH $\cdots$ HC interaction type (marked in Fig. 2 with thin arrows) have been constructed of two monomers. Applying the parallel shift of one molecule with respect to another in both of p and q directions, the dependencies of the dimerization Gibbs energy on the  $\delta$  and  $\varphi$  angles were tabulated respectively. The minima of the dimerization Gibbs energy for these associates correspond to optimum  $\delta$  and  $\varphi$  values.

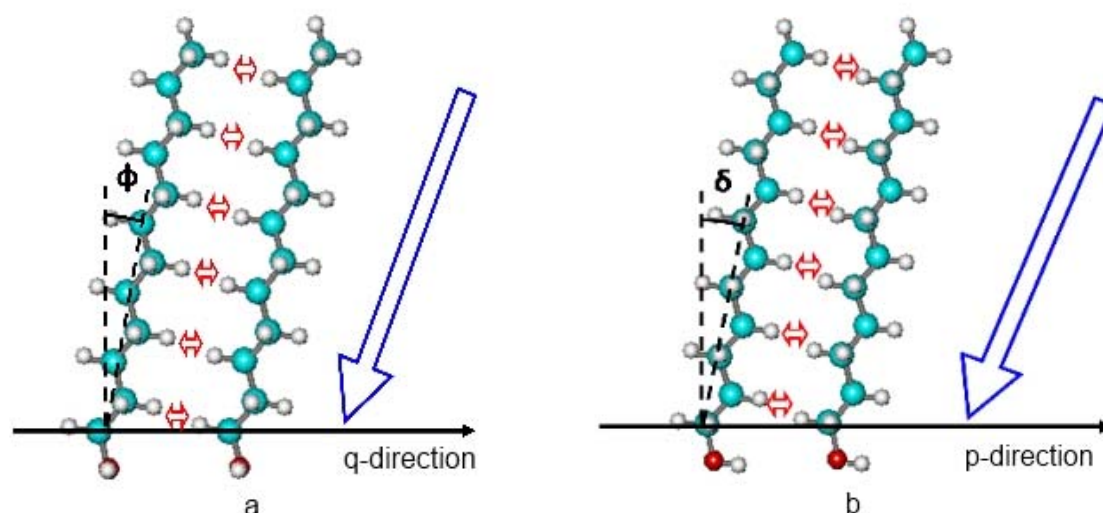
Dependencies of the Gibbs' energy of alcohol dimerization for the structures of 'parallel' and 'serial' dimers on the values of the tilt angles of the molecules with respect to the normals to p- and q-directions of the monolayer spread are listed in Table 1. These data shows that minimal value of the Gibbs' energy of alcohol dimerization correspond to the dimer structures with the next values of  $\varphi$  angle: 9.8°, 10.2° and 20.6°. Additional optimization of these dimers reveals the only existence of one stable structure with  $\varphi=9.8^\circ$ . Other 'parallel' dimers with  $\varphi$  equal to 36.3° and 52.6° corresponds to the dimers which have less by one and two CH $\cdots$ HC interaction than in dimer of dodecanol shown in Fig. 2, a respectively. The loss of this CH $\cdots$ HC interaction causes increase of dimerization Gibbs' energy and a lower preference of such structures in comparison with those having the maximal number of CH $\cdots$ HC interaction.

**Table 1.** Dependence of the dimerization Gibbs' energy of substituted alkanes built on the basis of monomers with 12 carbon atoms in their chain on the  $\delta$  and  $\varphi$  values

Molecular tilt angle, $\varphi$ , °	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ , J/(mol·K)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol	Molecular tilt angle, $\delta$ , °	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ , J/(mol·K)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol
Alcohols							
52,6	-43,82	-164,22	5,11	52,6	-42,84	-163,75	5,96
36,3	-54,67	-192,76	2,77	38,9	-52,55	-185,70	2,79
20,6	-62,66	-198,18	-3,60	36,3	-52,54	-182,99	1,99
10,2	-61,26	-202,08	-1,04	20,6	-60,06	-191,67	-2,94
9,8	-62,97	-204,38	-2,06	10,4	-60,09	-193,01	-2,57
$\alpha$ -Hydroxy acids							
53.7	-41.59	-221.81	24.51	54.3	-43.48	-201.21	16.49
51.1	-43.09	-231.26	25.83	51.1	-50.93	-253.50	24.61
40.9	-50.99	-226.12	16.40	36.6	-53.87	-224.40	13.00
35.7	-54.58	-265.73	24.61	34.0	-61.76	-284.91	23.14
22.0	-57.61	-245.97	15.69	21.0	-60.84	-235.28	9.27
11.5	-51.41	-242.15	20.75	10.2	-60.66	-233.64	8.96
9.8	-58.62	-260.34	18.96	9.8	-55.97	-238.86	15.21
N-acylalanine							
55,3	-49,93	-213,29	13,63	62,7	-33,20	-186,06	22,25
52,7	-51,70	-223,55	14,92	51,6	-49,97	-238,17	21,01
50,8	-53,36	-280,19	30,14	35,5	-63,55	-269,94	16,89
50,0	-65,95	-290,15	20,52	21,3	-63,45	-295,36	24,56
42,8	-66,54	-261,32	11,33	10,6	-71,17	-296,32	17,13

For alcohol dimers with 'serial' orientation of the 'heads' minimal values of the dimerization Gibbs' energy correspond to the values of  $\delta$  angle equal to 10.4° and 20.6°. After additional optimization of these structures one minimum was observed. It corresponds to the structure with  $\delta=10.4^\circ$ . Other dimer structures listed in the Table 1 with  $\delta=38.9^\circ$  and 52.6°, as in the case of the 'parallel' dimers described above, have less by one and two CH $\cdots$ HC interaction than the 'serial' dimer of dodecanol with  $\delta=10.4^\circ$  correspondingly (see Fig. 2, b).





**Fig. 2.** Determination of the molecular tilt angle with respect to the normal to the monolayer directions

Using described dimers tetramer was built. On the basis of its optimized structure it is possible to get the value of the  $\theta$  angle realized between  $p$  and  $q$  directions of the monolayer unit cell and its dimensions. Then according to the eqs.(2) one can easily obtain the value of the general tilt angle  $t$  of the surfactants with respect to the normal to the interface.

Described procedure was applied also to  $\alpha$ -hydroxy acids, homo- and heterochiral  $\alpha$ -amino acids and  $N$ -acylsubstituted alanine. Obtained geometrical parameters for mentioned surfactants of the unit cells are listed in Table 2. Here  $a$  and  $b$  are the dimensions of corresponding tetramers as the unit cells,  $\theta$  is the angle between them and  $t$  is tilt angle of molecular chain with respect to the normal to the air/water interface.

**Table 2.** Geometric parameters of the 2D unit cells of substituted alkanes

Surfactant	Unit cell parameters							
	a, Å		b, Å		$\theta$ , °		t, °	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Alcohol [15]	4.49	5.0	4.29	7.5	94	-	14	9
$\alpha$ -Hydroxy acids [26] homochiral	4.77	4.79*	4.23	4.89*	89	123*	21	21.5*
$\alpha$ -Amino acids [16] homochiral heterochiral	4.71	4.91	5.67	5.25	103	112	31	36
	4.62	4.80	10.70	9.67	90	90	35	36
$N$ -acylalanine [18]	4.53	4.91	6.06	5.64	100	105	54	46

\* the GIXD results correspond to the monolayers of 11-hydroxyoctadecanoic acid

From the data listed in the Table 2 one can see the more voluminous 'head' surfactant has the less tilt angle with respect to the interface corresponds to the molecules in regarded monolayer. This statement correlate well with available experimental data listed in the Table 3. These data reveal that nearly up-right orientation with respect to air/water interface is typical for alcohols and carboxylic acids. While surfactants possessing more voluminous hydrophilic part orientate with larger values of tilt angles. Authors [27], who investigated the structure of chiral surfactants, claimed that the value of the tilt angle of molecules in the monolayer depended mainly on the size of functional groups located near the chiral center. It could vary in the range from  $15^\circ$  to  $45^\circ$ . Some authors [28, 29] consider that inclined

position with respect to the interface is typical of such surfactants which have bigger cross-sectional area of the hydrophilic part than the cross-sectional area of their hydrophobic chain. From our point of view location of surfactant molecules with respect to the interface is determined by orientation and volume of hydrophilic parts of molecules and  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions realized between their hydrophobic chains [30].

**Table 3.** Geometric parameters of the unit cells of surfactant monolayers at the air/water interface

System	T, °C	a, Å	b, Å	$\theta$ , °	t, °
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ (n=23, 30, 31) [15]	5	5,0	7,5	90	9
$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n=9, 10) [15]	5	5,7	7,5	90	29
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}_2$ (n=18) [31]	5-12	4,5	8,5	90	18
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (n=20) [32]	5	5,0	7,5	90	15
S- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHNH}_2\text{COOH}$ (n=16) [16]	5	4,9	5,25	112	36
RS- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHNH}_2\text{COOH}$ (n=16) [16]	5	4,8	9,67	90	37
N-hexadecylalanine (R) [18]	20	4,9	5,7	105	46
N-hexadecylalanine (RS) [18]	20	4,9	5,6	105	45
N-hexadecylserine methyl ether (S) [18]	20	4,9	5,9	105	46
N-hexadecylserine methyl ether (RS) [18]	18	4,9	5,9	105	47
N-hexadecylasparagine acid (S) [18]	20	5,0	5,2	116	31
N-hexadecylasparagine acid (RS) [18]	20	5,0	5,2	116	30

### Conclusion

In the present work the procedure for estimation of the geometric parameters of the 2D unit cells of surfactant monolayers at the air/water interface is summarized and described. It includes formation of the small clusters (dimers and tetramers) on the basis of the most energetically preferred monomer conformation of regarded surfactant. Construction of dimers allows obtaining the tilt angles  $\delta$  and  $\varphi$  of the molecular chains of the surfactant with respect to the normals to the directions of the monolayer propagation using dimerization Gibbs' energy as a criterion. While construction of the tetramers enables one to get the value of the angle  $\theta$  between the directions monolayer spread and the unit cell dimensions. Using mentioned parameters it is possible to obtain the general tilt angle of the surfactant chains with respect to the normal to the interface.

Implementation of described procedure shows, that the structural parameters of the unit cell of the 2D clusters of different surfactant classes are determined by the 'a' type of the  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions [2], whereas the tilt angle of the molecules in monolayer with respect to the interface depends on the volume and the structure of the functional groups involved in the hydrophilic part of the molecule. The more voluminous 'head' part is the larger inclination of the molecular chains with respect to the normal to the interface is.

### Acknowledgement

The author expresses her gratitude to Prof. Yuri B. Vysotsky for his insightful comments.

## References

1. Design and characterization of crystalline thin film architectures at the air-liquid interface: simplicity to complexity / Kuzmenko, I., Rapaport, H., Als-Nielsen, J. [et al.] // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1659–1696.
2. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B. // *Phys. Chem. B.* — 2002. — V. 106. — P. 121–131.
3. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 15342–15349.
4. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the 2D Cluster Formation of odd *n*-alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
5. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B. [et al.] // *Colloids and Surfaces A.* — 2002. — V. 209. — P. 1–14.
6. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of two-dimensional cluster formation at the water/air interface. A quantum chemical approach / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* — 2002. — V. 121. — P. 72–75.
7. Quantum Chemical Semiempirical Approach to the Structural and Thermodynamic Characteristics of Fluoroalkanols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Boldyreva, F. L. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 454–462.
8. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
9. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B. [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.
10. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Shved, A. A., Belyaeva, E. A. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — P. 13235–13248.
11. Nakahara, H. Control of chromophore aggregation in mono- and multilayers of long-chain merocyanine dyes / Nakahara, H., Möbius, D. // *J. Coll. Int. Sci.* — 1986. — V. 114. — P. 363–377.
12. Vogel, V. Local surface potentials and electric dipole moments of lipid monolayers: Contributions of the water/lipid and the lipid/air / Vogel, V., Möbius, D. // *J. Coll. Int. Sci.* — 1988. — V. 126. — P. 408–420.
13. Boyd, E. J. Energy Relations in Monolayer Formation: The Spreading of Long-Chain Fatty Acids on Aqueous Surfaces / Boyd, E. J. // *J. Phys. Chem.* — 1958. — V. 62. — P. 536–541.
14. Broniatowski, M. Long-chain alkyl thiols in Langmuir monolayers / Broniatowski, M. // *J. Colloid Interface Sci.* — 2009. — V. 337. — P. 183–190.
15. Two-dimensional structures of crystalline self-aggregates of amphiphilic alcohols at the air-water interface as studied by grazing incidence synchrotron X-ray diffraction and lattice energy / Wang, J.-L., Leveiller, F., Jacquemain, D. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 1994. — V. 116. — P. 1192–1204.
16. Separation of enantiomers and racemate formation in two-dimensional crystals at the water surface from racemic  $\alpha$ -amino acid amphiphiles: design and structure / Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W. [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 1997. — V. 119. — P. 933–942.
17. Structure and reactivity in Langmuir films of amphiphilic alkyl esters of  $\alpha$ -amino acids at the air/water interface / Eliash, R., Weissbuch, I., Weygund, M. J. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — V. 108. — P. 7228–7240.
18. Nandi, N. Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers / Nandi, N., Vollhardt, D. // *Chem. Rev.* — 2003. — V. 103. — P. 4033–4075.
19. Quantum-chemical analysis of thermodynamics of two-dimensional cluster formation of  $\alpha$ -amino acids at the air/water interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.
20. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic  $\alpha$ -Amino Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A. [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115. — P. 2264–228.
21. Stewart J. J. MOPAC 2000.00 Manual. — Tokyo: Fujitsu Limited, 1999. — 555 p.
22. Solov'ev M. E. Computer Chemistry / Solov'ev M. E., Solov'ev M. M. — Moscow: SOLON-Press, 2005. — 536 p. (in Russian).

23. Stone A.J. The Theory of Intermolecular Force / Stone A.J. — Oxford: Clarendon Press, 1996. — 264 p.
24. Csonka G.I. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function / Csonka G.I., Angyan J.C., Csonka G.I. // J. Mol. Struct. (Theochem.). — 1997. — V. 393. — P. 31–38.
25. Fomina E. S. Quantum chemical analysis of thermodynamic parameters of  $\alpha$ -hydroxy acid dimerization at the air/water interface / Fomina E. S. // Chemistry, physics and technology of surface. — 2012. — Vol. 3, N 4. — P. 405–418.
26. Vollhardt, D. Characteristic features of hydroxysteraric acid monolayers at the air/water interface / Vollhardt, D., Siegel, S., Cadenhead, D. A. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 17448–17456.
27. Nandi, N. Molecular origin of the intrinsic bending force for helical morphology observed in chiral amphiphilic assemblies: concentration and size / Nandi, N., Bachi, B. // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 11208–11216.
28. Preservation of surfactant formulation / [Edited by F. F. Morpeth]. — N.-Y.: Blackie Academic&Professional, 1995. — 367 p.
29. G. Förster Chain packing modes in crystalline surfactant and lipid bilayer / G. Förster, A. Meister, A. Blume // Curr. Op. Coll. Int. Sci. — 2001. — V. 6. — P. 294–302.
30. Detection of chiral disorder in Langmuir monolayers undergoing spontaneous chiral segregation / Kuzmenko, I., Kjaer, K., Als-Nielsen, J. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — V. 121. — P. 2657–2661.
31. Effect of cosolvent on the lateral order of spontaneously formed amphiphilic amide two-dimensional crystallites at the air-solution interface / Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 11110.
32. Kaganer, V. M. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers / Kaganer, V. M., Mohwald, H., Dutta, P. // Rev. Modern Phys. — 1999. — V. 71. — P. 779–819.

Надійшла до редколегії 21.01.2013.

**Е.С. Фомина К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛА НАКЛОНА ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ ОТНОСИТЕЛЬНО МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ В ПРИБЛИЖЕНИИ МЕТОДА РМЗ**

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ предложена процедура оценки геометрических параметров 2D элементарных ячеек монослоев ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Применение данной процедуры проиллюстрировано на примере четырех классов дифильных соединений с различным размером гидрофильных частей. Показано, что наклон молекул ПАВ относительно межфазной поверхности определяется ориентацией и объемом их гидрофильных частей, а также  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями, реализующимися между их гидрофобными цепями.

**Ключевые слова:** ПАВ, угол наклона, элементарная ячейка,  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия, энергия Гиббса кластеризации, гидрофильная часть молекулы, ориентирование молекулы, межфазная поверхность.

**О.С. Фоміна ЩОДО ПИТАННЯ ПРО ВИЗНАЧЕННЯ КУТА НАХИЛУ ЗАМІЩЕНИХ АЛКАНІВ ВІДНОСНО МІЖФАЗНОЇ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ У НАБЛИЖЕННІ МЕТОДА РМЗ**

У рамках квантово-хімічного напівемпіричного метода РМЗ запропонована процедура оцінки геометричних параметрів 2D елементарних комірок моношарів ПАВ на міжфазній поверхні вода/повітря. Застосування даної процедури проілюстровано на прикладі чотирьох класів дифільних сполук з різним розміром гідрофільних частей. Показано, що нахил молекул ПАВ відносно міжфазної поверхні визначається орієнтацією та об'ємом їх гідрофільних частей, а також  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаємодіями, реалізованими між їх гідрофобними ланцюгами.

**Ключові слова:** ПАВ, кут нахилу, елементарна комірка,  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаємодії, енергія Гіббса кластеризації, гідрофільна частина молекули, орієнтування молекули, міжфазна поверхня.

**Фомина Елена Сергеевна** – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

УДК539.19+536.722-13+541.66

**А.О. Васильев** (Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского), **Е.А. Беляева**, канд..хим.наук, **Ю.Б. Высоцкий**, д-р хим.наук, профессор (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет)

## РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА

*Предложенный ранее суперпозиционно-аддитивный метод, показавший высокую точность в описании структурных и физико-химических параметров насыщенных и ненасыщенных систем, в данной работе апробирован при расчете тензора электрических поляризуемостей замещенных углеводородов. Рассмотрены три суперпозиционно-аддитивные схемы, различающиеся степенью взаимного наложения молекулярных графов. Показано, что величины, рассчитанные в рамках каждой из предложенных схем с высокой степенью точности воспроизводят имеющиеся экспериментальные параметры.*

**Ключевые слова:** суперпозиционно-аддитивный подход, тензор электрической поляризуемости, замещенные углеводороды.

**Введение.** Предложенный ранее суперпозиционно-аддитивный подход показал высокую степень точности в описании электронной структуры сопряженных систем и расчете их физико-химических свойств (энтальпии образования и атомизации, дипольных электрических поляризуемостей, молекулярных диамагнитных восприимчивостей и электронных вкладов в них, π-электронных кольцевых токов) [1-2], а также в расчетах термодинамических параметров образования и кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух [3-4]. Ввиду возможности столь широкого и разнопланового применения суперпозиционно-аддитивного подхода в данной работе рассмотрена возможность описания в его рамках электрических свойств насыщенных систем, в частности тензора электрических поляризуемостей.

**Обсуждение результатов.** Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного метода выступает постулат о существовании атомов в молекулах [5]. Каждый атом (или группировка атомов) в молекуле сохраняет свою индивидуальность. Причем эта индивидуальность сохраняется в различных химических комбинациях, то есть в различных молекулах. Это говорит о переносимости (трансферабельности) атомных свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами [5].

Основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода основана на том, что существование явлений трансферабельности и аддитивности атомных свойств приводит к тому, что при мысленном взаимном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул из четырех, и используя ту или иную суперпозиционно-аддитивную схему, рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы.

Отметим, что в качестве физико-химических характеристик, рассматриваемых в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода для описания свойств исследуемой молекулы, можно брать как рассчитанные в рамках того или иного подхода, так и экспериментальные данные. Существенным фактором влияющим на прогностическую ценность полученных результатов является наличие самосогласованной выборки экспериментальных

данных, т.е. результатов измерений полученных в одинаковых условиях. В предложенной работе мы опираемся на экспериментальные данные, которые взяты из соответствующих литературных источников.

Ранее было показано [3-4], что для получения корректных результатов возможно использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшие результаты дают схемы, обеспечивающие максимальное наложение молекулярных графов. Поэтому в данной работе была использована приведенная ниже схема, отвечающая максимальному наложению углеводородных радикалов ( $C_{n-2}H_{2n-4}$ ):

$$\text{Схема 1: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Y), \quad (1)$$

где  $A$  – рассчитываемый параметр (электрическая поляризуемость и т.д.);  $n$  – число атомов углерода в углеводородной цепи;  $X$  и  $Y$  – схематическое обозначение функциональной группы ( $X(Y) = H$  для алканов,  $X(Y) = Br$  для бромалканов).

Видим, что для вычисления по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 электрической поляризуемости алкана, содержащего  $n$  атомов углерода в цепи нужно использовать параметры двух алканов с  $n-1$  атомом углерода и одного – с  $n-2$  атомами. Так, например, при вычислении термодинамических характеристик октана складывали значения дипольной поляризуемости двух молекул гептанов и вычитали из них соответствующее значения для гексана. В расчетах для нонана использовали соответствующие параметры двух молекул октанов и одной молекулы гептана и т.д.

Отметим, что хотя вышеприведенная схема ввиду максимального перекрытия молекулярных графов, участвующих в ней структур, оптимальна, возможно достаточно корректное применение и других схем, которым отвечает меньшая область перекрытия.

Приняв  $X=Y$ , проведем расчеты по схеме 1 ( $X=Y$ ) с использованием параметров одного класса соединений. В расчете использовались имеющиеся экспериментальные значения электрической поляризуемости углеводородов. Результаты расчетов по схеме 1 ( $X=Y$ ) для алканов приведены в табл. 1. В столбце Схема1 (exp) – значения рассчитанные по схеме 1 с использованием имеющихся экспериментальных значений, Эксперимент – соответствующие экспериментальные данные.

Кроме того, в качестве сравнения, рассмотрели еще две схемы, где  $X=Y$ . Их отличия заключаются в том, что схема 2 использует в расчетах не два ближайших члена гомологического ряда с длиной углеводородного радикала меньшей, чем у расчетного мономера, как схема 1, а три. То есть, рассчитывая параметры нонана, складывают соответствующие параметры октана и гептана и вычитают параметры гексана. В схеме же 3 расчеты проводятся с использованием соединений с длиной углеводородного радикала большей, чем у расчетного на один и два атома углерода. Для того, чтобы рассчитать электрические характеристики гептана по схеме 3 нужно сложить соответствующие параметры двух молекул октана и вычесть параметры нонана. Схему 2 и схему 3 схематично можно представить следующим образом:

$$\text{Схема 2: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-2}H_{2n-3}Y) - A(C_{n-3}H_{2n-5}Y), \quad (2)$$

$$\text{Схема 3: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n+1}H_{2n+3}X) + A(C_{n+1}H_{2n+3}Y) - A(C_{n+2}H_{2n+5}Y). \quad (3)$$

Таблица 1. Электрические поляризуемости ряда алканов,  $10^{-24}$  см<sup>3</sup>

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [5]
CH <sub>4</sub>	-	-	2,57	2,593
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	4,38	4,43
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,267	-	6,41	6,29
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8,15	8,127	8,08	8,2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10,11	10,06	10,1	9,99
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	11,78	11,9	11,5	11,9
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	13,81	13,69	14,1	13,7
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	15,5	15,61	16,3	15,9
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	18,1	17,7	17,2	17,7
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	19,5	19,9	19,2	19,1
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	20,5	20,9	-	21
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	22,9	22,4	-	22,8
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	24,6	24,7	-	-
Средне квадратичная ошибка	0,31	0,33	0,30	

Видим, что все три предложенные суперпозиционно-аддитивные схемы в равной степени корректно описывают имеющие экспериментальные данные.

Рассмотрим возможность использования в расчетах электрической поляризуемости по суперпозиционно-аддитивным схемам соединений, относящихся к двум разным классам (т.е.  $X \neq Y$ ). Так, например, рассчитывая электрические параметры октана с использованием параметров бромоктана, нужно сложить соответствующие электрические характеристики (дипольную поляризуемость) гептана и бромгептана и вычесть соответствующие параметры бромгексана.

Результаты проведенных по вышеперечисленным схемам вычислений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Электрические поляризуемости бромзамещенных алканов,  $10^{-24}$  см<sup>3</sup>

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [6]
CH <sub>3</sub> Br	-	-	5,42	5,87
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	-	-	7,13	7,28
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	9,117	-	9,07	9,04
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	10,9	10,877	11,19	10,86
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	12,77	12,72	12,64	13,1
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	14,89	15,01	14,03	14,44
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br	16,35	16,23	16,22	16,23
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	18,03	18,14	18,41	18,02
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> Br	20,22	19,82	19,7	19,81
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	21,61	22,01	-	21,6
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> Br	23	23,4	-	-
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	-	-	-	25,18
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> Br	26,98	27,08	-	-
Средне квадратичная ошибка	0,31	0,47	0,27	

Среднеквадратическая ошибка расчета электрических поляризуемостей бромзамещенных алканов по трем указанным схемам низкие, близки друг к другу и к соответствующим ошибкам расчета поляризуемостей для алканов (см. табл.1).

Тензор дипольных электрических поляризуемостей рассматривался для ряда алканов. При этом использовались следующие значения компонент

тензора для метана  $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=2,59$  и этана  $\alpha_{xx}=4,99$ ,  $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=4,22$ . Полученные по схеме 1 результаты для пропана  $\alpha_{xx}=7,39$ ,  $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=5,85$  сопоставлялись с значениями для пропана  $\alpha_{xx}=7,66$ ,  $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=5,74$  [7]. В литературе не достаточно представлены самосогласованные экспериментальные данные по рассматриваемым классам углеводородов.

В таблице 3 представлены результаты вычислений для рядов алкенов полученные по разным схемам и среднеквадратичная ошибка описания.

**Таблица 3.** Электрические поляризуемости ряда алкенов,  $10^{-24}$  см<sup>3</sup>

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [7]
C2H4			4,35	4,25
C3H6	6,087		6,18	6,26
C4H8	8,12	8,097	7,74	7,97
C5H10	9,88	9,83	9,9	9,65
C6H12	11,44	11,56	11,3	11,7
C7H14	13,61	13,49		13,5
Средне квадратичная ошибка	0,22	0,15	0,27	

В данном случае величины среднеквадратических отклонений соизмеримы с соответствующими значениями, рассчитанными для алканов и бромзамещенных алканов (см. табл. 1 и табл. 2).

**Выводы.** Таким образом, в работе показано, что все три предложенные ранее суперпозиционно-аддитивные схемы [3, 4] позволяют с высокой степенью точности оценить тензор электрической поляризуемости углеводородов, что еще более расширяет сферу применения суперпозиционно-аддитивного метода и позволяет предположить, что любые физико-химические характеристики как насыщенных, так и ненасыщенных систем могут быть корректно рассчитаны в рамках предлагаемого подхода.

### Список использованной литературы

1. Vysotsky Yu. B. Calculations of Thermo-chemical properties of conjugated radicals / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S. // International Journal of Quantum Chemistry. — 2004. — V. 96 (2). — P. 123.
2. Vysotsky Yu. B. Electronic structure, aromaticity and physicochemical properties of derivatives of carbenic, radical and ionic imidazoles and their oxygen and thioanalogs / Vysotsky Yu. B. Bryantsev V. S., Gorban O. A. // Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii issue. — 2002. — V. 12. — P. 1451–1468.
3. Superposition-additive approach: thermodynamic parameters of clusterization of monosubstituted alkanes at the air/water interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, E. S. Fomina, E. V. Aksenenko [et al.] // Phys.Chem. Chem. Phys. — 2011. — V. 13. — P. 20927–20932.
4. Superposition-additive approach. Thermodynamic parameters of monosubstituted alkanes / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, A.O. Vasylyev [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. — 2012. — V. 387. — P. 162–174.
5. Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory / R.F.W. Bader. — Clarendon Press: Oxford, 2001. — 532 p.
6. David R. Lide Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press, 2004. — 2475 p.
7. Dipole Polarizabilities of Fluorinated Hydrocarbons / Ladislav Ehn, Ivan Cernusak, Pavel Neogrady // Croat. Chem Acta 82 (1) / — 2009. — P. 253–259.

*Надійшла до редколегії 20.12.2012.*



**О.О.Васильев, О.О.Беляева, Ю.Б. Висоцкий РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛЯРИЗУЄМОСТЕЙ ВУГЛЕВОДНІВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦІЙНО-АДИТИВНОГО ПІДХОДА**

Запропонований раніше суперпозиційно-адитивний підхід, що вже показав високу точність при описанні структурних і фізико-хімічних параметрів насичених і ненасичених систем, в даній роботі апробовано в розрахунках тензору електричній поляризуємості заміщених вуглеводнів. Розглянуто три суперпозиційно-адитивні схеми, що різняться ступенем взаємного накладення молекулярних графів. Показано, що значення, отримані в рамках кожної з запропонованих схем, з високим ступенем точності відтворюють наявні експериментальні дані.

**Ключові слова:** суперпозиційно-адитивний підхід, тензор електричній поляризуємості, заміщені вуглеводні.

**A.O. Vasylyev, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky CALCULATIONS OF THE ELECTRIC POLARIZATION OF THE HYDROCARBONES IN THE FRAMEWORK OF THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH**

Superposition-additive approach which was proposed earlier has shown a high accuracy in description of the thermodynamic parameters of formation and atomisation of conjugate systems, their dipole polarisability, molecular diamagnetic susceptibility,  $\pi$ -electronic ring currents, structural and physico-chemical parameters of the saturated and unsaturated systems.

The superposition-additive approach is based on the transferability of atomic properties and the additivity of molecular properties; the essence of the procedure is the assumption that when two molecular graphs are virtually superimposed, the properties of the constituent atoms remain unchanged. If the same superposition can be constructed in two different ways, each one involving two entities (ions, radicals, clusters etc.), it becomes possible to calculate the structure and properties of one of these entities, the structure and properties of the remaining three entities being known.

In this paper this approach was probed in the calculations of the tensor of electric polarization of the substituted hydrocarbons. There are three superposition-additive schemes, which are differ with the level of mutual overlapping of the molecular graphs. The values which were gotten in the framework of the each scheme reproduce present experimental data with high level of accuracy.

**Key words:** superposition-additive approach, tensor of electric polarization, substituted hydrocarbons.

**Васильев Алексей Олегович** – ассистент кафедры экологии, физики и безопасности жизнедеятельности, Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина.

**Беляева Елена Александровна** – канд.хим.наук, доцент кафедры физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: eabelyaeva@mail.ru.

**Висоцкий Юрий Борисович** – д-р хим.наук, профессор, зав. кафедрой физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК (543.422.3-74 + 543.429.23) : 544.18

**Т.Г. Тюрина**, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Установлена зависимость длины и порядка связей  $C^1=C^2$  и  $C=O$  или заряда на атомах углерода  $C^1$  и  $C^2$  с частотой полосы их валентных колебаний в ИК или величиной химического сдвига в  $^{13}C$  ЯМР спектрах разбавленных растворов виниловых, аллиловых и циклических кислородсодержащих мономеров для радикальной (со)полимеризации.

**Ключевые слова:** длина, порядок, двойная связь, заряд на атомах углерода, частота валентных колебаний, химический сдвиг, структурно-спектральная взаимосвязь.

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет одну из центральных проблем современной химии [1, 2]. Ее решение дает более полные и глубокие сведения о строении молекул и химической связи, валентности, взаимном влиянии несвязанных атомов, реакционной способности. В этом важную роль играют расчетные методы, которые позволяют предсказывать характеристики вещества (прежде, чем оно синтезировано, а свойство измерено) и тем самым выбрать из многих соединений те, которые, согласно прогнозу, удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ с заданными свойствами.

Корреляционные модели «структура – свойство» в основном нацелены на количественный расчет термодимических характеристик, физико-химических свойств веществ, чаще всего теплоты образования, температуры кипения, плавления и т. п., или предсказания биологической активности органических соединений, исходя из структуры их молекулы в целом или ее фрагментов, например [3-7]. В то же время существует необходимость прогнозирования активности соединений в определенных реакционных сериях либо выявления их конформационных особенностей на основании результатов спектроскопических исследований [8-12].

Целью настоящей работы является установление закономерностей, связывающих спектральные и расчетные характеристики групп С=C в молекулах виниловых, аллиловых и циклических кислородсодержащих мономеров для радикальной (со)полимеризации.

Известно, что чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь. Однако с помощью этого общего положения иллюстрируют обычно различия свойств одинарной и кратных С-С связей. Мы сопоставили электронную заселенность, т. е. порядок связи  $S^1=C^2$  ( $\rho_{C=C}$ ) и ее длину ( $l_{C=C}$ ) по данным расчета методом AM1 [13] (табл. 1) структур молекул виниловых (стирол; акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), N-винилпирролидон (ВП)) и аллиловых (диаллилфталат (ДАФ), диэтиленгликольбисаллилкарбонат (ДБ)) мономеров общей формулы  $C^1H_2=C^2R_1R_2$ , где  $R_1 = H$  или  $CH_3$ ,  $R_2$  – заместитель различной природы. При этом нашли, что они образуют единую линейную зависимость со степенью корреляции  $R = 0.986$ :

$$\rho_{C=C} = (11.3 \pm 0.3) - (7.0 \pm 0.3) \times l_{C=C} \quad (1)$$

В этот ряд не входит малеиновый ангидрид (МА) – циклический симметричный мономер, в молекуле которого связь С=C сопряжена с двумя группами С=О. Объединение данных по величинам длины и порядка связи С=C для рассмотренных здесь виниловых и аллиловых мономеров свидетельствуют, что она имеет в них однотипный характер, и на ее свойства влияет природа заместителей при атоме  $C^2$ . Увеличение полярности заместителя  $R_2$  в ряду  $CH_2OC(=O) < Ph \approx C \equiv N < C(=O)OR < N(\text{цикл})$  приводит к увеличению степени делокализации или уменьшению порядка связи и ее удлинению. Наиболее реакционноспособная в радикальном присоединении группа виниловой связи в молекуле ВП характеризуется наименьшим порядком (1.875) и наибольшей длиной – 1.343 Å. Напротив, наименее активная группа С=C в молекуле аллилового мономера ДБ имеет наибольший порядок (1.962-1.964) и наименьшую длину связи – 1.33 Å.

**Таблица 1.** Расчетные (AM1) параметры кратных связей в мономерах и частоты их валентных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК спектрах

Мономер	Параметры связи C=C		$\nu_{\text{C=C}}$	Параметры связи C=O		$\nu_{\text{C=O}}$
	Длина, Å	Порядок		Длина, Å	Порядок	
АН	1.334	1.928	1615	-	-	-
Стирол	1.334	1.925	1630	-	-	-
<i>транс</i> -ММА	1.338	1.899	1640	1.234	1.792	1726
<i>цис</i> -ММА	1.341	1.894		1.236	1.782	
ДАФ1	1.330	1.964	1650	1.233	1.802	1733
	1.330	1.964		1.232	1.805	
ДАФ2	1.330	1.964		1.231	1.814	
	1.330	1.964		1.234	1.795	
ДБ1	1.330	1.964	1660	1.225	1.744	1750
	1.330	1.962		1.229	1.704	
ДБ2	1.323	1.964		1.225	1.739	
	1.330	1.962		1.229	1.705	
ВП	1.343	1.875	1629	1.238	1.795	1716
МА	1.349	1.909	1590	1.217	1.907	1785
Сп-М	1.331	1.887	1690	-	-	-
КА	1.340	1.828	1670	-	-	-

Данные для циклических мономеров – 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана (Сп-М) и 9-метил-4-метилен-3,5-диоксабицикло-[5,4,0]ундекана (КА) с группой  $\text{O-C(=CH}_2\text{)-}$  ложатся на вторую прямую, имеющую близкий к зависимости (1) наклон, равный -6.6, однако для обоснованного вывода о наличии такой закономерности необходимо иметь больший набор мономеров этого типа.

Поскольку в кислородсодержащих мономерах на реакционную способность виниловой группы и активность мономеров в межмолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии и Н-связывании влияют свойства сопряженной с ней карбонильной группы, рассмотрели также корреляцию между порядком и длиной C=O связи. Отметим, что для ММА учитывали параметры этой группы в *цис*- и *транс*-изомерах, а для ДАФ и ДБ - обеих групп в двух свернутых изомерах [14]. Оказалось, что линейная зависимость ( $R = 0.986$ ) вида:

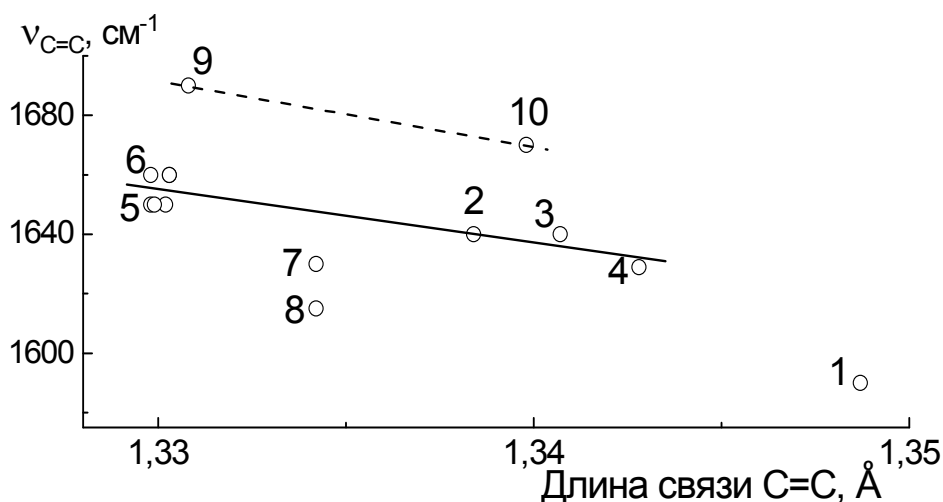
$$\rho_{\text{C=O}} = (9.8 \pm 0.1) - (6.5 \pm 0.1) \times l_{\text{C=O}}, \quad (2)$$

описывает данные для ММА, ДАФ и МА, в которых имеется группа  $\text{C=C-C(=O)-O}$ . Точка, соответствующая данным для ВП, находится хотя и близко к этой прямой, однако не входит в нее, вероятно, из-за наличия в молекуле этого мономера  $p$ - $\pi$  сопряжения через атом азота в цепи  $\text{C=C-N-C(=O)}$ . Из найденной зависимости выпадают также результаты для двух карбонатных групп ДБ, которые образуют отдельную прямую. Таким образом, наблюдается разделение зависимостей « $\rho_{\text{C=O}} - l_{\text{C=O}}$ » по типу карбонильной группы – сложноэфирная, карбонатная или с сопряжением через гетероатом.

Наличие сопряжения между группой C=C и заместителем при  $\text{C}^2$ , главным образом C=O, и его изменение в рассматриваемых мономерах прослеживалось при сопоставлении их электронных спектров, так как вследствие сопряжения полоса поглощения хромофора C=C сдвигается в сторону больших длин волн по сравнению с 180-200 нм для изолированной группы [15]. Положение  $\lambda_{\text{max}}$  (нм) АН (207) < ММА (209)  $\approx$  МА (210)  $\ll$  ВП (232) в некоторой степени совпадает с полученными зависимостями (1) и (2), однако

сопоставление данных длины и порядка связи в большей степени позволяет понять характер сопряжения связей  $C=C$  в молекулах мономеров.

Если рассмотреть взаимосвязь частоты валентных колебаний ( $\nu_{C=C}$ ) в ИК спектрах с длиной и порядком связи  $C=C$ , то оказывается, что при сохранении общей тенденции смещения  $\nu_{C=C}$  в низкочастотную область при увеличении длины и уменьшении порядка связи (рис. 1) наблюдается значительный разброс точек, которые аналогично зависимостям (1) можно разделить на два ряда. Линейной зависимостью с  $R \sim 0.9$  связаны данные для группы «эфирных» мономеров – ММА, ДАФ, ДБ и ВП. Точки для циклических мономеров – КА и Сп-М расположены параллельно этой зависимости, а у не содержащих атомов кислорода в составе молекулы АН и стирола они находятся ниже. Особняком отстоит точка, относящаяся к молекуле МА, возможно, в силу особенностей строения, не имеющего аналогов среди других мономеров.



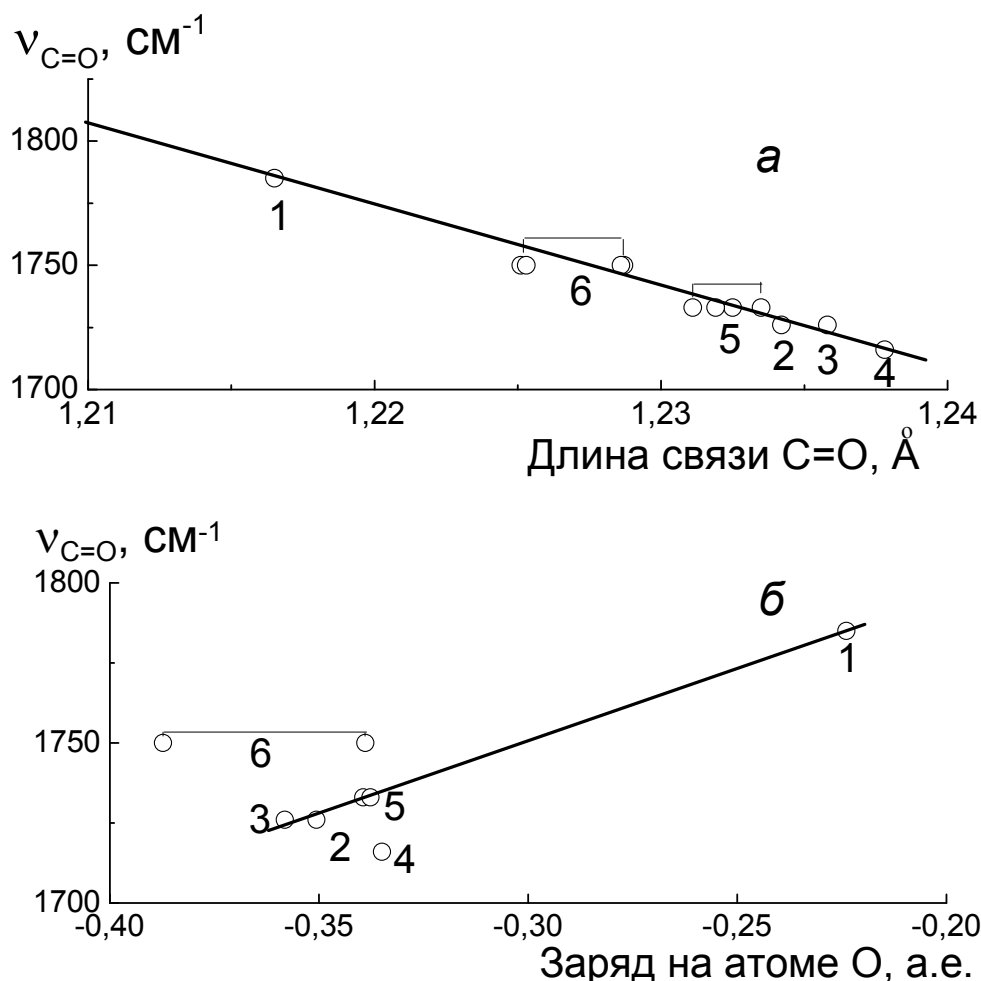
**Рис. 1.** Зависимость частоты валентных колебаний группы  $C=C$  ( $\nu_{C=C}$ ) от длины связи  $C^1=C^2$  молекул мономеров (табл. 1). Нумерация мономеров: 1 – МА; 2 – *транс*-ММА; 3 – *цис*-ММА; 4 – ВП; 5 – ДАФ; 6 – ДБ; 7 – стирол; 8 – АН; 9 – Сп-М; 10 – КА

Характеристикой делокализации  $\pi$ -электронов связи  $C=O$  могут служить частота валентных колебаний этой группы в ИК спектре ( $\nu_{C=O}$ ) [16]. Нами обнаружено, что для рассматриваемых здесь мономеров эти величины (растворы 0.1 моль/л в  $CCl_4$ ) хорошо коррелируют с длиной связи  $C=O$ , ее порядком и величиной заряда на атоме кислорода (рис. 2а, б).

$$\nu_{C=O} = (5494 \pm 261) - (3206 \pm 212) \times l_{C=O} \quad (R = 0.950) \quad (3)$$

$$\nu_{C=O} = (1886 \pm 4) + (451 \pm 13) \times q_O \quad (R = 0.997) \quad (4)$$

Зависимость (3) « $\nu_{C=O} - l_{C=O}$ » (рис. 2а) охватывает все данные для кислородсодержащих виниловых и аллиловых мономеров, хотя наблюдается определенный разброс точек. Это количественно выражается в величине коэффициента  $R$  (0.950) и, скорее всего, связано с различной степенью сопряжения между группами  $C=C$  и  $C=O$ . Более четко эти различия прослеживаются при сопоставлении  $\nu_{C=O}$  и величины заряда  $q_O$  (рис. 2б). Линейная зависимость (4) с высоким значением  $R$  охватывает только мономеры со сложноэфирной группой и МА. В общую корреляцию, как и в случае уравнения (2), не укладываются данные для ВП, в котором цепь сопряжения включает атом азота, а также для ДБ, возможно, из-за отсутствия сопряжения в его молекуле.



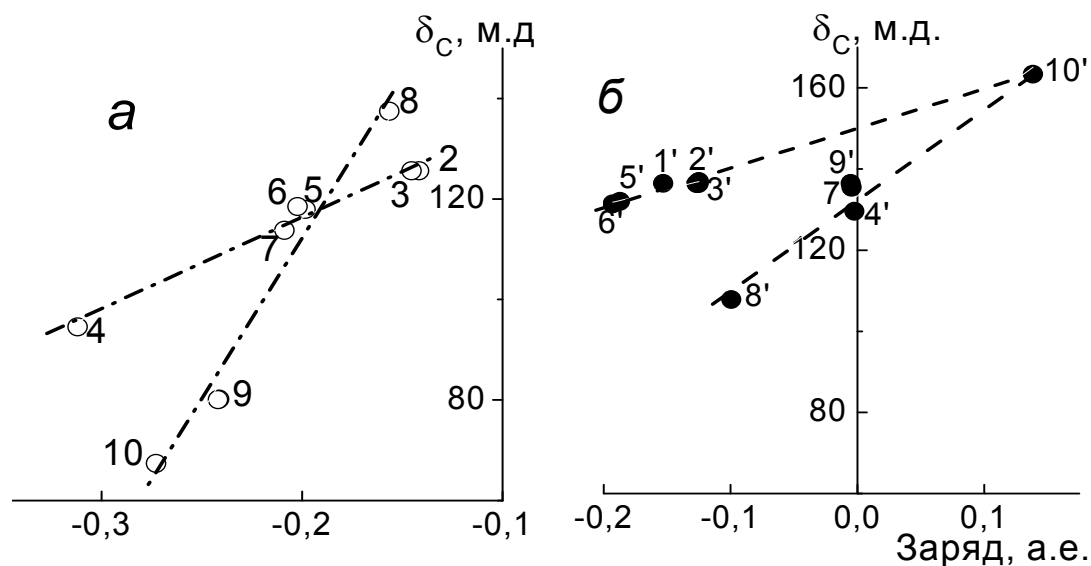
**Рис. 2.** Зависимость частоты валентных колебаний группы C=O ( $\nu_{C=O}$ ) от расчетных параметров молекул мономеров: длины (а) и заряда на карбонильном атоме кислорода (б). Нумерация мономеров по рис. 1

Перейти от характеристики групп к свойствам отдельных атомов соединения можно с привлечением данных ЯМР, так как химические сдвиги ядер <sup>13</sup>C ( $\delta_C$ ) связаны с электронной плотностью на соответствующих атомах [8-10]. Поэтому с помощью спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C можно получить дополнительную информацию об электронном строении изучаемых мономеров и оценить относительную интенсивность  $p$ - $\pi$  сопряжения в ряду кислородсодержащих мономеров. Например, ранее отмечалось, что химический сдвиг ненасыщенной метиленовой группы в кетенацеталях зависит от степени  $p$ - $\pi$  конъюгации двух кислородных атомов с двойной C=C связью [11, 12], причем меньшая величина химического сдвига атома C<sup>1</sup> (CH<sub>2</sub>=) соответствует более высокой реакционной способности кетенацеталя. Мы проанализировали взаимосвязь между химическим сдвигом атома C<sup>1</sup> или  $\beta$ -C ( $\delta_{C1}$ ) двойной связи и расчетной плотности заряда на нем ( $q_{C1}$ ) для выбранных мономеров (рис. 3а). Найдено, что между ними имеется зависимость, которая может быть выражена линейным уравнением ( $R = 0.975$ ):

$$\delta_{C1} = (153 \pm 3) + (185 \pm 13) \times q_{C1} \quad (5)$$

Полученный наклон зависимости (5) хорошо согласуется с известными данными (160-200 м. д. на электрон) [9], однако результаты для молекул АН, КА и Сп-М образуют другую прямую (рис. 3а, точки 8-10), тангенс угла наклона

которой равен 625 м. д. на электрон, т. е. в 3 раза больше. Пока трудно дать объяснение такого результата. Вместе с тем общим для всех мономеров является то, что большее экранирование (меньшая величина  $\delta_{C1}$ ) связано с большей величиной отрицательного заряда на  $C^1$  и изменение активности мономера можно трактовать с позиций изменения заряда на атомах виниловой группы, поскольку близкая по характеру взаимосвязь найдена также между  $\delta_{C2}$  и  $q_{C2}$  (рис. 3б). Существование таких корреляций показывает, что изменение зарядов атомов при взаимодействии между молекулами, полученное в расчете, можно связывать со смещениями их  $\delta_C$  в растворе. Более того, все величины химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}C$  являются в большей или меньшей степени зависимыми от концентрации мономера [17], что можно трактовать как следствие изменения распределения электронной плотности молекулы при ее связывании в самоассоциат.



**Рис. 3.** Зависимость величины химического сдвига атомов двойной связи мономеров  $C^1$  ( $\delta_{C1}$ , а) и  $C^2$  ( $\delta_{C2}$ , б) от заряда на них. Нумерация мономеров по рис. 1

Проведенный анализ показывает, что на электронную заселенность связи  $C=C$  в изучаемых мономерах существенно влияет природа сопряженного с ней заместителя. Наибольшей активности в донорно-акцепторном взаимодействии можно ожидать от мономеров, имеющих наименьшие величины частот валентных колебаний групп  $C=C$  и  $C=O$ . Выявление подобных корреляционных зависимостей открывает дополнительные возможности для анализа электронных параметров мономера и прогнозирования его реакционной способности, а также его участия в межмолекулярном взаимодействии.

### Список использованной литературы

1. Легасов В.А. Проблемы современной химии / В.А. Легасов, А.А. Бучаченко // Успехи химии. — 1986. — Т. 55, № 12. — С. 1949–1978.
2. Бучаченко А.А. Химия на рубеже веков: свершения и прогноз / А.А. Бучаченко // Успехи химии. — 1999. — Т. 68, № 2. — С. 99–118.
3. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ / В.М. Татевский. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 464 с.
4. Папулов Ю. Г. Строение молекул и физические свойства / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова. — Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2010. — 280 с.
5. Концепция молекулярного подобия и ее применение для прогнозирования свойств органических соединений / М.И. Скворцова, И.В. Станкевич, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиоров // Усп. химии. — 2006. — Т.75, № 11. — С. 1074–1093.

6. Голованов И.Б. Корреляционное соотношение структура-свойство. I. Описание подхода и оценки теплот испарения органических соединений различных классов / И.Б. Голованов, И.Г. Цыганкова // Журн. общ. химии. — 1999. — Т. 69, № 8. — С. 1275–1282.
7. Голованов И.Б. Корреляционное соотношение структура-свойство. X. Общий вид корреляционного соотношения структура-свойство и его использование для оценки температур кипения насыщенных углеводородов / И.Б. Голованов, С.М. Женодарова // Журн. общ. химии. — 2003. — Т. 73, № 1. — С. 90–98.
8. Спектры ЯМР- $^{13}\text{C}$  и эффекты сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтиленах. Сообщение 1. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  / Г.А. Калабин, Б.А. Трофимов, В.М. Бжезовский [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — № 3. — С. 576–581.
9.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR study of conformational and electronic structure of 1-vinylpyrroles / M.V. Sigalov, B.A. Trofimov, A.I. Michaleva, G.A. Kalabin // Tetrahedron. — 1981. — V. 37, № 17. — P. 3051–3059.
10. Афонин А.В. Изучение строения арил- и гетарилвиниловых эфиров на основе регрессионного анализа параметров спектров ЯМР / А.В. Афонин, М.А. Андриянков // Журн. орг. химии. — 1988. — Т. 24, № 5. — С. 1034–1040.
11. Taskinen E.  $^{13}\text{C}$  NMR study of the structures of some acyclic and cyclic ketene acetals / E. Taskinen, M.-L. Pentikinen // Tetrahedron. — 1978. — V. 34. — P. 2365–2370.
12. Fukuda H. Relationship between reaction rates and NMR chemical shifts in the reaction of cyclic ketene acetals with methanol / H. Fukuda, M. Hirota, T. Endo // Tetrahed. Lett. — 1986. — V. 27, № 14. — P. 1587–1590.
13. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
14. Изомеры некоторых виниловых и аллиловых соединений / В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, А.В. Штонда, С.Ю. Зайцев // Журн. общ. химии. — 2011. — Т. 81, № 4. — С. 587–597.
15. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. — М.: Мир, 1974. — 295 с.
16. Апраксин С.П. О диполь-дипольном взаимодействии в растворах соединений с карбонильной группой / С.П. Апраксин, Г.С. Денисов // ТЭХ. — 1974. — Т. 10, № 1. — С. 120–122.
17. Зайцева В.В. Взаимодействие между молекулами мономеров в массе и смесях с растворителем / В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, А.В. Штонда // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 198 (18). — С. 93–99.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

#### **Т.Г.Тюрина СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Встановлено залежність довжини і порядку зв'язків  $\text{C}^1=\text{C}^2$  та  $\text{C}=\text{O}$  або заряду на атомах вуглецю  $\text{C}^1$  і  $\text{C}^2$  з частотою смуги їх валентних коливань в ІЧ або величиною хімічного зсуву в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах розбавлених розчинів алілових, аллилових та циклічних кисневісних мономерів для радикальної (ко)полімеризації.

**Ключові слова:** довжина, порядок, подвійний зв'язок, заряд на атомах вуглецю, частота валентних коливань, хімічний зсув, структурно-спектральний взаємозв'язок, мономер для радикальної (ко)полімеризації.

#### **T.G. Tiurina SPECTRAL CHARACTERISTICS AND CALCULATED PARAMETERS OF THE MULTIPLE BOND OF THE MONOMERS FOR RADICAL POLYMERIZATION**

There was found a linear relationship ( $R = 0.986$ ) between the  $\text{C}^1=\text{C}^2$  bond order and bond length (method AM1) in molecules of vinyl (styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone) and allyl (diallyl phthalate, diethylene glycol bis-allylcarbonate) monomers of the formula  $\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{R}_1\text{R}_2$ , where  $\text{R}^1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2$  – substituent with different nature. Data combining of the  $\text{C}=\text{C}$  bond length and order for the considered vinyl and allyl monomers within a single equation suggest that bonds have the similar type, and its properties are affected by the nature of substituent at the  $\text{C}^2$  atom. Increasing polarity of  $\text{R}^2$  in the series  $\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O}) < \text{Ph} \approx \text{C}\equiv\text{N} < \text{C}(=\text{O})\text{OR} < \text{N}(\text{cycle})$  leads to greater delocalization or reducing of the order bond and its elongation. There is observed a separation of linear relations between the order and length of the  $\text{C}=\text{O}$  by type of the carbonyl group – ester, carbonate or conjugated through a heteroatom.

Stretching vibration frequency  $\nu_{C=C}$  in the IR spectra shifts to lower wavelengths with increasing C=C bond length, and for the "ether" monomers - methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone and allyls there is a linear relationship between their values with  $R \sim 0.9$ . The value of the stretching vibration frequency  $\nu_{C=O}$  for vinyl monomers and diallylphthalate is linearly dependent on the length of the C=O or its order ( $R = 0.994$ ) and the charge on the oxygen atom ( $R = 0.998$ ). The total correlation does not include data for the diethylene glycol bis-allylcarbonate, due to the lack of conjugation in the molecule.

There was found that for oxygen-containing vinyl and allyl monomers a greater shielding (lower value  $\delta_{C1}$ ) is associated with a greater magnitude of the negative charge on  $C^1$ , and the reason for changes in the activity of the monomer may be a change of the charge on the atoms of the vinyl group, whereas close type of the relationship between the charge and the shift atom  $C^2$  was revealed. These results allow us to interpret the concentration dependence of the chemical shift in the  $^{13}C$  NMR spectra of the studied compounds as a result of changes in the electron density distribution on them molecules at the binding in the self-associates.

**Key words:** length, order of the double bond, charge on the carbon atoms, frequency of stretching vibrations, chemical shift, structural and spectral correlation, monomers for radical (co)polymerization.

**Тюрина Татьяна Григорьевна** – канд. хим. наук, ст. научн. сотр. отдела исследований радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк, e-mail: t\_tiurina@mail.ru.

УДК 543.422

**Н.Д. Щепина**, канд.хим.наук (Донецкий национальный университет)

### КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ КАК ХИМИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ НЕКАРБИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для термостабилизации соединений легколетучих некарбидообразующих элементов при электротермическом атомно-абсорбционном определении в объектах сложного состава предложен новый химический модификатор – комплекс палладия(II) с тиомочевинной. На модельных системах исследованы высокотемпературные процессы превращения модификатора в ходе атомизации и установлены факторы, определяющие его эффективность

**Ключевые слова:** электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, определение металлов, химический модификатор.

#### Введение

В настоящее время использование химических модификаторов является одним из наиболее эффективных способов устранения химических и спектральных матричных помех при электротермическом атомно-абсорбционном спектроскопическом (ЭТААС) определении элементов [1]. Соединения палладия(II) известны как эффективные и универсальные химические модификаторы [2], и наиболее часто рекомендуются фирмами-производителями оборудования для ЭТААС. Однако они не лишены недостатков – значительное собственное неселективное поглощение, низкая эффективность в окислительных матрицах, появление «эффекта памяти» даже для легколетучих элементов, высокая стоимость элемент-определения. Эффективность устранения мешающего влияния матрицы с использованием соединений палладия(II) в первую очередь зависит от их термостабилизирующей способности, которая, в свою очередь, определяется



легкостью восстановления палладия до металлического состояния в процессе атомизации. С целью оптимизации процесса восстановления соединений палладия, используемых в качестве модификаторов при определении легколетучих некарбидообразующих элементов (Cd, Sb, In, Zn, Se и др.), используют смешанные модификаторы – неорганические соли палладия(II) с аскорбиновой и лимонной кислотами, гидрохлоридом гидроксиламина и др. [3, 4]. Эти модификаторы имеют некоторые преимущества в эффективности, обладают более широким диапазоном действия, однако при их использовании добавляются такие негативные факторы как усложнение методики анализа и увеличение холостого опыта. Изменять температуру восстановления Pd(II) можно, вероятно, используя в качестве химических модификаторов комплексные соединения палладия(II) с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Например автор [5] применял в качестве химического модификатора комплекс  $[Pd(C_2O_4)_2]^{2-}$ , из которого палладий восстанавливался при температуре 100-200°C. Однако применение этого соединения затруднено из-за его неустойчивости при хранении.

Цель данной работы – исследование эффективности комплекса палладия(II) с тиомочевинной ( $[PdThio_4]Cl_2$ ) при атомно-абсорбционном определении модельных элементов кадмия и сурьмы. Ранее тиомочевина (Thio) успешно использовалась при устранении депрессирующего влияния матрицы при ЭТААС определении ряда элементов [6]. Применение подобных комплексов в качестве модификаторов ранее не исследовано.

### Экспериментальная часть

Тетратиокарбамидпалладий(II) хлорид ( $[PdThio_4]Cl_2$ ) синтезировали по методике [7]. Состав выделенного соединения подтверждали элементным анализом и спектрофотометрическим методом. Показано, что выделенный комплекс имеет состав Pd:Thio = 1:4, что соответствует литературным данным [7].

Исследование эффективности синтезированного соединения в качестве химического модификатора в сравнении с традиционно используемым хлоридом палладия и смешанными палладиевыми модификаторами проводили атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 с электротермическим атомизатором серии «Графит» по однолучевой схеме с дейтериевым корректором неселективного поглощения. Во всех опытах использовали графитовые трубки с пиролитическим покрытием и графитовые платформы. Использовали резонансные аналитические линии. В качестве источника излучения служила лампа ЛСП-1 (Cd) и ВСБ-2 (Sb). На платформу или на стенку графитовой печи с пиролитическим покрытием дозировали с использованием ручного дозатора Р200 растворы модельных элементов, содержащие 0,001 М химические модификаторы. Типичная программа нагрева графитового атомизатора включала стадию сушки при 105-110°C, стадию пиролиза, температура на которой варьировалась в широком диапазоне от 300 до 1400°C при плавном подъеме температуры, и стадию атомизации при температурах 2000-2600°C. На стадии атомизации отключали поток инертного газа во внутренней полости печи. Эффективность модификатора оценивали по увеличению аналитического сигнала определяемого элемента в присутствии модификатора  $\Delta A = (A - A_{хол})/A_0$ , где A,  $A_0$  и  $A_{хол}$  – значение аналитических сигналов определяемых элементов с модификатором, без модификатора и в холостом опыте; по повышению максимально допустимой температуры на

стадии пиролиза, а также по смещению максимума импульса абсорбции. Максимально возможную температуру пиролиза исследуемых элементов определяли по кривым пиролиза согласно [8]. Время появления максимума импульса абсорбции исследуемых элементов регистрировалось с помощью компьютерной системы обработки данных с погрешностью  $\pm 0,02$  с.

Исследование физико-химических процессов термического превращения комплексов палладия проводили методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q – 1500 MOM в платиновом тигле в атмосфере аргона. Измерения проводили в условиях повышения температуры со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$  от 20 до  $1000^\circ\text{C}$ . Результаты исследований получены в виде кривых зависимости изменения массы образца от времени нагревания при постепенно возрастающей температуре. Полученные кривые носят название термогравиметрических и обозначаются ТГ (интегральная кривая) и ДТГ (дифференциальная кривая). Параллельно регистрировались происходящие тепловые эффекты, протекающие в образце при различных температурах. Эти эффекты отображены в виде дифференциальной термоаналитической кривой ДТА. Обработка дериватограмм произведена планиметрическим методом путем разбивки кривой ДТГ на отдельные температурные участки, характеризующиеся экстремальным изменением скорости потери массы.

Продукты термодеструкции комплексов исследовались рентгенофазовым методом. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с применением медного отфильтрованного излучения. Скорость перемещения счетчика составляла  $1^\circ/\text{мин}$ . При определении углов отражения использовали поправку на внешний эталон – монокристалл кварца, шлифованный по плоскости 1011. Полученные данные сравнивали с данными картотеки JCPDC.

### Результаты и их обсуждение

Несомненным преимуществом предложенного палладийкомплексного модификатора является низкое собственное неселективное поглощение в диапазоне 213–325 нм, измеренное на резонансных линиях таких элементов как Zn (213,9); Sb(217,6); Cd(228,8); Pb(283,3); In(304). Это преимущество иллюстрируют данные рис. 1, где представлены спектры неселективного поглощения палладийкомплексного модификатора  $[\text{PdThio}_4]\text{Cl}_2$ , палладий-магниевого модификатора и хлорида палладия. Видно, что во всем исследованном диапазоне собственное неселективное поглощение

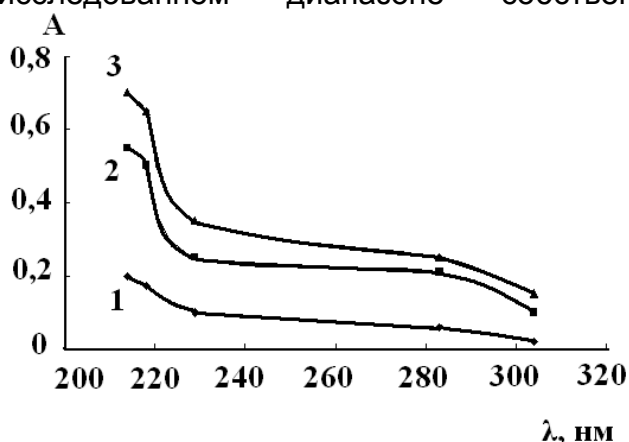


Рис. 1. Спектры неселективного поглощения химических модификаторов (0,001 моль/л) 1 –  $[\text{PdThio}_4]\text{Cl}_2$ ; 2 –  $\text{PdCl}_2$ ; 3 –  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$

палладийкомплексного модификатора значительно меньше, чем у палладий-магниевого модификатора. Особенно это проявляется на длинах волн Cd и Sb. По-видимому, это связано с особенностями высокотемпературных процессов превращения исследуемых модификаторов в графитовых печах. При пиролизе модификатора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$  в условиях электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии основным продуктом пиролиза, вероятно, является азот и его оксиды, которые будучи

парамагнитными соединениями, поглощают ультрафиолетовое излучение. Кроме того, неселективное поглощение связано с возможным переходом в газовую фазу атомизатора оксидов, нитридов палладия и магния и других химических соединений. Высокое собственное неселективное поглощение палладий-магниевого модификатора приводит к тому, что этот модификатор практически невозможно использовать при работе на приборах, которые не оснащены дорогостоящими системами коррекции неселективного поглощения. Неселективное поглощение света при использовании хлорида палладия связано, вероятно, с молекулярным поглощением HCl и хлоридов палладия.

Предварительно было установлено, что для исследованных элементов оптимальная концентрация палладий-комплексного модификатора в анализируемом растворе близка и составляет 0,001–0,002 моль/л. Ниже 0,001 моль/л прирост аналитического сигнала  $\Delta A$  в присутствии модификатора снижается, выше 0,002 моль/л увеличивается собственное неселективное поглощение (холостой опыт) и величина  $\Delta A$  также уменьшается. Следует отметить, что оптимальная концентрация палладий-комплексного модификатора значительно ниже, чем например, для одного из самых эффективных неорганических – палладий-магниевого модификатора [8]. Так, для модификатора  $[PdThio_4]Cl_2$  на каждое определение расходуется 2 мкг Pd, в то время как для  $Pd(NO_3)_2-Mg(NO_3)_2$  – 15 мкг Pd. Уменьшение количества используемого палладия снижает стоимость элемент-определения. Использование комплекса упрощает процедуру анализа, способствует улучшению сходимости измерения сигнала.

Сравнительные данные по приросту аналитического сигнала на примере атомно-абсорбционного определения кадмия, сурьмы в депрессирующей матрице 0,5 моль/л HCl представленные в табл. 1, показывают, что в присутствии практически всех модификаторов наблюдается прирост аналитического сигнала  $\Delta A$ , который связан с устранением депрессирующего влияния матрицы HCl на аналитический сигнал определяемых элементов. Исключение составляют хлорид и нитрат палладия. Вероятно, это связано с тем, что в данных условиях образуются летучие хлориды исследуемых элементов, которые вместе с летучим хлоридом палладия выносятся из атомизатора потоком аргона еще на стадии предварительной термической обработки.

**Таблица 1.** Влияние химических модификаторов на изменение аналитического сигнала  $\Delta A$  в растворе 0,5 моль/л HCl

№ п/п	Модификатор	$\Delta A$			
		Cd		Sb	
		Температура пиролиза, °C			
		480	600	480	600
1	$Pd(NO_3)_2$	0,8	0,9	0,7	0,8
2	$PdCl_2$	0,8	0,9	0,7	0,8
3	$PdCl_2$ +аскорбиновая кислота	1,6	1,7	1,2	1,3
4	тиомочевина	1,9	0,9	1,3	0,8
5	$[PdThio_4]Cl_2$	2,2	2,7	1,5	2,3

Температура разложения хлорида палладия 500°C, что делает неэффективной термостабилизацию легколетучих соединений определяемых элементов ниже этой температуры. Кроме того, пары молекулярных хлоридов палладия создают дополнительное неселективное поглощение. Нитрат



комплексного соединения палладия(II) с тиомочевинной. По сравнению с безматричным раствором она возрастает для Cd и Sb на 600°C и 350°C соответственно. Более эффективная термостабилизирующая способность комплексного соединений Pd(II) с тиомочевинной свидетельствует об усложнении процессов модификации. Пиролиз органической части комплекса приводит к образованию твердых и газообразных продуктов, способствующих восстановлению палладия. Твердые продукты пиролиза вследствие адсорбции и хемосорбции предотвращают диффузионные потери соединений определяемого элемента на начальных стадиях - до температуры 400-500°C. Кроме того, продукты распада органической части комплекса могут изменять химический состав предатомизационных соединений определяемых элементов. Например, могут переводить оксиды и хлориды в менее летучие сульфиды и способствовать дальнейшему восстановлению определяемых элементов до свободных металлов. При более высоких температурах палладий образует с определяемыми элементами интерметаллические соединения типа  $Cd_3Pd_2$ , PdCd,  $Pd_2Sb$ ,  $Pd_3Sb$ , [10, 11], твердые растворы, разбавленные конденсированные растворы. Таким образом, дополнительные факторы термостабилизации, имеющие место в присутствии комплексного соединения палладия(II) с тиомочевинной, позволяют полнее предотвращать потери летучих соединений кадмия и сурьмы на всех этапах пиролиза.

Установлено, что одним из факторов, обуславливающим более высокую эффективность модификатора  $[PdThio_4]Cl_2$ , является смещение аналитических сигналов определяемых элементов в область более высоких температур. Задержка испарения свободных атомов аналита до более высоких температур (сдвиг импульса абсорбции) способствует устранению неизотермичности печи, что, в свою очередь, увеличивает аналитический сигнал исследуемых элементов.

Из данных табл. 3 видно, что наибольшее влияние на время появления сигнала оказывает модификатор  $[PdThio_4]Cl_2$ . В свою очередь, смещение импульса абсорбции в высокотемпературную область хорошо коррелирует с увеличением аналитического сигнала  $\Delta A$  Sb и Cd для этих модификаторов.

**Таблица 3.** Влияние химических модификаторов на время появления импульса абсорбции сурьмы и кадмия

№ п/п	Химический модификатор	Смещение максимума импульса абсорбции по сравнению с раствором без модификатора $\Delta t$ , с		$\Delta A$	
		Cd	Sb	Cd	Sb
1	$PdCl_2$	0,1	0,1	0,7	0,8
2	$PdCl_2$ +аскорбиновая кислота	0,3	0,2	1,7	1,3
3	$[PdThio_4]Cl_2$	0,4	0,3	2,7	2,3

$\Delta A = (A - A_{хол})/A_0$ , где  $A$  – величина абсорбционного сигнала в присутствии химического модификатора,  $A_{хол}$  – величина сигнала холостого раствора,  $A_0$  – величина сигнала без химического модификатора

Механизм этого явления, по-видимому, такой же, как и для химических модификаторов органической природы и описан в литературе. Он связан с протеканием на начальных стадиях пиролиза физических процессов (смачивание оксидов определяемых элементов расплавами органических

модификаторов и проваливание частичек соединений определяемых элементов в расплав модификатора, что ведет к задержке испарения), а также с протеканием хемосорбционного/химического взаимодействия соединений определяемого элемента и мелкодисперсного металлического палладия [2, 12].

Для выяснения закономерностей поведения предложенного химического модификатора в графитовой печи были исследованы физико-химические процессы термического превращения комплекса Pd(II) с тиомочевинной методом дифференциального термического анализа. Полученная дериватограмма представлена на рис. 2. Видно, что дериватограмма характеризуется рядом эндо- и экзоэффектов, на кривой ДТА, которые сопровождались максимальной скоростью потери массы (экстремумы на кривой ДТГ). Известно, что такие процессы, как дегидратация, возгонка, переход в другое кристаллическое состояние, разрыв связи, плавление, кипение, отмечаются в виде эндотермических пиков, тогда как окислительно-восстановительные процессы и

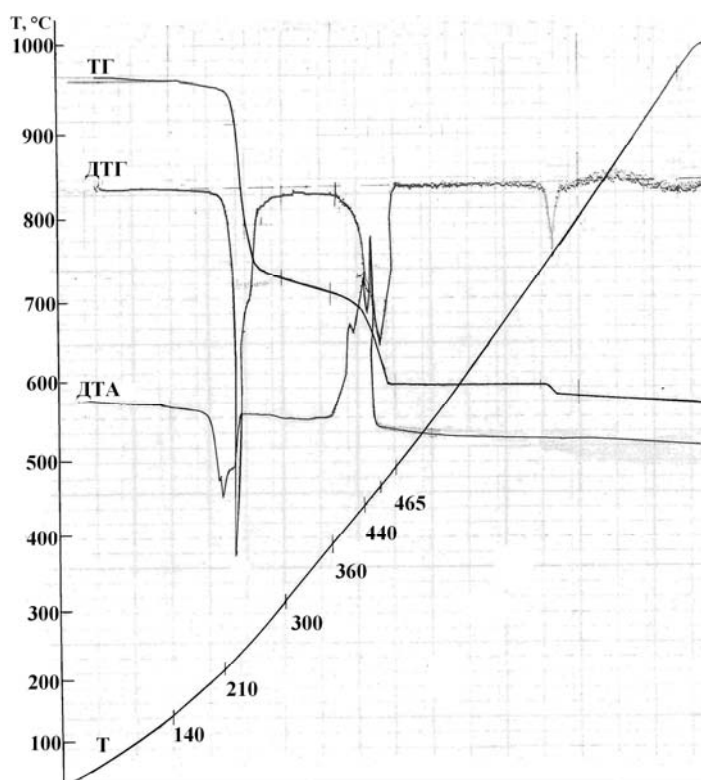


Рис. 2. Дериватограмма  $[PdThio_4]Cl_2$

некоторые переходы фаз – в виде экзотермических пиков.

На рис. 2 видно, что комплекс  $[PdThio_4]Cl_2$  разлагается ступенчато. На первом этапе в температурном интервале 140-310°C на дериватограмме отмечается эндотермический эффект, который сопровождается максимальной скоростью потери массы. Общая потеря массы на этом этапе составляет 52%, что свидетельствует о частичном разложении комплекса. Вероятно, на первом этапе происходит разрыв части химических связей комплекса, образование свободных радикалов, которые самопроизвольно стабилизируются за счет сопряжения с системой π-связей графита,

активирование поверхности графитового атомизатора продуктами разложения с образованием активных центров в виде оборванных химических связей. Подобные процессы исследованы автором [13] и методом ЭПР установлено появление и стабилизация свободных радикалов при температурах, отвечающих эндоэффектам на стадии пиролиза. Эти процессы ведут к первичной термостабилизации аналита при сравнительно низких температурах за счет метастабильного координирования соединений определяемого элемента на этих активных центрах (хемосорбции). При этом уменьшается диффузия аналита в холодные периферийные зоны атомизатора. Чем раньше начинается первичный пиролиз комплекса Pd(II), тем эффективнее его модифицирующая способность, что подтверждают данные рис.2 и табл.1, 2.

На втором этапе разложения – в интервале температур 360-465°C на дериватограмме отмечается выраженный экзотермический эффект,

сопровождающийся значительной потерей массы, который соответствует восстановлению палладия до свободного металла. Исследование состава продуктов термодеструкции комплекса Pd(II) с тиомочевинной при 1000°C рентгенофазовым методом показало практически полное восстановление Pd(II) до свободного металла.

Как известно, активными формами модификаторов на основе палладия являются металлический восстановленный палладий и/или его оксид [2].

Температурный диапазон восстановления палладия из соединения модификатора должен соответствовать температуре начала взаимодействия двух диспергированных взаимно растворимых твердых металлов (сплавление порошков), которое, согласно [14] начинается при температуре  $(0,3 - 0,4) t_{пл}$ , где  $t_{пл}$  – температура плавления более тугоплавкого компонента. Поскольку температуры плавления исследуемых металлов составляют соответственно (°C): Cd-321; Sb – 630; Pd – 1552, для всех элементов эта температура составляет  $0,3 t_{плавл}$  палладия, т.е. 466°C. В табл. 4 приведены значения температуры восстановления палладия из предложенных нами и используемых ранее химических модификаторов.

**Таблица 4.** Температура восстановления палладия из соединений

№ п/п	Модификатор	Температура восстановления Pd, °C
1	$[PdThio_4]Cl_2$	360-460
2	$PdCl_4^{2-}$	1000-1500 [2, 9]
3	$PdCl_2$	550 [2]
4	$[Pd(C_2O_4)_2]^{2-}$	100-200 [15]

Из данных табл. 4 видно, что из оксалатного комплекса палладий восстанавливается слишком рано, а из  $PdCl_2$ , особенно при избытке соляной кислоты слишком поздно. В случае  $[PdThio_4]Cl_2$  температура появления металлического палладия оптимальна, то есть металлический палладий появляется в аналитической зоне именно в том температурном интервале, когда созданы условия для взаимного растворения палладия и определяемого металла. В то же время ранее используемые модификаторы на основе предварительно восстановленного палладия [2] лишены преимуществ палладийкомплексных химических модификаторов, которые обусловлены наличием органической части модификатора. Кроме того, при их использовании значительно увеличивается продолжительность атомно-абсорбционного определения.

Таким образом, применение комплексного соединения палладия с тиомочевинной при устранении мешающих влияний хлоридной матрицы и термостабилизации аналита по сравнению с известными ранее модификаторами является предпочтительным. В частности, установлена его высокая эффективность при устранении депрессирующего влияния 0,1 М растворов азотной и соляной кислот, хлорида и сульфата натрия при ЭТААС определении кадмия и сурьмы в промышленных растворах.

*Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Алемасовой А.С. за участие в обсуждении результатов.*

## Список использованной литературы

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. — М.: Техносфера, 2009. — 782 с.
2. Волынский А.Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т. 59, № 6. — С. 566–586.
3. Voth-Beach L.M. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / L.M. Voth-Beach, D.E. Shrader // J. Anal. At. Spectrom. — 1987. — V. 2. — P. 45–50.
4. Zhuang Z.-X. Study of palladium and citric acid as a mixed matrix modifier for the determination of the volatile elements zinc and cadmium by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Z.-X. Zhuang, P.-Y. Yang, J. Luo, X.-R Wang., Huang B.-L. // Can. J. Appl. Spectrosc. — 1991. — V. 36. — P. 9–14.
5. Volynsky A.B. Comparison of different forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry / A.B. Volynsky, V. Krivan // J. Anal. At. Spectrom. — 1996. — V. 11. — P. 159–164.
6. Волынский А.Б. Применение органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т. 50. — С. 2–29.
7. Черняев И. И. Справочник. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / И.И. Черняев. — М.: Наука, 1964. — 338 с.
8. Welz B. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Performance for the determination of 21 elements / B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi // J. Anal. At. Spectrom. — 1992. — V. 7. — P. 1257–1271.
9. Pszonicki L. Behavior of the system: lead-sodium-chloride ions-palladium during atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry / L. Pszonicki, A.M. Essed // Chem. Anal. — 1993. — V. 38. — P. 759–770.
10. Савицкий Е.М. Сплавы палладия / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина. — М.: Наука, 1967. — 213 с.
11. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений / П.И. Крипякевич. — М.: Наука, 1977. — 271 с.
12. Volynsky A. Some processes occurring in graphite furnace used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers / A. Volynsky, S. Tikhomirov, V. Senin V., A. Kashin // Anal. Chim. Acta. — 1993. — V. 248, № 2. — P. 367–377.
13. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе / А.С. Алемасова. — Донецк: ДонГУ, 1997. — 297 с.
14. Кагановский Ю.С. Низкотемпературное образование твёрдых растворов в поверхностных слоях кристаллов при шлакообразовании диспергированных частиц / Ю.С. Кагановский, Ф. Лофай, А.О. Парицкая // Порошковая металлургия. — 1994. — Т. 6. — С. 6–16.
15. Dollimore D. The thermal decomposition of oxalates / D. Dollimore // Thermochim. Acta. — 1987. — V. 117. — P. 331–363.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

**Н.Д. Щепіна КОМПЛЕКС ПАЛАДІЮ(II) З ТІОСЕЧОВИНОЮ ЯК ХІМІЧНИЙ МОДИФІКАТОР В ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНІЙ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ ЛЕГКОЛЕТКИХ НЕКАРБІДОУТВОРЮЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Для термостабілізації сполук легколетких некарбідотворюючих елементів при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні в складних об'єктах запропоновано новий хімічний модифікатор – комплекс паладію(II) з тіосечовиною. На модельних системах досліджені високотемпературні процеси перетворення модифікатора в ході атомізації та встановлені фактори, що визначають його ефективність.

**Ключові слова:** електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, визначення металів, хімічний модифікатор.

**N.D. Shchepina PALLADIUM(II) COMPLEX WITH THIOUREA AS A CHEMICAL MODIFIER IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OF VOLATILE NON CARBIDE-FORMING ELEMENTS**

The new chemical modifier palladium(II) complex with thiourea for temperature stabilization of volatile non carbide-forming elements compounds in electrothermal atomic absorption determination in complex composition objects was proposed.



*High-temperature processes of proposed modifier transformation during atomization and the factors determining its effectiveness were studied on model systems.*

*The proposed modifier has a low own nonselective absorption, provides a low-temperature thermal stabilization of analytes compounds during the early pyrolysis stages by step decomposition of the complex and recovery of palladium(II) to the metal, shifts the analytical signal of analytes to a higher temperatures range, leads to increasing of the maximum pyrolysis temperature for cadmium and antimony on 600 and 350 ° C, respectively. The high efficiency of the proposed modifier while eliminating the depressing effect of 0.1 M nitric acid and hydrochloric acid solutions, sodium chloride and sulfate in ETAAS determination of cadmium and antimony in industrial solutions has been shown.*

**Keywords:** *electrothermal atomic absorption spectroscopy, determination of metals, chemical modifier.*

**Щепина Наталья Дмитриевна** – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: shnata71@mail.ru

УДК 546.56:54-386

**Д.А. Кутолей** (ООО «НПЦ РЕАКОМ», г. Днепропетровск), **С. А. Безбородько**, канд.мед.наук, доцент (Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара), **А.В. Штеменко**, д-р хим.наук, проф. (ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»)

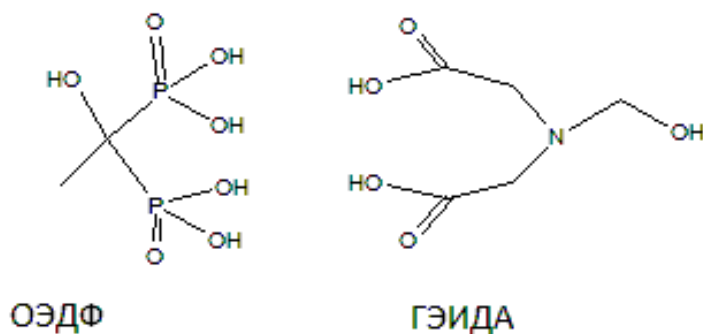
## ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ

*Методами спектрофотометрии и ионометрии исследовано комплексообразование ионов  $Cu^{2+}$  с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислотой в присутствии двух дополнительных низкодентатных лигандов – 2-аминоэтанола и этилендиамина в водных растворах. Показано образование смешанолигандных комплексных соединений и рассчитаны их константы устойчивости.*

**Ключевые слова:** смешанолигандные комплексы, ионы меди, гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота.

Комплексоны, как класс полидентатных лигандов, образуют комплексные соединения различного состава, в которых его дентатность может изменяться по отношению к катиону-комплексообразователю [1]. Известны полиядерные комплексные соединения, в которых комплексон как лиганд проявляет по отношению к атомам металла максимальную дентатность [2,3], однако координационная ёмкость центрального иона-комплексообразователя не достигается и соединение по отношению к лигандам является ненасыщенным, и, следовательно, реакционноспособным. Это позволяет проводить целенаправленный синтез комплексных частиц с заданными параметрами – составом координационной сферы, устойчивостью, соотношением разных лигандов [4].

Некоторые комплексоны не могут реализовать свою максимальную дентатность и в случае монокомплексонатов. Так, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ,  $H_4hedpa$ ), потенциально может образовывать комплексы, реализуя дентатность 7, только в случае полиядерных комплексов [5]. Комплексон аминокарбоксилатного типа – N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота (ГЭИДА,  $H_2heida$ ), может быть как тетрадентатным, так и тридентатным, легко вступая в реакции дополнения координационной сферы иона-комплексообразователя другими лигандами [6]. На рис.1 показано строение молекул этих комплексонов.



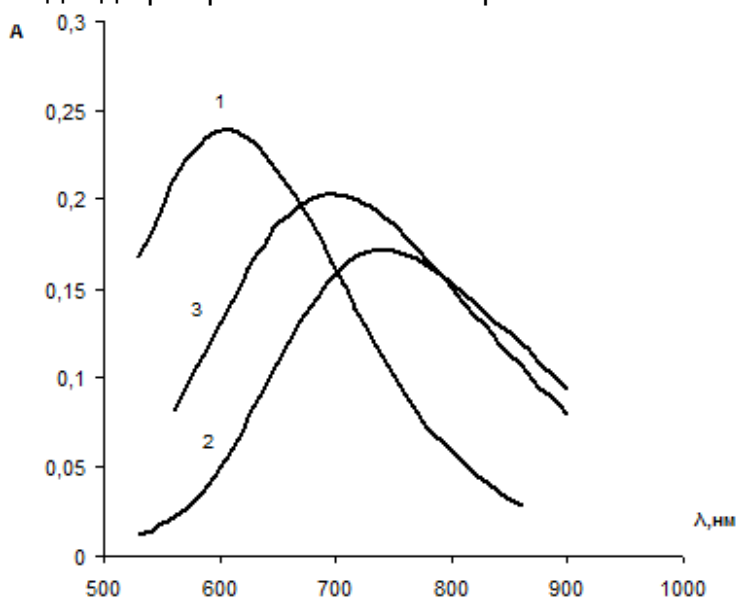
**Рис.1.** Структурные формулы молекул комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой и N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислот

### Экспериментальная часть

Исследование процессов комплексообразования проводилось в водных растворах на спектрофотометре «СФ-46» в стеклянных кюветах с  $l=0,5\text{см}$ , потенциометрические измерения проводились на рН-метре-милливольтметре «150-МА» со стеклянным комбинированным электродом «ЭСК10601/7». Используемые реактивы соответствовали марке «ч.д.а». Реагент N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота был приготовлен по методике[7]. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для калибровки стеклянного электрода использовались свежеприготовленные буферные растворы. Ионная сила и рН растворов поддерживались постоянными с помощью растворов  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaOH}$ .

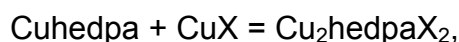
### Результаты и их обсуждение

Образование биядерных смешанолигандных оксиэтилидендифосфонатов исследовали спектроскопическим методом изомолярных серий. Присутствие второго лиганда оказывает существенное значение на положение максимума поглощения комплекса меди(II) с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой рис.2



**Рис.2.** Спектры поглощения растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0097 моль/л), ОЭДФ (hedpa) и дополнительный лиганд 2-аминоэтанол (mea) : 1- 0,02 моль/л mea ,2 -0,01 моль/л hedpa, 3 - 0,01моль/л hedpa 0,02 моль/л mea , рН =8,5,  $l=0.2\text{ M KNO}_3$

Константы равновесия реакций



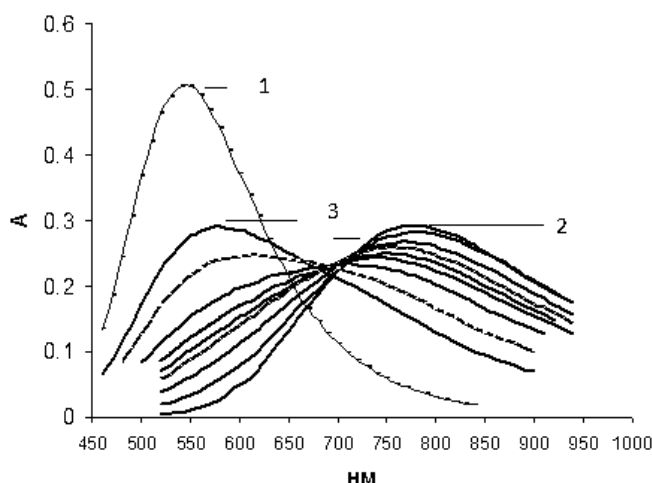
характеризующих устойчивость биядерных смешанолигандных комплексов к распаду на моноядерные определялись нами ранее [8].

Комплексы образуются при pH более 7,5. Константы устойчивости приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Константы присоединения и общие константы устойчивости смешанолигандных комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с некоторыми лигандами

Комплекс	$\lg\beta_{\text{присоединения}}$	$\lg K$	метод
$[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$	4,70	16,5	pH-метрич.
$[\text{Cuhedpa(en)}_2]^{3-}$	-	19,2	pH-метрич.
$[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$	2,42	14,2	pH-метрич.
$[\text{Cu}_2\text{hedpaen}_2]^{2-}$	1,69	33,09	СФ-метрич.
$[\text{Cu}_2\text{hedpamea}_2]^{2-}$	1,89	20,37	СФ-метрич.
$[\text{Cuheidaen}]$	2,79	13,79	СФ-метрич.
$[\text{Cuheidamea}]$	2,08	13,08	СФ-метрич.

Смешанолигандные комплексы состава медь(II) : ОЭДФ : низкодентантный лиганд были описаны нами в работе [9]. На рис.3 показано изменение электронных спектров при увеличении концентрации лиганда этилендиамина по отношению к концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и анионов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты при pH = 5,5.

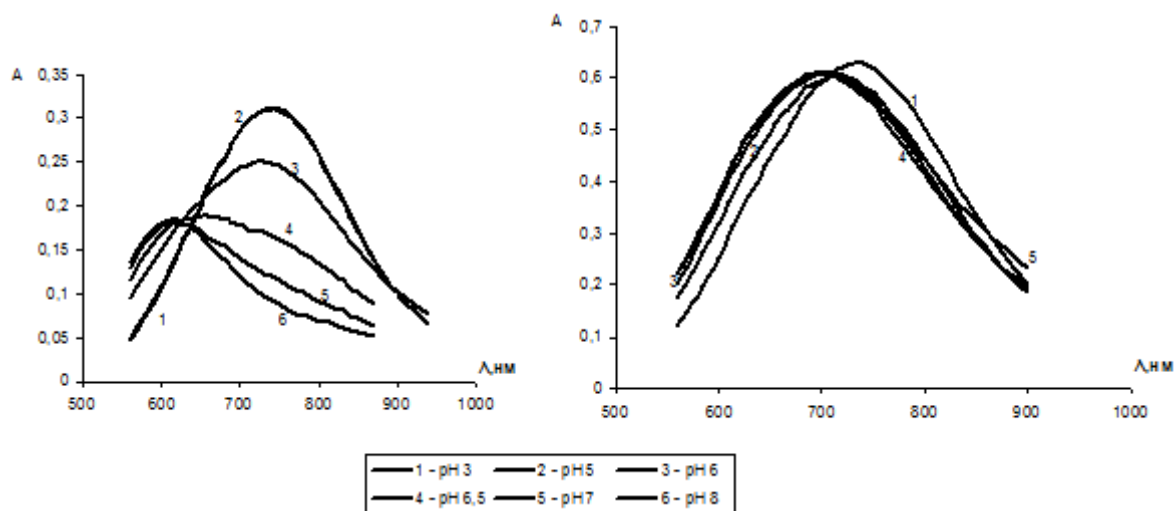


**Рис.3.** Спектры поглощения растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (0,008 моль/л), ОЭДФ (hedpa) (0,005 моль/л) и дополнительный лиганд этилендиамин (en). 1 – c(en) – 0,08 моль/л, 2 – c(hedpa) – 0,08 моль/л, 3 – c(hedpa) – 0,08 моль/л, c(en) – 0,025 – 0,25 моль/л

Образование комплексов данного состава и их константы устойчивости определены методом потенциометрического титрования с последующим компьютерным моделированием по методике [10]. Константы устойчивости приведены в таб. 1.

Образование смешанолигандных комплексов состава медь(II) : ГЭИДА: низкодентантный лиганд было исследовано спектрофотометрическим методом.

Накопление комплексных частиц в водных растворах, содержащие два лиганда начинает происходить при  $\text{pH}=7,0-8,0$  (рис.4). Константы устойчивости комплексов приведены в таб. 1.



**Рис.4.** Спектры поглощения растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0097 моль/л), ГЭИДА (heida) (0,005 моль/л) и дополнительный лиганд этилендиамин (en) (слева на рис.) 2-аминоэтанол (mea) (0,0097 моль/л) и (справа на рис.) (0,0097 моль/л) при различных  $\text{pH}$  водного раствора

В реакциях комплексообразования в водных растворах N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусная кислота по отношению к иону-комплексообразователю  $\text{Cu}^{2+}$  проявляет ту же дентатность, что и 1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота в моноядерных комплексах. Таким образом, оба комплексона образуют координационно-ненасыщенные соединения для ионов меди(II) с координационным числом 5-6. Комплексы с этилендиамином во всех случаях обладают большими значениями констант устойчивости, чем аналогичные комплексы с 2-аминоэтанолом. Комплексы  $[\text{Cuheidamea}]$  и  $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$  обладают близкими константами присоединения, что может говорить об их похожем строении. Константы присоединения дополнительных лигандов для комплексов  $[\text{Cuhedraen}]^{2-}$  и  $[\text{Cuheidaen}]$  различаются сильнее в виду того что этилендиамин в отличие от 2-аминоэтанола в подобных смешанолигандных комплексах выполняет, скорее всего, бидентантную функцию. На наш взгляд, образование смешанолигандных комплексов с ОЭДФ и этилендиамином, как лигандами с различными донорными центрами (O, N), позволяет максимально эффективно реализовать в одной координационной сфере иона  $\text{Cu}^{2+}$  два лиганда различной природы. Этот факт хорошо соотносится с принципом образования и устойчивости разнолигандных комплексов[11].

Биядерные комплексонаты с N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислотой как голигандные, так и гетеролигандные в условиях эксперимента не были обнаружены. Это может быть объяснено тем, что образование биядерных разнолигандных комплексонатов с этим лигандом стерически невозможно, а дополнение координационной сферы ионов  $\text{Cu}^{2+}$  может происходить посредством образования мостиковых цепочечных комплексов с соотношением  $\text{M} : \text{L} = 1:1$ , в которых функцию мостикового лиганда выполняет сам комплексон.

**Список использованной литературы**

1. Амиров Р.Р. Полиядерные и разнолигандные комплексы меди(II) и никеля(II) с 1-оксизтандифосфоновой кислотой / Р.Р. Амиров, З.А. Сапрыкова // Ж.О.Х. — 1987. — Т. 57, Вып.7. — С. 1526–1529.
2. Uchtman V.A. Structural Investigations of Calcium Binding Molecules / Uchtman V.A. // The Journal of Physical Chemistry. — 1972. — Vol. 76, № 9. — P. 1310.
3. Ping Yin  $\text{Cu}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2\}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$  : a novel, three-dimensional copper diphosphonate with metamagnetism / Ping Yin, Li-Min Zheng, Song Gao, Xin-Quan Xin // Chem. Commun. — 2001. — P. 2346–2347.
4. Козловский Е.В. Структурно-термодинамические особенности реакции присоединения моно- и бидентантных лигандов к этилендиаминтераацетатам никеля, меди и цинка в водном растворе / Е.В. Козловский, А.Я. Фридман // ЖНХ. — 1991. — Том 36, Вып.6. — С. 21–28.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я. Физико-химические свойства, классификация комплексонов и комплексоноватов и их применение в народном хозяйстве, Комплексоны и хелатообразующие сорбенты / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина. — М., 1982. — С. 17–18.
6. Цабель М. Кристаллические структуры комплексов кобальта(II) с N-(2-гидроксиэтилиминодиуксусной и N,N-бис(2-карбамоилэтил)аминоуксусной кислотами  $\text{Co}(\text{heida})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{bsegly})(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / М. Цабель, А.Л. Позняк, В.И. Павловский // ХХХХХ. — 2006. — Т. 47, №5. — С. 994–998.
7. Schwarzenbach G. Preparation of iminodiacetic acid compounds / Schwarzenbach G., Anderegg, Schelder W., Senn H. // Helv. Chim. Acta. — 1955. — V. 38. — P. 1166.
8. Кутолей Д.А. Взаимодействие оксизтилидендифосфонатов меди с этилендиамином и 2-аминоэтанолом в водных растворах / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Украинский химический журнал. — 2011. — Т. 77, № 7-8. — С. 84–89.
9. Кутолей Д.А. Взаимодействие комплексоновата меди на основе ОЭДФ с некоторыми алифатическими аминами / Д.А. Кутолей, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — Т. 2. — С. 125–130.
10. Холин Ю.В. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту / Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, С.А. Мерный // Вестник Харьковского университета. Химия. — 1999. — Вып. 3 (26), № 437. — С. 17–35.
11. Яцимирский К.Б. О совместимости разнородных лигандов / К.Б. Яцимирский // Журн. неорг. химии. — 1971. — Вып. 16, № 3. — С. 585–590.

Надійшла до редколегії 22.01.2013.

**Д.О.Кутолей, С.А.Безбородько, О.В.Штеменко ОБРАЗОВАНИЕ СМШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Cu}(\text{II})$  НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ СРЕДНЕЙ ДЕНТАТНОСТИ**

Методами спектрофотометрії та іонометрії досліджено комплексоутворення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  1-гідроксietiлидендифосфоною та N-(2-гідроксietiл)імінодіоцтовою кислотами в присутності двох додаткових низькодетатних лігандів – 2-аміноетанолу та етилендіаміну у водних розчинах. Показано утворення змішанолігандних комплексних сполук та розраховані їх константи стійкості.

**Ключові слова:** змішанолігандні комплекси, іони міді, гідроксietiлидендифосфонова кислота, N-(2-гідроксietiл)імінодіоцтова кислота.

**D.A.Kutoley, S.A.Bezborod'ko, A.V.Shtemenko FORMATION OF COPPER(II) MIXED-LIGAND COMPLEXES ON THE BASIS OF MEDIUM DENTATE COMPLEXONES**

The complex formation of cupric ions  $\text{Cu}^{2+}$  with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods. Formation of mixed ligand complex compounds was shown and their stability constants were calculated.

There are some poly-metal complex compounds with the central metal ion which maximum coordination capacity is not achieved and such complexes are unsaturated by ligands, so they have high reaction ability. It makes possible to provide the purposeful synthesis of complex compounds with specified parameters, namely coordination sphere content, stability, ratio of different ligands.

The complex formation of cupric ions  $\text{Cu}^{2+}$  with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDPH) and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid (HEIDA) in the presence of such additional low dentate ligands as 2 – amino ethanol and ethylene diamine in aqueous solutions was researched by spectrophotometric and ionometric methods.

Formation of binuclear different-ligand hydroxyethylidene diphosphonates was investigated by spectrophotometric method of “permanent molar series”. The location of absorption maximum of copper(II) complex with 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid essentially depends on the second ligand presence.

The complexes containing copper(II) : HEDPH : low-dentate ligand and their stability constants were determined by potentiometric titration method followed by computer modelling.

Formation of mixed-ligand complexes consisting of copper(II) : HEIDA : low-dentate ligand was examined by spectrophotometric method. The complex particles accumulation occurs at pH 7.0-8.0 in water solutions containing two different ligands.

The constants of ligand adjunction and general stability constants of mixed-ligand complexes of 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid and N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid with additional ligands 2 – amino ethanol and ethylene diamine were calculated.

The ethylene diamine complexes possess larger stability constants than the similar complexes of 2 – amino ethanol both for HEDPH and HEIDA. The complex particles  $[\text{Cuheidamea}]$  and  $[\text{Cuhedpamea}]^{2-}$  have close value of adjunction constants so it could be an evidence of their similar structure. The constants of additional ligands adjunction for  $[\text{Cuhedpaen}]^{2-}$  and  $[\text{Cuheidaen}]$  complexes differ considerably because of supposedly bidentate effect of ethylene diamine in such different-ligand complexes unlike 2 – amino ethanol.

The binuclear complexonates of N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid both homo- and hetero-ligand were not detected under experimental conditions. It could be explained by steric difficulties for this ligand to form binuclear different - ligand complexes.

**Key words:** mixed ligand complex compounds, cupric ions, 1 – hydroxyethylidene diphosphonic acid, N-(2-hydroxyethyl) iminodiacetic acid.

**Кутолей Денис Алексеевич** – аспирант кафедры неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», руководитель по научно-производственным связям ООО «НПЦ» РЕАКОМ», г.Днепропетровск, Украина, email: [kutoley@mail.ru](mailto:kutoley@mail.ru).

**Безбородько Сергей Анатольевич** – канд.мед.наук, доцент кафедры клинической лабораторной диагностики, Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, г.Днепропетровск, Украина.

**Штеменко Александр Васильевич** – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г.Днепропетровск, Украина; email: [shtemenko@ukr.net](mailto:shtemenko@ukr.net)

УДК 538.95+945

**В.Ф. Русаков**, д-р физ.-мат.наук (Донецкий национальный университет)

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РТУТНОЙ КЕРАМИКЕ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ

В работе представлен обзор результатов, связанных с размерными эффектами, возникающими в сверхпроводящих сплавах, относящихся к жестким сверхпроводникам второго рода, в переменных внешних магнитных полях. Показано, что аномальные необратимые явления в поглощении гранулярной ртутной керамики можно объяснить наличием вихрей Абрикосова в гранулах и их влиянием на критический ток слабосвязанной среды. Пик поглощения в сверхпроводящих  $\text{Nb}_3\text{Al}$  и  $\text{NbTi}$  возникает при определенном соотношении между характерным размером образца и глубиной проникновения магнитного поля. Модель размерного эффекта позволяет рассчитать сопротивление сверхпроводника в режиме течения магнитного потока.

**Ключевые слова:** размерный эффект, жесткий сверхпроводник второго рода, гранулярная сверхпроводящая керамика, намагниченность, радиочастотное поглощение, термически активированное течение магнитного потока.

## 1 Импеданс гранулярной пластины $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и размерные эффекты; роль сильного магнитного поля

В первой части работы рассматривается намагниченность и радиочастотное поглощение в пластине ртутной керамики с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c=135\text{K}$  [1]. Объясняются особенности аномальных необратимых явлений в поглощении, на основе модели, учитывающей влияние вихрей Абрикосова в джозефсоновских контактах на критический ток слабосвязанной среды.

Гетерогенная природа ВТСП керамик, влияет на их магнитные и электрические свойства, проявляясь через необратимые и нелинейные явления. Такие объекты представляются как матрица джозефсоновски соединённых сверхпроводящих гранул, в которой границы зерен действуют как джозефсоновские контакты. Джозефсоновский ток, проходящий через границы гранулы, является намного более слабым, чем индуцированный экранирующий ток внутри самой сверхпроводящей гранулы. Измерение статической намагниченности и эксперимент в переменном поле являются информативными относительно меж - и внутригранульных сверхпроводящих свойств. Применение указанных экспериментальных методов, позволило авторам [1] получить характеристики  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  керамики во внешнем магнитном поле до 12Тл.

### 1.1. Образцы и методы измерений

Исследование импеданса  $Z=R+iX$  было проведено на автодинном детекторе. В эксперименте регистрировалось изменение поглощения  $\Delta R \sim \Delta \chi''$ , а также изменение резонансной частоты  $\Delta f \sim \Delta X \sim \Delta \chi'$ , где  $\chi'$  и  $\chi''$  соответственно мнимая и действительная части динамической восприимчивости. Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре. Образцы  $\text{Hg}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  были приготовлены по оригинальной методике, которая отличается от стандартной созданием условий для дополнительного кислородного допирования. Для этой цели прекурсор  $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$  был синтезирован при 920К в течение 72 часов в кислородной атмосфере. Заключительная фаза синтеза также проводилась в атмосфере кислорода в течение 6 часов; с использованием исходных материалов  $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{HgO}$  и  $\text{PbO}$ , которые смешивались в соотношении 1:0.8:0.2. Рентгеновский анализ показал, что в состав образцов входит приблизительно 30% фазы Hg-1223 со следующими параметрами:  $a=b=3.856\text{\AA}$ , и  $c=15.89(2)\text{\AA}$ .

Экспериментальные исследования проведены при различных значениях температур и внешних магнитных полей.

### 1.2. Результаты

**Намагниченность.** На рис. 1.1 представлены результаты измерения статической намагниченности  $M$  при охлаждении в нулевом (ZFC) и не нулевом (FC) магнитных полях.

По-видимому, имеют место три фазы сверхпроводящего перехода с соответствующими значениями критической температуры  $T_c$ : 135К, 124К и 60К.

На вставках рис. 1.2 ( $\chi = \frac{M}{H}$  - статическая восприимчивость) видно, что при  $T=4.2\text{K}$  критическое поле межгранульных связей составляет  $H_{c1}^j=5$  эрстед, а для

гранул  $H_{c1}^g = 70$  эрстед. Магнитные гистерезисные петли записывались в температурном диапазоне от 4.2К до 115К во внешнем поле до 12Тл.

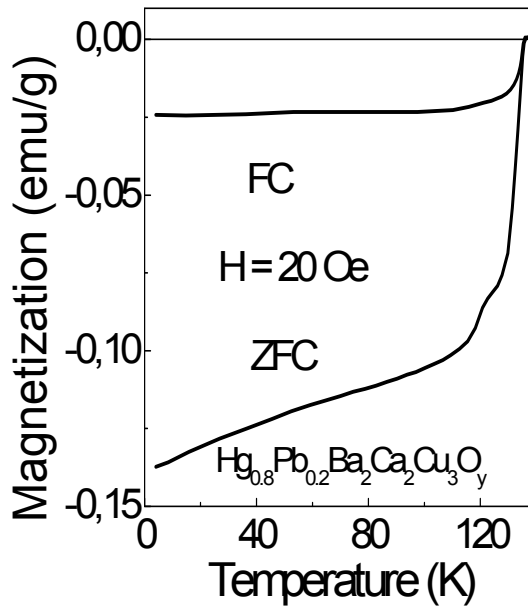


Рис. 1.1. DC - измерения намагниченности  $M$  при охлаждении в нулевом (ZFC) и не нулевом (FC) магнитных полях

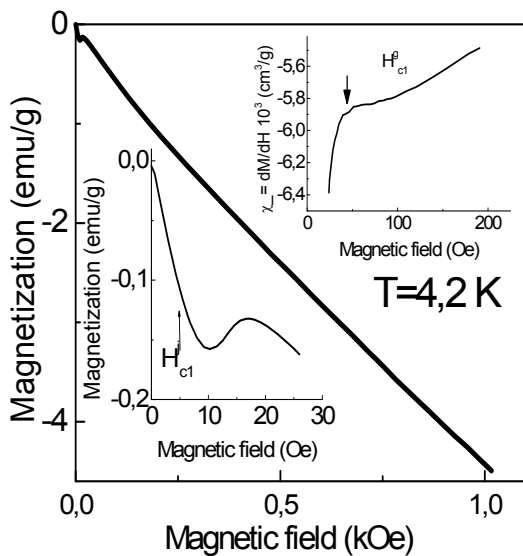


Рис. 1.2. Зависимость намагниченности от магнитного поля

На рис. 1.3, представлен типичный вид петель гистерезиса намагниченности, на основе которых проводились оценки внутригранульной плотности критического тока, оценки выполнены в модели Бина:

$$J = 30 \frac{\Delta M}{a}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta M(\text{emu}/\text{cm}^3)$  - ширина гистерезисной петли,  $a$  - характерный размер гранулы, ( $a \approx 10 \mu\text{m}$ ).

Зависимость  $J_c(T)$  представлена на рис. 1.4. Непрерывные линии могут быть

аппроксимированы экспоненциальной зависимостью  $A(H)\exp(-T/T_0)$ , где  $A(H=1\text{Tл})=3A/\text{cm}^2$ ,  $A(H=0.5\text{Tл})=4A/\text{cm}^2$ ,  $T_0 \approx 12\text{K}$ .

**Радиочастотное поглощение.** На рис. 1.5 представлены  $R$  и  $X$  как функции температуры при различных значениях магнитного поля. Наблюдаются два пика поглощения электромагнитного поля. В соответствии с моделью, предложенной в [2], первый из них,  $T_{max}^i$  связывается с размерным эффектом на толщине пластины  $d$  (радиочастотное проникновение на глубину  $\delta$  вдоль границ гранул равно  $d/2$ ).



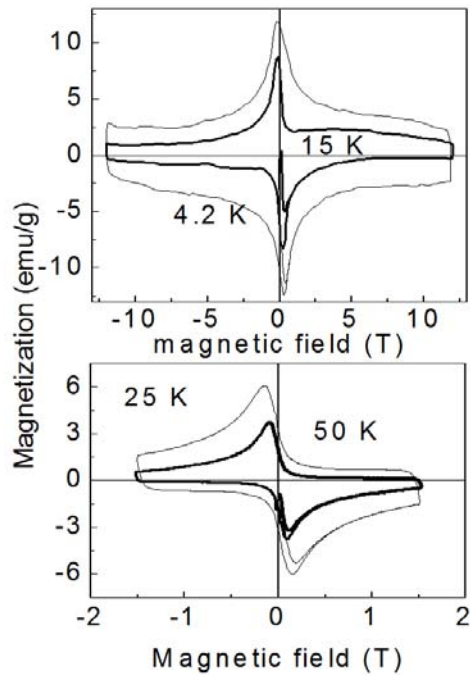


Рис. 1.3. Типичные петли гистерезиса намагниченности при различных температурах

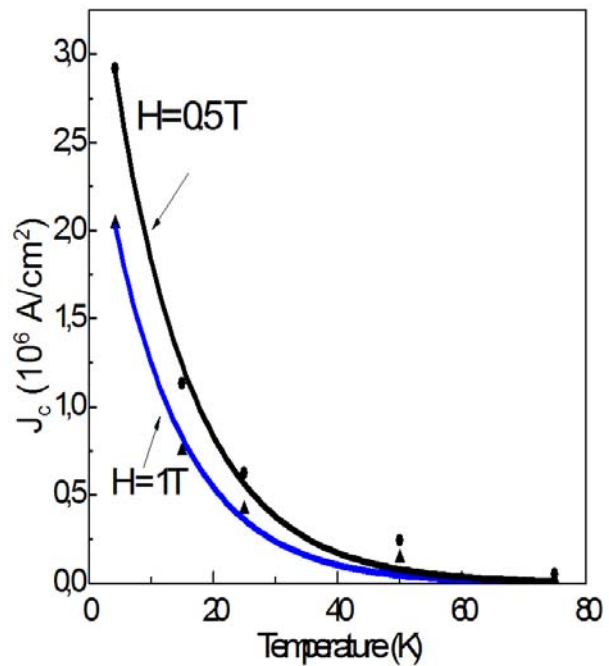


Рис. 1.4. Зависимость критического тока от температуры, при различных значениях магнитных полей

Второй максимум  $T_{max}^g$  является размерным эффектом на гранулах. Минимум  $R(T)$ , при  $T_{min}$ , разделяет межгранулярный и внутригранулярный вклады в RF - поглощение. Температура  $T_{min}$  приблизительно равна температуре фазовой когерентности (температуре межгранулярного токового состояния) для слабосвязанной среды  $\text{HgPbBaCaCuO}$ . Определенная таким образом  $H$ - $T$  диаграмма проникновения и поглощения электромагнитного поля показана на рис. 1.6.

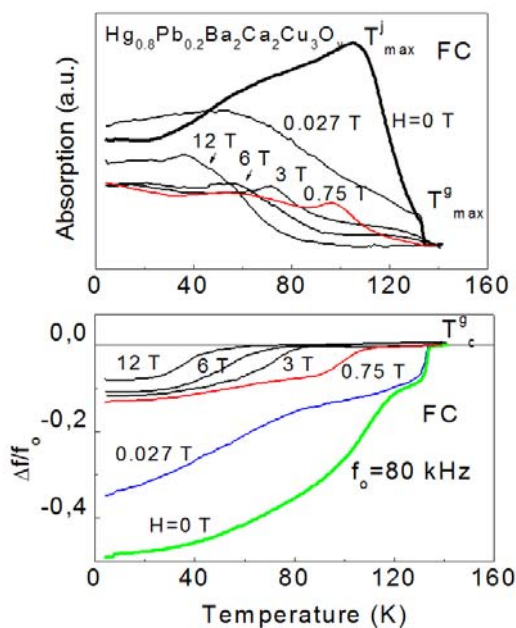


Рис. 1.5.  $R$  и  $X$  как функции температуры при различных значениях магнитного поля

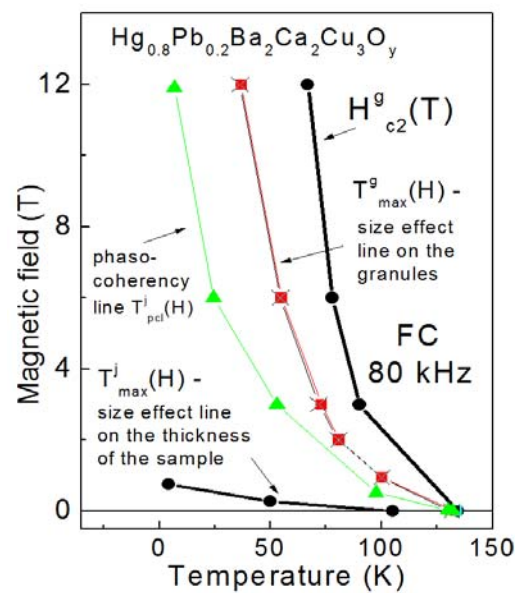


Рис. 1.6. Линия размерного эффекта на толщине образца  $T_{max}^g(H)$ , линия размерного эффекта на гранулах  $T_{max}^g(H)$  и линия фазовой когерентности  $T_{phc}^j \cong T_{min}(H)$  и второе критическое поле

На этом рисунке представлены: линия размерного эффекта на толщине образца  $T_{max}^i(H)$ , линия размерного эффекта на гранулах  $T_{max}^g(H)$ , линия фазовой когерентности  $T_{phc}^i \cong T_{min}(H)$  и второе критическое поле гранул, как функция температуры  $H_{c2}^g(T)$ . Измерения проведены в ФС – режиме на частоте 80кГц. Однако при уменьшении температуры может иметь место (например, в соответствии с моделью, представленной в работе [3]) проявление нелинейного отклика, сопровождающего установление фазовой когерентности между гранулами, который может быть использован для более точного определения температуры фазовой когерентности  $T_{phc}^i$  как в объёмных ВТСП со слабыми связями [4], так и в плёнках [5].

Гранулированные высокотемпературные сверхпроводники хорошо известны своими аномальными необратимыми явлениями [6,7], обусловленными в основном наличием джозефсоновских контактов и пиннингом магнитного потока в них. Из данных, представленных на рис. 1.7, видно, что в ртутной керамике также присутствует аномальный гистерезис и увеличение поглощения при уменьшении магнитного поля. Таким образом, гистерезис  $R(H)$ , когда  $\delta > d/2$ , обуславливается аномальным гистерезисом критического тока  $J_c(H)$ , который характеризуется возрастанием величины  $J_c$  в процессе реверса сканирующего магнитного поля.

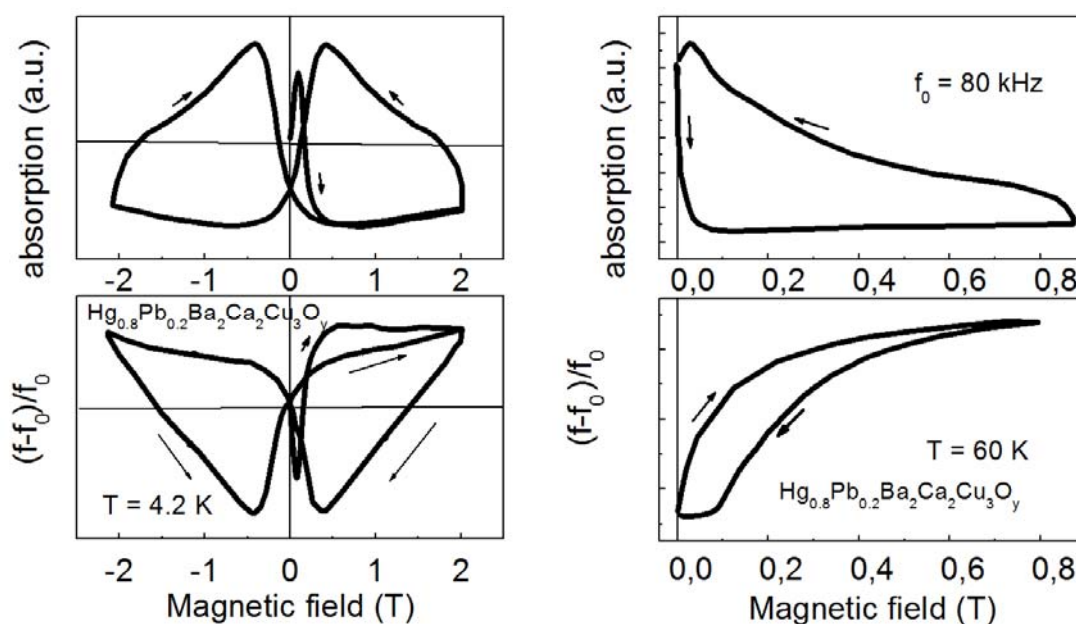


Рис. 1.7. Зависимость поглощения от магнитного поля

В соответствии с моделями, предложенными в работах [8,9] причина такого поведения  $J_c(H)$  объясняется тем, что часть захваченного гранулами магнитного потока, может менять направление во время реверса внешнего магнитного поля, что приводит к ослаблению локальных межгранульных полей. Такие компенсационные модели, по крайней мере, качественно способны объяснить гистерезис плотности критического тока  $J_c$  в низких полях ( $H \leq 100 \text{ э}$ ), т.е. когда намагниченность гранул  $M_g$ , обусловленная захватом магнитного потока, имеет порядок величины внешнего магнитного поля. Однако гистерезисные явления также имеют место и в больших полях, до  $H=10 \text{ Тл}$ , когда выполняется неравенство  $\mu_0 H \gg M_g$ , и, следовательно, захваченный гранулами магнитный поток, не может существенно влиять на величину межгранульного поля. Результаты детального исследования этих явлений, представленные в

[10] показывают, что явление гистерезиса динамической восприимчивости для керамик со слабыми связями и, вероятно, необратимые явления, наблюдающиеся при изучении других характеристик, могут быть объяснены существованием гистерезиса критического тока межгранульных контактов во всём диапазоне изменения внешнего поля  $H \leq 12$  Тл. При таком подходе не требуется компенсации межгранульных полей. Рассмотрение строится следующим образом.

Отклик критического тока джозефсоновских связей на магнитное поле  $H$ , определяется не самой величиной магнитного поля  $H$  между границами сверхпроводящих гранул, как обычно предполагается, а величиной индуцированного в гранулах поверхностного тока  $J_{sf}$ , который, в соответствии с уравнением Максвелла, задаётся производной поля  $H$  по нормали к поверхности образца  $J_{sf} = -dH/dy$ . Если вихри Абрикосова еще не проникли в берега слабосвязанного контакта, то поверхностный ток в гранулах  $J_{sf}$  совпадает с мейсснеровским экранирующим током  $J_{sm}$ , экспоненциально убывающим вглубь гранулы [10]. В этом случае критический ток джозефсоновских контактов определяется стандартной зависимостью от магнитного поля [11].

Как только абрикосовские вихри начинают проникать в берега контакта, появляется градиент плотности этих вихрей, который порождает дополнительную составляющую поверхностного тока  $J_c^g$ . При этом амплитуда мейсснеровской составляющей плотности поверхностного тока  $J_{sm}$  определяется скачком индукции на границе раздела межзёренное пространство – гранула, а не величиной магнитного поля в зазоре. Таким образом, получается, что  $J_{sm}$  определяется обратимой частью намагниченности гранул  $M_{eq}$ , а именно:  $J_{sm} = -M_{eq}/\lambda_g$ ; ( $\lambda_g$  – глубина проникновения поля в гранулы). Т.е. после того как вихри уже вошли в гранулы, поверхностный ток состоит из обратимой "мейсснеровской" составляющей  $J_{sm}$ , направление которой определяется ориентацией внешнего магнитного поля, и необратимой составляющей  $J_c^g$ , определяемой критическим током гранул и обусловленной пиннингом абрикосовских вихрей в гранулах. В нарастающем поле  $H \uparrow$ , когда вихри входят в сверхпроводящую гранулу, их плотность в поверхностном слое выше, чем в объеме и, таким образом,  $J_c^g$  складывается с  $J_{sm}$ :  $J_{sf}(H \uparrow) \approx J_{sm} + J_c^g$ , здесь  $J_{sf}(H \uparrow)$  – суммарная плотность поверхностного тока в возрастающем магнитном поле. В убывающем поле  $H \downarrow$ , плотность вихрей в объеме убывает по мере приближения к поверхности гранулы, поэтому  $J_c^g$  меняет знак, тогда как направление  $J_{sm}$ , связанное с направлением межгранульного поля, не изменяется. Это приводит к уменьшению суммарной плотности поверхностного тока, т.е.  $J(H \downarrow) = J_{sm} - J_c^g$ . Возникающее различие в величине плотности поверхностных токов гранул в возрастающем  $J(H \uparrow)$  и убывающем  $J(H \downarrow)$  магнитных полях, приводит к гистерезису плотности критического тока керамики  $J_c$ . Наиболее выражено, гистерезисные явления должны проявляться в сверхпроводниках, у которых плотность обратимой "мейсснеровской" составляющей  $J_{sm}$  и плотность критического тока гранул  $J_c^g$  – имеют одинаковый порядок величины. Для отдельных джозефсоновских контактов критический ток в нарастающем поле меньше, чем в убывающем, а именно:  $J(H \uparrow) < J(H \downarrow)$ . В соответствии с доминирующими концепциями, RF – поглощение  $R$  прямо связано с  $J_c$ :  $R \sim J_c$  для  $\delta > d/2$  и  $R \sim 1/J_c$  для  $\delta < d/2$ . Следовательно:  $R(H \uparrow) < R(H \downarrow)$ . Таким образом, физическая сущность основных

характеристик гистерезиса поглощения (рис.1.7) может быть объяснена на основе модели размерных эффектов, предложенной в работе [10].

## 2 Размерный эффект в соединениях Nb<sub>3</sub>Al и NbTi

В данном разделе представлены результаты измерения импеданса сверхпроводящего поликристаллического сплава Nb<sub>3</sub>Al, характеризующегося высокой плотностью критического тока и большим значением второго критического поля, как функции температуры и магнитного поля [12] и сверхпроводящего сплава NbTi. Используя эти результаты и применяя модель размерного эффекта, авторами [12] рассчитана проводимость в режиме течения потока для сверхпроводящего сплава Nb<sub>3</sub>Al вблизи критической температуры.

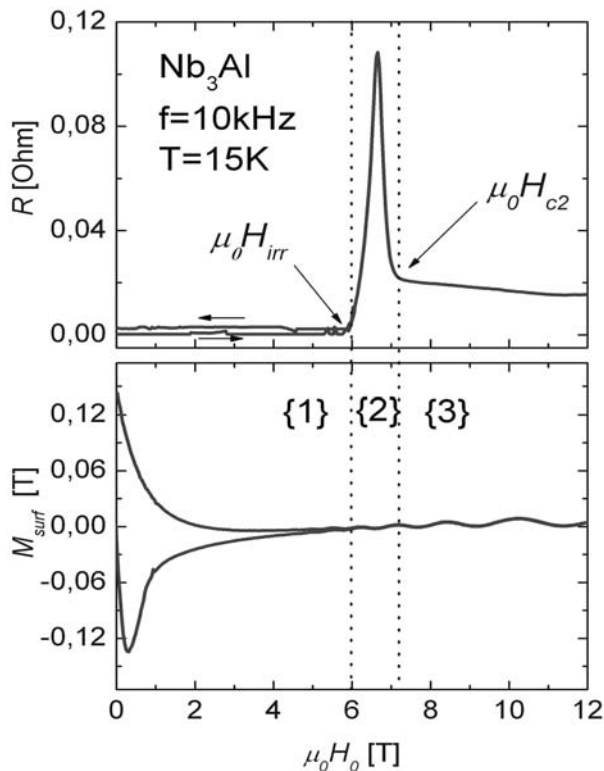
Одним из основных методов изучения электродинамики сверхпроводящего состояния является измерение комплексной восприимчивости,  $\chi = \chi' - i\chi''$ . Результаты, полученные этим методом, могут быть сопоставлены с результатами по измерению импеданса,  $Z = R + iX$ , ( $R \sim \chi''$ ,  $X \sim \chi'$ ). Впервые такой подход был использован в работах [13, 14]. В этих работах наблюдался максимум в поглощении в стандартных сверхпроводниках (олово, оловянно-свинцовые сплавы). Авторы работ, связали этот максимум со степенью чистоты и волокнистости структуры исследуемого материала. В работе [15] были проведены измерения для бездефектного сплава NbTa. Для описания наблюдаемого максимума, Clem и др. использовали модель средней проводимости в режиме течения потока. В работе [16] было показано, что пик в поглощении связан с вихревыми токами, подобно тому, как это имеет место в нормальном металле. Кроме того, с использованием модели средней проводимости, было показано, почему пик поглощения не наблюдается в чистых материалах. В работах [17,18] изучалось явление термически активированного течения потока (TAFF). Было обнаружено, что это явление возникает между температурой необратимости и критической температурой, т.е. когда  $J < J_c$  и пиннинг слаб. В работе [12] эта модель была использована для изучения проводимости в режиме течения потока в поликристаллическом сверхпроводнике Nb<sub>3</sub>Al.

Авторами [12] проведены измерения реальной и мнимой частей импеданса поликристаллической пластинки Nb<sub>3</sub>Al, следующих размеров 11×7×2мм<sup>3</sup>. В связи с большими значениями транспортных токов, необходимых для перевода образца в режим течения потока и выделяемым при этом количеством теплоты, которое может разрушить критическое состояние, был предложен бесконтактный метод измерения. Необходимая величина тока создавалась за счет индукционной э.д.с., возникающей в самом образце, при изменении пронизывающего его магнитного потока.

Образец помещался в катушку индуктивности, которая состояла из 50 витков медной проволоки. Наиболее длинная грань образца была параллельна переменному и постоянному внешним магнитным полям. Измерения импеданса были выполнены с использованием высокоточного RLC-метра (Agilent Technologies, модель 4284A) в режиме стабилизации напряжения. На катушку подавалось напряжение  $U_{rms} \approx 1$ В. Амплитуда переменного магнитного поля в катушке не превышала величину  $\mu_0 h_0 \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Тл. Катушка с образцом помещалась в криостат сверхпроводящего магнита на 12Тл. Измерения проводились при различных постоянных температурах в интервале от 4.2К до 15.5К. Частота переменного поля составляла 10кГц. Температура контролировалась термопарой, закрепленной на поверхности образца.

Внешнее постоянное магнитное поле изменялось от нуля до 12Тл, со скоростью порядка 1Тл/мин и контролировалось датчиком Холла.

На верхней части рисунка 2.1, представлены экспериментальные результаты измерения



**Рис. 2.1.** Вверху: действительная часть импеданса пластины Nb<sub>3</sub>Al, измеренная при 10 кГц и T=15K, внизу: dc намагниченность, измеренная при той же температуре. 1- область критического состояния. 2 – область течения потока. 3 – область нормального состояния.  $\mu_0 H_{irr}$  и  $\mu_0 H_{c2}$  поле необратимости и второе критическое поле, соответственно

поглощения в образце Nb<sub>3</sub>Al, в зависимости от внешнего магнитного поля. Измерения проведены при температуре T=15K. На этом рисунке хорошо виден максимум на кривой поглощения. Этот максимум связан с типичным размерным эффектом. Он возникает, когда глубина проникновения электромагнитного поля равна половине толщины образца [19]. На нижней части рис. 2.1, представлены измерения намагниченности при той же температуре. Измерения проведены с использованием вибрационного магнитометра. Величина намагниченности пропорциональна средней плотности критического тока, исследуемого образца. Анализ рис. 2.1 показывает, что интервал изменения магнитного поля можно разделить на три части: 1 – область критического состояния сверхпроводника (плотность критического тока не равна нулю); 2 – область проводимости в режиме течения потока

(плотность критического тока равна нулю); 3 – область нормального состояния. В областях 2 и 3 может быть использована модель размерного скин-эффекта. В области 1, поглощение сверхпроводника может быть определено из модели критического состояния.

## 2.1. Модель

Расчет импеданса катушки со сверхпроводником II рода,  $Z_{coil}$  в режиме течения потока может быть выполнен [17,18] с использованием следующего соотношения для восприимчивости сверхпроводящей пластины в TAFF-режиме:

$$\chi = \frac{1}{u} \left[ \frac{sh(u) + \sin(u)}{ch(u) + \cos(u)} - u - i \frac{sh(u) - \sin(u)}{ch(u) + \cos(u)} \right], \quad (2.1)$$

где  $u = 2d/\delta_{ff}$ ,  $\delta_{ff} = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma_{ff}}}$ ,  $\sigma_{ff}$  – проводимость в режиме течения потока,

$\omega$  – частота,  $2d$  – толщина пластины,  $\mu_0$  – магнитная постоянная. В рассматриваемом случае проводимость в режиме течения потока зависит от магнитного поля  $\sigma_{ff} = \sigma_{ff}(\mu_0 H)$ , где  $H = H_0 + h$ .  $H_0$  – величина постоянного внешнего магнитного поля,  $h$  – величина внешнего переменного магнитного поля,  $h \ll H_0$ . Для анализа можно воспользоваться соотношением (2.1), если подставить в него полевую зависимость проводимости в режиме течения потока,  $\sigma_{ff}(\mu_0 H) \approx \sigma_{ff}(\mu_0 H_0)$ . Связь между импедансом катушки со сверхпроводящим образцом и комплексной восприимчивостью, для случая цилиндрической геометрии, определяется следующим соотношением [20]:

$$Z_{coil} = \gamma d \omega \mu_0 N^2 [\chi'' + i(1 + \chi')], \quad (2.2)$$

где  $\gamma$  – параметр, связанный с коэффициентом взаимной индукции катушки и конечными размерами образца,  $N$  – число витков катушки. Используя соотношения (2.1) и (2.2), в работе [12] был получен импеданс катушки со сверхпроводником  $Z_{coil} = R_{coil} + iX_{coil}$ :

$$R_{coil} = \gamma N^2 \frac{1}{\delta_{ff} \sigma_{ff}} \left[ \frac{sh(2d/\delta_{ff}) - \sin(2d/\delta_{ff})}{ch(2d/\delta_{ff}) + \cos(2d/\delta_{ff})} \right], \quad (2.3)$$

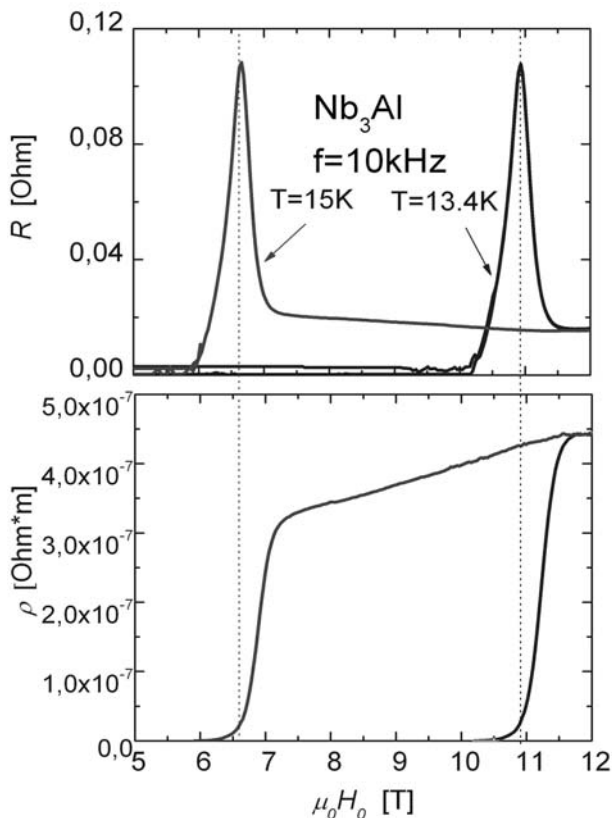
$$X_{coil} = \gamma N^2 \frac{1}{\delta_{ff} \sigma_{ff}} \left[ \frac{sh(2d/\delta_{ff}) + \sin(2d/\delta_{ff})}{ch(2d/\delta_{ff}) + \cos(2d/\delta_{ff})} \right]. \quad (2.4)$$

В соотношении (2.3) предполагается, что поглощение пустой катушки мало по сравнению с поглощением сверхпроводника, что позволяет им пренебречь.

## 2.2. Результаты

Сопротивление пластины из  $Nb_3Al$ , в режиме течения потока, было рассчитано при двух температурах  $T=13.4K$  и  $T=15K$ . Результаты представлены на рис. 2.2. На верхней части рисунка представлены оригинальные экспериментальные результаты, полученные с помощью методики, описанной в разделе 2.1. На нижней части рисунка представлено удельное сопротивление в режиме течения потока  $\rho_{ff} = 1/\sigma_{ff}$ . Сопротивление рассчитано численно по формуле (2.4), при следующих значениях параметров:  $N=50$ ,  $\omega=2\pi \cdot 10^4$  Гц,  $d=0.001$  м. Значение параметра  $\gamma=1.315$ , было получено с использованием величины поглощения в максимуме экспериментальной кривой при  $2d/\delta=2.254$  [18]. Полученное значение сопротивления в нормальном состоянии находится в хорошем согласии с результатами, полученными другими авторами [20].

Для применения изложенной в пункте 2.1 модели, необходимо определить область магнитных полей и температур, где диссипативные силы в



**Рис. 2.2.** Вверху: действительная часть импеданса пластины  $Nb_3Al$ , измеренная при частоте 10 кГц и температурах  $T=13.4K$  и  $T=15K$ . Внизу: сопротивление в режиме течения потока, полученное из экспериментальных данных по импедансу

режиме течения потока преобладают над силами пиннинга. Силы пиннинга и диссипативные силы определяются следующими формулами [21]:

$$f_p = J_c B, \quad f_d = \eta v_l, \quad (2.5)$$

где  $\eta = \sigma_n B B_{c2}$  – коэффициент вязкости в режиме течения потока ( $B_{c2}$  – второе критическое поле),  $v_l = E_l / B$  – скорость вихря. Амплитуда электрического поля  $E_l$  определялась по измерениям переменного напряжения на катушке,  $E_l = U / Nl$ , где  $U$  – напряжение на катушке,  $l$  – её периметр,  $N$  – число витков. Используя определения сил (2.5), получим:

$$\left( \frac{f_p}{f_d} \right)_{\max} = \frac{J_c(T) B N l}{\sigma_n B_{c2} U}. \quad (2.6)$$

В случае исследуемого образца  $Nb_3Al$  второе критическое поле  $B_{c2}(0K) = 40T$ ,  $\sigma_n = 2.5 \cdot 10^6$

( $1/Ohm \cdot m$ ),  $U=1V$ ,  $l=0.018m$ .  $J_c \approx 10^5 A/m^2$  для  $T=15K$  и  $\mu_0 H_0 = 6.1T$ ,  $J_c \approx 3 \cdot 10^5 A/m^2$  для  $T=12.5K$  и  $\mu_0 H_0 = 10.5T$  (плотность критического тока определялась на основе результатов по намагниченности [22]). При температуре 15K и  $\mu_0 H_0 = 6.1T$ , получим  $\frac{f_p}{f_d} = 0.055$ . При температуре 12.5K и

$\mu_0 H_0 = 10.5T$ ,  $\frac{f_p}{f_d} = 0.28$ . В области температур, близких к критической, плотность

критического тока обращается в нуль, и, следовательно  $f_p / f_d = 0$ . Например  $f_p / f_d = 0$  при температуре  $T=12.5K$  и  $\mu_0 H_0 > 11.05T$ , как, впрочем, и при температуре  $T=15K$  и  $\mu_0 H_0 > 6.3T$  [22]. В соответствии с проведенными оценками, можно констатировать, что пик на кривой поглощения в переменном поле, может быть объяснен с учётом размерного скин-эффекта в режиме течения потока.

Аналогичные измерения, с целью определения зависимости эффективного сопротивления от магнитного поля, были проведены авторами [23] для  $NbTi$  сверхпроводника, который имел форму бруска размерами  $31.5 \times 22 \times 3mm^3$ . Экспериментальные параметры несколько отличались от

предыдущего случая, например скорость протяжки магнитного поля составляла 0.3Т/мин.

Получена температурная зависимость поглощения исследуемого образца, при различных частотах. В окрестности критической температуры  $T_c \cong 9$  К, наблюдается пик поглощения. Пик смещается в область более высоких температур при увеличении частоты и исчезает при частоте порядка 80кГц. Такое поведение пика поглощения соответствует модели размерного эффекта [15]. В соответствии с линейной моделью проводимости максимум поглощения наблюдается при условии  $\frac{2d}{\delta} \approx 2.25$  [18] где  $2d$  – толщина пластины,

$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma_{eff}}}$  – глубина проникновения магнитного поля, зависящая от частоты

$\omega$  и эффективной проводимости  $\sigma_{eff}$ . Эффективная проводимость  $\sigma_{eff}$  зависит от свойств смешанного состояния сверхпроводника и очень чувствительна к изменению температуры и магнитного поля [14]. Учитывая, что пик поглощения исчезает при частоте 80кГц, беря  $d = 1.5$ мм, авторы [23] оценили удельное сопротивление в нормальном состоянии,  $\rho_n(T \geq T_c) \cong 56$  мОм·см. Это значение находится в хорошем согласии с результатом, полученным в работе [24]. Некоторое различие между рассчитанным значением удельного сопротивления и значением, полученным из экспериментальных данных, может быть объяснено использованием линейной модели проводимости.

### Выводы

1. Показано, что модель размерных эффектов может быть использована для изучения явлений, связанных с проникновением магнитного поля в пластину гранулярного сверхпроводника  $Hg_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ . На основе модели, объясняющей влияние вихрей Абрикосова в берегах джозефсоновских контактов на критический ток слабосвязанной среды, объяснены аномальные гистерезисные явления в поглощении изучаемого материала.

2. Теория размерного скин-эффекта позволяет провести анализ экспериментальных данных по импедансу вблизи критической температуры в пластине из  $Nb_3Al$ . Для описания сверхпроводимости в этой области может быть использована модель течения потока.

3. Линейная модель проводимости позволяет рассчитать полевую зависимость удельного сопротивления ниобий – титанового сплава.

Автор выражает благодарность В.В. Чабаненко за плодотворные дискуссии в процессе подготовки статьи.

### Список использованной литературы

1. Chabanenko V.V. Phase diagram and "abnormal" irreversible phenomena in RF-absorption of weakly linked medium of  $Hg_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$  / V.V. Chabanenko, M.V. Zalutskii, V.F. Rusakov, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabialek, N.D. Dung, R.V. Lutcv, M.V. Matviiv, Ju.N. Mjasoedov // Proceeding of 8-th Intern. Workshop on Critical Current (IWCC) KITAKYUSHU, JAPAN, 27-29 MAY, 1996. — P. 223–226.
2. Clem J.R. Granular and superconducting – glass properties of the high-temperature superconductors / Clem J.R. // J.R. Clem // Physica. — 1988. — Vol. 50. — P. 153–155.
3. Ting-Kang Xia. Nonlinear electrodynamics and nonresonant microwave absorption in



ceramic superconductors / Ting-Kang Xia, D. Stroud // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39, N 7. — P. 4792–4795.

4. Чабаненко В.В. Высокочастотные потери и межзеренные связи в высокотемпературных сверхпроводниках / В.В. Чабаненко // *СФХТ.* — 1991. — Vol. 4. — P. 1821–1834.

5. D'yachenko A.I. Nonlinear irreversible rf impedance of granular YBaCuO films / A.I. D'yachenko, V.V. Chabanenko // *Sov. J. Low. Temp. Phys.* — 1994. — Vol. 20. — P. 185–190.

6. Evetts J.E. Relation of critical current irreversibility to trapped flux and microstructure in polycrystalline YBaCuO / J.E. Evetts, B.A. Glowacki // *Cryogenics.* — 1988. — Vol. 28. — P. 641–649.

7. Chabanenko V.V. Irreversible phenomena in electromagnetic field absorption / V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko // *Cryogenics.* — 1992. — Vol. 32. — P. 319–322.

8. Indu Dhingra. Hysteretic behavior of AC susceptibility in HTSCs / Indu Dhingra, V.N. Moorthy, B.K. Das // *Supercond. Sci. Technol.* — 1995. — Vol. 8. — P. 252–258.

9. Levy P. Irreversibility effects in polycrystalline high- $T_c$  superconductors studied by AC-susceptibility / P. Levy, H. Ferrari, C. Acha [et.al.] // *Physica C.* — 1994. — Vol. 222. — P. 212–218.

10. Дьяченко А.И. Необратимые явления в поглощении электромагнитного поля в пластинах ВТСП / А.И. Дьяченко, В.В. Чабаненко // *ФНТ.* — 1992. — Т. 18. — С. 826–837.

11. Кулик И. О. Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах / И.О. Кулик, И.К. Янсон. — М.: Наука, 1970. — С. 272.

12. Alekseev P. Size Effect in Impedance of Nb<sub>3</sub>Al Superconductor / P. Alekseev, A. Nabialek, S. Vasiliev, V.F. Rusakov, V.V. Chabanenko [et.al.] // *Acta Phys. Pol. A.* — 2006. — Vol. 109, № 4-5. — P. 555–559

13. Maxwell E. Filamentary Structure in Superconductors / E. Maxwell, M. Strongin // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 10. — P. 212–216.

14. Strongin M. Complex AC susceptibility of some superconducting alloys / M. Strongin, E. Maxwell // *Phys. Lett.* — 1963. — Vol. 6. — P. 49–51.

15. Hein R.A. AC magnetic susceptibility, Meissner effect, and bulk superconductivity / R.A. Hein // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33, N 11. — P. 7539–7549.

16. Clem J.R. AC permeability of defect-free type-II superconductors / J.R. Clem, H.R. Kerchner, S.T. Sekula // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 14. — P. 1893–1901.

17. Kes P.H. Thermally assisted flux flow of small driving forces / P.H. Kes, J. Aarts, J. van den Berg [et.al.] // *Superconductor Sci.&Technol.* — 1989. — Vol. 1. — P. 242–248.

18. Geshkenbein V.B. AC absorption in the high- $T_c$  superconductors: Reinterpretation of the irreversibility line / V.B. Geshkenbein, V.M. Vinokur, R. Fehrenbacher // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43. — P. 3748–3751.

19. Fisher H. Direct determination of skin depth by a radio-frequency size effect / H. Fisher, Y.H. Kao // *Solid State Comm.* — 1969. — Vol. 7. — P. 275–277.

20. Fisher L.M. Radio- frequency surface impedance of HTSC-ceramics and definition of critical current density / L.M. Fisher, N.V. Il'in, O.I. Ljubimov [et.al.] // *Sol. St. Comm.* — 1990. — Vol. 76. — P. 141–144.

21. Fisher L.M. Effect of microstructure on the magnetic-field dependence of the local critical current density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  superconductors / L.M. Fisher, V.S. Gorbachev, N.V. Il'in [et.al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46. — P. 10986–10996.

22. Clemente G. High magnetic field transport properties of liquid quenched Nb<sub>3</sub>Al and Nb<sub>3</sub>Al(Si, Ge) superconducting compounds / G. Clemente, F. Habbal, D. Turnbull [et.al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1985. — Vol. 47(6). — P. 640–642.

23. Alekseev P. The magnetic field dependence of effective resistivity in a conventional superconductor: Contactless measurements / P. Alekseev, V. Chabanenko, A. Nabialek, S. Vasiliev [et.al.] // *Physica C.* — 2007. — Vol. 460–462. — P. 854–855.

24. Meingast C. Quantitative description of a high  $J_c$  Nb-Ti superconductor during its final optimization strain: I Microstructure,  $T_c$ ,  $H_{c2}$ . and resistivity / C. Meingast, P.J. Lee, D.C. Larbalestier // *J. Appl. Phys.* — 1989. — Vol. 66. — P. 5962–5970.

*Надійшла до редколегії 25.01.2013.*

**В.Ф.Русаков РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У РТУТНІЙ КЕРАМІЦІ ТА НІОБІЄВИХ СПЛУКАХ**

В роботі представлено огляд результатів, що пов'язані з розмірними ефектами, які виникають у надпровідних сполуках, що відносяться до жорстких надпровідників другого роду, у змінних зовнішніх магнітних полях. Показано, що аномальні необоротні явища у поглинанні гранулярної ртутної кераміки можна пояснити наявністю вихорів Абрикосова у гранулах та їх впливом на критичний струм слабозв'язаного середовища. Максимум поглинання у надпровідних  $Nb_3Al$  і  $NbTi$  виникає при певному співвідношенні між характерним розміром зразка та глибиною проникнення магнітного поля. Модель розмірного ефекту дозволяє розрахувати опір надпровідника в режимі плину магнітного потоку.

**Ключові слова:** розмірний ефект, жорсткий надпровідник другого роду, гранулярна надпровідна кераміка, намагніченість, радіочастотне поглинання, термічно активований плин магнітного потоку.

**V.F. Rusakov SIZE EFFECTS IN MERCURIC CERAMICS AND NIOBIUM ALLOYS**

Review of results related to size effects arising in superconducting alloys referred to hard type II superconductors in alternating external magnetic fields is presented in the paper. Magnetization and radio-frequency absorption in a plate of mercuric ceramics  $Hg_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$  is analyzed. Measuring of magnetization allows estimation of temperature dependence of the critical current at varied magnetic field. The results of study of radio-frequency absorption bear evidences that the observed absorption peaks are related to size effects associated with plate thickness and granules. Heterogeneous nature of high-temperature superconducting ceramics affects their magnetic and electric properties, being manifested as irreversible and non-linear phenomena. Such objects are treated as matrices of superconducting granules with Josephson bonds where grain boundaries play the role of Josephson junctions. Anomalous hysteresis is analyzed as well as increase in absorption as magnetic field decreases. It is demonstrated that anomalous irreversible phenomena in the course of absorption by granular mercuric ceramics can be explained by the presence of Abrikosov's vortices in Josephson's junctions and their effect on the critical current of a loosely coupled medium. The response of the critical current of Josephson's junctions to magnetic field  $H$ , is not determined by the very magnitude of the magnetic field between the boundaries of superconducting granules, as it usually suggested, but it is controlled by surface current  $J_{sf}$  induced within granules. According to Maxwell equation, surface current is related to the derivative of the field  $H$  with respect to the normal to the sample surface  $J_{sf} = -\frac{dH}{dy}$ . If Abrikosov's vortices have still not penetrated the edges of a loosely coupled junction, surface current in granules  $J_{sf}$  coincides with Meissner screening current  $J_{sm}$ , which is exponentially decreasing toward the center of a granule. In this case, the critical current of Josephson junctions is determined by the standard field dependence.

When Abrikosov vortices start penetrating the edges of a junction, gradient of the density of vortices emerges that generates an additional component of the surface current  $J_c^g$ . At the same time, the magnitude of Meissner component of the density of surface current  $J_{sm}$  is controlled by the jump of induction at the interface between the intergranular space and the granule, not by the magnitude of the magnetic field in the spacing. Thus, the result is,  $J_{sm}$  is determined by the reversible part of magnetization of granules  $M_{eq}$ , that is  $J_{sm} = -M_{eq}/\lambda_g$ ; ( $\lambda_g$  is the depth of field penetration to granules).

The analysis of the results of measurements of impedance of the superconducting polycrystal  $Nb_3Al$  alloy and superconducting  $NbTi$  was carried out. The first alloy is characterized by high density of the critical current and high value of the second critical field depending on the temperature and the magnetic field. Absorption peak in superconducting  $Nb_3Al$  and  $NbTi$  appears at certain ratio between the characteristic size of the sample and the depth of magnetic field penetration. The obtained results are interpreted within the frameworks of size effect model. The used model allows calculation of resistance of a superconductor in the mode of magnetic flux.

**Key words:** size effect, hard superconductor of type-II, granular superconductor's ceramic, magnetization, radiofrequency absorption, thermally assisted flux flow.

**Русаков Владимир Федорович** – д-р физ.-мат.наук, зав.кафедрой общей физики и дидактики физики Донецкого национального университета, г. Донецк, Украина, e-mail: nadezhda.rus@gmail.com

УДК 541.135

А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин, д-р хим.наук, проф. (НИИ химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина)

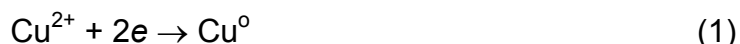
### ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Установлены физико-химические закономерности влияния малых концентраций комплексантов на процесс разряда-ионизации меди в разбавленных нитратных растворах, позволяющих получать медь в компактной форме. Показано ингибирующее действие низких концентраций трилона Б и винной кислоты по отношению к реакции катодного восстановления нитрат-ионов, их влияние на структуру и другие свойства электролитических осадков меди. Обнаружено и исследовано включение добавок в медные покрытия, что является подтверждением концепции о непосредственном участии комплексов в катодном процессе.

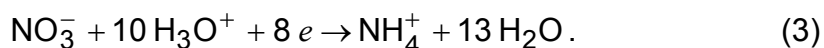
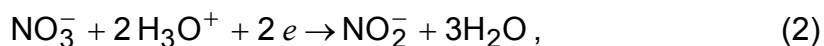
**Ключевые слова:** медь, нитратный электролит меднения, комплексанты, трилон Б, винная кислота.

**Актуальность проблемы и постановка задачи.** В настоящее время для катодного выделения металлов из водных растворов в качестве электролитов применяются цианидные комплексы, сульфаты, фторосиликаты, фторобораты и другие соединения. Водные растворы нитратов до сих пор не нашли столь широкого практического применения для этой цели, так как при их электролизе металлы выделяются обычно в виде рыхлых, крупнокристаллических конгломератов, плохо связанных между собой и с поверхностью катода. Между тем, учитывая высокую растворимость азотнокислых солей, их доступность, дешевизну и ряд других свойств, представляется заманчивым использование их для целей электроосаждения металлов как в гальванотехнике, так и в гидроэлектрометаллургии. Следует особо отметить, что скорость электроосаждения металла в нитратном электролите меднения (НЭМ) в 2-5 раз больше, чем в сульфатном, при одинаковой кислотности и концентрации ионов меди [1]. Этот факт делает электролит ещё более интересным для изучения.

При исследовании электроосаждения меди в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  установлено [2], что одновременно с выделением меди



на катоде происходит восстановление нитрат-ионов:



Протекание этих реакций нарушает ход электрокристаллизации (1) и является одной из причин выделения металла в некомпактной форме с малым катодным выходом меди по току (18-20 %).

Из вышесказанного следует, что электроосаждение плотных слоёв меди из НЭМ можно осуществить при условии устранения реакций (2-3) путем введения в раствор добавок ПАВ, комплексантов или анионов, адсорбирующихся на межфазной границе и вытесняющих  $\text{NO}_3^-$  - ионы из двойного электрического слоя и связывающих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в более прочные комплексы, чем нитратные. **Цель работы** заключалась в выяснении закономерностей влияния малых концентраций комплексантов на процесс

разряда-ионизации меди в разбавленных нитратных растворах и условий получения меди в компактной форме.

### Экспериментальные методы исследования

Концентрации ионов меди (II),  $\text{NO}_2^-$ - и  $\text{NH}_4^+$ -ионов определяли титриметрическим и спектрофотометрическим методами. Катодный и анодный выходы по току меди определяли гравиметрически по возрастанию и убыли массы электродов, изготовленных из меди марки М-99. Комплексообразование ионов меди (II) в растворе изучали спектрофотометрическим методом. Включения исследуемых лигандов в катодные осадки меди исследовали методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  на установке РПС-2-03Т со счетчиком СБТ-7. Морфология осадков изучалась с помощью микроскопа МИМ-8М при увеличении в 320 раз. Блеск осадков измеряли с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2. Определение микрошероховатости медных покрытий проводили с помощью профилометра-профилографа Абрис-ПМ7. Микротвёрдость осадков определялась на приборе ПМТ-3.

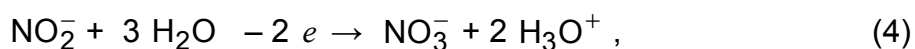
### Обсуждение результатов

#### Влияние концентраций компонентов нитратного раствора без добавок на протекание катодных процессов

При проведении электролиза в растворе  $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{HNO}_3$  без добавок комплексантов с увеличением концентрации азотной кислоты от  $0,05$  до  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  (таблица 1, п. 1-4) растёт концентрация  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$ -ионов в растворе после электролиза, причем последняя проходит через максимум. Это объясняется более глубоким восстановлением  $\text{NO}_3^-$ -ионов до  $\text{NH}_4^+$  с ростом кислотности раствора.

Из данных таблицы видно, что увеличение концентрации соли меди в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3$  ведёт к росту катодного выхода по току ( $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ ) с  $18\%$  до  $33\text{-}37\%$ . Низкие  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  и наличие продуктов восстановления в растворе после электролиза свидетельствуют о протекании побочных процессов восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Увеличение концентрации  $\text{NO}_3^-$ -ионов при постоянной кислотности растворов повышает  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  примерно на  $10\%$ , концентрации продуктов их восстановления при этом не изменяются. При увеличении плотности катодного тока от  $100$  до  $400 \text{ А/м}^2$  и концентрации кислоты происходит снижение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  и повышение концентрации продуктов восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов, что свидетельствует об интенсификации побочных процессов.

Образующиеся  $\text{NO}_2^-$ -ионы восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  (реакции 4 и 5), что подтверждается качественными реакциями. Диспропорционирование  $\text{Cu}^+$ -ионов (реакция 6) приводит к образованию порошка меди, что ухудшает качество катодных осадков:



**Таблица 1.** Влияние концентрации компонентов раствора на выходы меди по току, концентрацию продуктов восстановления нитрат-ионов и характер поверхности

№	Состав раствора, моль/дм <sup>3</sup>			$J_K$ , А/м <sup>2</sup>	ВТ <sub>Сu</sub> , %		Концентрация ионов, ммоль/дм <sup>3</sup>		Характер поверхности
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>		катод	анод	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
1	0,25	0,25	-	100	39,1	125,6	4,35	0,72	мелкокристаллическая, темно-розовая, двухслойная, с темными полосами и воронками
2	0,50	0,50	-	400	10,6	114,6	7,61	2,11	мелкокристаллическая, темно-коричневая, двухслойная с трещинами и воронками
3	1,00	0,25	-	400	33,8	105,2	5,87	0,77	мелкокристаллическая, темно-розовая, со светлыми пятнами и воронками
4	1,00	1,00	-	400	24,5	110,5	6,41	2,22	мелкокристаллическая, темно-розовая, неоднородная: с пятнами и воронками
5	0,25	0,25	0,25	400	18,4	107,0	5,60	1,48	неоднородная, темно-розовая, с подпалинами и воронками
6	0,25	0,25	0,50	400	18,6	108,7	7,04	0,37	неоднородная, темно-розовая, двухслойная, покрыта пятнами и воронками
7	0,50	0,25	0,25	400	26,7	111,6	10,10	1,35	мелкокристаллическая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
8	0,50	0,25	0,75	400	37,0	108,0	7,01	0,83	мелкокристаллическая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
9	0,50	0,50	0,50	400	20,0	110,4	7,06	1,94	мелкокристаллическая, темно-розовая, двухслойная, с порошком и воронками
10	0,50	0,50	0,50	400	20,9	111,8	7,06	2,00	розовая, двухслойная, с коричневым порошкообразным налётом, пятнами и воронками

Аналогичные исследования были проведены в более концентрированном нитратном электролите меднения [3]. Концентрация Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> варьировалась в пределах 0.5–4.0 моль/дм<sup>3</sup>, концентрация HNO<sub>3</sub> 0.1–1.0 моль/дм<sup>3</sup>. Измерения ВТ<sub>КCu</sub> показали, что в неподкисленных растворах Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> он не достигает 100% при малых плотностях тока (до 1,0–1,5 А/дм<sup>2</sup>). Авторы связывают это с наличием побочного процесса восстановления HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ионов и их производных. Ускорение побочного процесса с увеличением концентрации Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> авторы объясняют следующими причинами: подкислением растворов в результате гидролиза соли меди, увеличением концентрации ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, каталитическим влиянием ионов Cu<sup>+</sup>. Как видим, эти данные хорошо согласуются с полученными нами результатами.

### Влияние комплексантов на механизм разряда-ионизации меди и повышение качества гальванопокрытий

В данной работе изучено влияние небольших концентраций трилона Б ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) и винной кислоты ( $C_4H_6O_6$ ) на электроосаждение меди из разбавленного нитратного раствора  $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$ ;  $HNO_3$ ; добавка. В результате экспериментов установлено, что из подкисленного азотной кислотой нитратного раствора, содержащего добавки указанных веществ, при определённых условиях можно выделить на катоде компактные мелкокристаллические светлые (в случае винной кислоты) или тёмно-розовые (в случае трилона Б) блестящие медные покрытия.

Как показало изучение морфологии, блестящие осадки характеризуются наличием текстуры. Для трилона Б характерно образование отдельных более крупных резко выраженных на фоне шероховатой основы формы каплевидных кристаллов. Количество этих кристаллов растёт с толщиной покрытия (образец 3, табл. 2). В случае винной кислоты с увеличением толщины покрытия степень шероховатости увеличивается (образец 5, табл. 2). Текстура в покрытиях большей толщины выражена более явно.

**Таблица 2.** Влияние комплексантов на качество медных покрытий

№ п/п	Добавка, моль/дм <sup>3</sup>	рН		δ, мкм	Блеск, %		Класс шероховатости	Твёрдость, кг/мм <sup>2</sup>
		до	после		увиол.	медн.		
1	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	5,0	100	70-72	8	169.5
2	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	13,2	69-71	48	8	145.8
3	Трилон Б 0,0025	0,9	1,0	19,0	63-65	43	8	174.3
4	Трилон Б 0,0025	1,4	1,5	12,0	45	32	7-8	134.0
5	$C_4H_6O_6$ 0,01	1,4	1,5	33,0	>100	80	8	162.4
6	$C_4H_6O_6$ 0,01	1,7	1,8	22	>100	100	8	173,0

В отличие от трилона Б винная кислота обеспечивает сохранение качества покрытий в более широком диапазоне рН (таблица 2) и, как следствие, более высокие  $VT_{\text{кCu}}$  и толщину покрытий.

Обнаруженное в данном исследовании свойство трилона Б и винной кислоты практически полностью устранять неблагоприятное влияние нитрат-ионов на структуру электроосаждённой меди обусловлено, очевидно, их способностью связывать  $Cu^{2+}$ -ионы в прочные комплексы. Исходя из современных представлений о механизме электродных процессов, можно предположить, что образующиеся комплексы меди принимают непосредственное участие в катодном процессе [4]. Механизм действия указанных соединений изучали методом радиометрического определения количеств, включённых в медные покрытия. С этой целью в НЭМ вводили соответствующие кислоты, содержащие радиоактивный изотоп  $^{14}C$ . Расчёт количества включений в медные осадки проводился согласно методике, приведенной в работе [5]. В зависимости от условий электролиза и состава электролита получаемые покрытия содержат различные количества вводимых

анионов (табл. 3-4). Трилон Б внедряется с большей скоростью. Количество включений определяется толщиной покрытия, величиной pH электролита, зависит от концентрации добавки в НЭМ и скорости осаждения металла.

**Таблица 3.** Зависимость количества включений  $C_4H_6O_6$  от условий электролиза

№	$j_k, A/m^2$	$BT_{KCu}, \%$	$\delta, \mu m$	Количество включённой $C_4H_6O_6$ в осадке, $mg/cm^2$	Скорость осаждения, $mg/min \cdot cm^2$
1	200	50,8	3,3	0,156	0,17
2	200	47,8	5,8	0,239	0,16
3	200	49,7	8,8	0,307	0,16
4	200	48,6	11,3	0,313	0,16
5	200	84,7	2,6	0,205	0,31
6	200	84,9	5,2	0,265	0,31
7	200	87,3	8,0	0,335	0,32
8	200	86,6	10,6	0,356	0,32
9	200	85,5	2,6	0,153	0,31
10	200	82,9	5,0	0,245	0,30
11	200	84,8	7,8	0,288	0,31
12	200	87,1	10,6	0,337	0,32
13	400	84,5	5,2	0,316	0,62
14	400	91,6	16,2	0,458	0,67
15	400	90,9	11,2	0,389	0,67
16	200	86,2	2,6	0,287	0,32
17	200	88,2	5,4	0,456	0,32
18	200	90,3	8,3	0,528	0,33
19	200	88,6	10,9	0,565	0,32
20*	400	36,9	2,2	0,097	0,27

Примечание:  $C_{C_4H_6O_6}$  (моль/дм<sup>3</sup>) -  $0,5 \cdot 10^{-2}$  (1-15);  $2,0 \cdot 10^{-2}$  (16-20);  $C_{OP-7} = 0,2$  г/дм<sup>3</sup> (8-15); pH=0,8-0,9 (1-4), pH=1,45-1,6 (5-20), \* - без перемешивания.

Скорость внедрения добавок резко падает с увеличением толщины покрытия, хотя общее количество растёт с толщиной. С увеличением продолжительности электролиза и снижением скорости осаждения металла содержание трилона Б в осадке увеличивается. Интересным является тот факт, что при увеличении катодной плотности тока от 100 до 300 А/м<sup>2</sup> количество включений этой добавки уменьшается примерно в 2 раза. В случае винной кислоты наблюдается рост включений как при увеличении скорости осаждения, так и pH. Последним объясняется более широкий предел величин pH, позволяющих получать покрытия с сохранением качества, и возможность применения более высоких плотностей тока в отличие от трилона Б. Отмечено более равномерное распределение винной кислоты между слоями и на поверхности осадка, особенно при концентрации её в НЭМ 0,02 моль/дм<sup>3</sup>.

Присутствие ОП-7 в изучаемых системах интенсифицирует включение трилона Б в осадок и мало изменяет содержание винной кислоты, что

объясняет механизм увеличения электрохимической стабильности НЭМ, содержащих трилон Б, при добавлении ОП-7 [5].

Интересны опыты, проведенные методом радиоактивных индикаторов с использованием в качестве добавок смесей ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) - HCl и  $C_4H_6O_6$  - NaCl. Введение в НЭМ композиции трилон Б + HCl приводит к фоновой активности, т.е. к отсутствию включений трилона Б в осадок (табл. 4). Это связано с вытеснением трилона Б из двойного электрического слоя за счёт преимущественной адсорбции хлорид-ионов.

**Таблица 4.** Зависимость количества включений ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ ) от условий электролиза

№	$j_K, A/m^2$	ВТ <sub>к</sub> Cu, %	$\delta$ , мкм	Количество включённого трилона Б в осадке, мг/см <sup>2</sup>	Скорость осаждения, мг/мин·см <sup>2</sup>
1	100	45,2	2,5	0,333	0,07
2	100	46,1	5,1	0,513	0,08
3	100	47,3	7,8	0,676	0,08
4	100	48,1	10,6	0,742	0,08
5*	200	38,6	2,1	0,275	0,13
6*	200	43,7	4,9	0,433	0,15
7*	200	45,6	7,6	0,767	0,15
8*	200	44,2	9,9	0,746	0,15
9	200	41,7	2,3	0,234	0,14
10	200	42,9	4,8	0,405	0,15
11	200	43,2	7,2	0,531	0,15
12	200	43,8	9,7	0,622	0,15
13	200	95,6	10,0	0,423	0,32
14	200	101,3	4,5	Фон	0,33
15	200	50,6	2,8	0,404	0,17
16	200	47,9	5,4	0,598	0,16
17	200	50,2	8,5	0,775	0,17
18	200	50,9	11,0	0,852	0,17
19	300	46,2	2,6	0,154	0,23
20	300	47,4	5,3	0,273	0,24
21	300	46,5	7,8	0,336	0,22
22	300	46,2	10,3	0,358	0,22

Примечание:  $C_{C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2} = 0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (1-22);  $C_{HCl} = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (14);

$C_{ОП-7} = 0,1$  г/дм<sup>3</sup> (15-18); pH 0,8-0,9 (1-12;14-22); 1,8 (13), \* - опыты без перемешивания.

Во второй серии в раствор состава (моль/дм<sup>3</sup>) 0,125  $Cu(NO_3)_2$ ;  $HNO_3$ ; 0,02  $C_4H_6O_6$  с pH=1,45 добавили 0,003 моль/дм<sup>3</sup> NaCl, меченый <sup>36</sup>Cl. Плотность тока соответствовала 200 А/м<sup>2</sup>. Результаты, полученные при этом, подтвердили предположение о преимущественной адсорбции хлорид-ионов. Как показывают данные таблицы 5, содержание хлорид-ионов в осадке примерно на два



порядка ниже по сравнению с винной кислотой. В обоих случаях медь выделяется не в виде блестящего, а в виде матового слоя с  $ВТ_{\text{кCu}} = 100\%$ .

Адсорбция добавки на границе раздела электрод-раствор - одно из основных условий получения качественных мелкокристаллических осадков.

**Таблица 5.** Зависимость количества включений NaCl от толщины покрытия

№ п/п	$ВТ_{\text{кCu}}$ , %	$\delta$ , мкм	NaCl в осадке, мг/см <sup>2</sup>	Скорость осаждения, мг/мин·см <sup>2</sup>
1	100,0	3,2	0,0014	0,35
2	97,1	5,8	0,0019	0,35
3	90,0	8,4	0,0023	0,31
4	91,2	11,2	0,0031	0,33

Адсорбирующиеся добавки образуют достаточно прочные связи с осадком при наложении поляризующего тока. Этот вывод подтверждается незначительным изменением радиоактивности электрода при увеличении продолжительности его промывки до 30 минут (3-5 % убыль) и наличии фоновой активности в случае 30-минутной выдержки медной подложки и осадка толщиной 5 мкм, полученного из сернокислого электролита, в радиоактивных растворах без наложения тока.

Наряду с адсорбционными явлениями при электроосаждении меди из разбавленных НЭМ важную роль играют диффузионные ограничения подачи добавки к электроду, особенно для винной кислоты. Об этом свидетельствует резкое падение скорости внедрения винной кислоты при снятии принудительной конвекции ( $j_{\text{к}} = 400 \text{ А/дм}^2$ , табл. 3), одновременно ухудшается качество осадка.

**Выводы.** Установлены закономерности разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных нитратных растворах с добавками малых концентраций комплексантов. Показано, что механизм образования блестящих слоёв меди связан с включением комплексных соединений меди в кристаллическую решётку, их адсорбцией на поверхности растущего осадка, что вызывает направленность его роста и образование текстур. Тартрат- и этилендиаминтетраацетат-ионы слабо влияют на скорость катодного восстановления нитрат-иона, оказывая при этом эффективное модифицирующее действие на качество получаемых покрытий.

### Список использованной литературы

1. Донченко М.И. Комплексообразование как причина ускорения электроосаждения меди в нитратных электролитах / М.И. Донченко, В.З. Барсуков, Т.И. Мотронюк // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2001. — Т. IX, № 2. — С. 16–23.
2. Влияние  $\text{NO}_3^-$ -ионов на электроосаждение меди / Д.Н. Грицан, Г.В. Пенцова, А.П.Радченкова, Л.М. Платонова // Вестник Харьковского университета. — 1975. — Вып. 6, № 127. — С. 41–46.
3. Выход меди по току и свойства покрытий при меднении в нитратных электролитах / Мотронюк Т.И., Копанецкая Т.Л., Донченко М.И., Антропов Л.И. // Журнал прикладной химии. — 1988. — № 3. — С. 503–507.
4. Влияние комплексообразования на межфазные процессы ионизации и электроосаждения меди в растворах различного состава / Правда А.А., Ларин В.И., Хоботова

Э.Б., Даценко В.В., Добриян М.А. // Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». — Донецьк. — 2007. — С. 166–167.

5. Двойной слой и электродная кинетика / Фрумкин А.Н., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. [и др.]. — М.: Наука, 1981. — 376 с.

6. Правда А.А. Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли / А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин // Украинский химический журнал. — 2009. — Т. 75, № 5–6. — С. 101–105.

Надійшла до редколегії 28.02.2013.

#### **А. О. Правда, Г. П. Радченкова, В. І. Ларін ОСОБЛИВОСТІ РОЗРЯДУ-ІОНІЗАЦІЇ МІДІ З НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНІВ**

*Встановлено фізико-хімічні закономірності впливу малих концентрацій комплексантів на процес розряду-іонізації міді в розведених нітратних розчинах, що дозволяє одержувати мідь в компактній формі. Показано інгібуючу дію низьких концентрацій трилона Б і винної кислоти по відношенню до реакції катодного відновлення нітрат-іонів, їх вплив на структуру та інші властивості електролітичних осадів міді. Встановлено і досліджено включення добавок в мідні покриття, що є підтвердженням концепції про безпосередню участь комплексів у катодному процесі.*

**Ключові слова:** мідь, нітратний електроліт міднення, комплексанти, трилон Б, винна кислота.

#### **A. Pravda, A. Radchenkova, V. Larin DISCHARGE-IONIZATION REGULARITIES IN LOW CONCENTRATION NITRATE SOLUTIONS**

*Physico-chemical regularities of complexing agents low concentration influence on copper discharge-ionization process in dilute nitrate solutions have been established, that permits to evolve copper in compact form. The electrolytic deposition of dense copper layers from the nitrate solutions is possible only on the condition of eliminating parallel cathodic reduction of  $\text{NO}_3^-$  ions. We found that the problem can be solved by adding to the nitrate solution of a small amount of complexing agents or anions which are absorbed at the interface and substitute for  $\text{NO}_3^-$  ions in the double-electric layer and provide more stable  $\text{Cu}^{2+}$  complexes than the nitrate ones. The inhibitor effect of the disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate and tartaric acid on nitrate ion cathode reduction and their influence on copper electrolyte precipitate structure and properties have been shown. As was expected based on modern ideas as to the direct acting of complexes in cathodic reactions, practically all the additives studied were found to be included in the electrolytic deposit. Correlation was found between additive inclusions in the cathodic copper deposit and the stability of complexes formed in the solution, which due to adsorption substitute for the nitrate ions in the double-electric layer. As a consequence, cathodic reduction of the nitrate ions is eliminated and normal conditions are created for copper electrocrystallization and forming of dense, fine-grained shining deposits of copper from the copper nitrate solution. The obtained results contribute to our knowledge of the processes in redox nitrate systems, of the role of coordination and adsorption in the mechanism of electrolytic copper deposition and the effect of anionic nature on the electrolytic copper structure.*

**Key words:** copper, the copper nitrate solution, complexing agents, the disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate, tartaric acid.

**Правда Алла Алексеевна** – научн. сотр., Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина; e-mail: pravda\_alla@email.ua

**Радченкова Анна Петровна** – научн. сотр., Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Харьков, Украина. e-mail: dobriyan@univer.kharkov.ua

**Ларин Василий Иванович** – д-р хим. наук, профессор, директор научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Харьков, Украина. e-mail: larinv@univer.kharkov.ua.

УДК 547.57

**В.Н. Анищенко, В.И. Рыбаченко**, д-р хим. наук, проф., **К.Ю. Чотий**, канд.хим.наук, ст. науч. сотр., **А.Н. Редько**, канд.хим.наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Ряд арилдифенилфосфатов синтезировано в условиях инверсионного трансфазного катализа (ИТФК). Предложена схема реакции фенолов с хлордифенилфосфатом в двухфазной системе  $H_2O/CH_2Cl_2$ . В качестве катализаторов использовали производные пиридин-1-оксида. Реакция протекает через стадию образования ионного интермедиата (хлорида 1-(дифеноксифосфорил)оксипиридиния) в органической фазе, что установлено с помощью ИК и  $^1H$  ЯМР спектроскопии. Строение полученных арилдифенилфосфатов подтверждено методами ИК,  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР и элементного анализа.

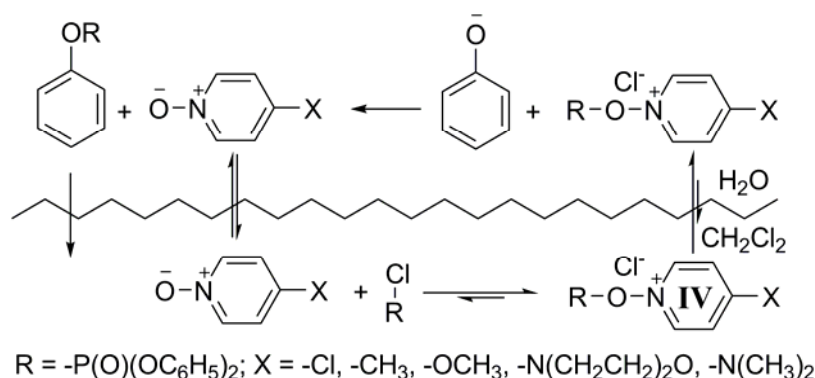
**Ключевые слова:** фосфорилирование, ИТФК, пиридин-1-оксид,  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР, ИК, DFT, IGLO.

Органические фосфаты широко используются как пластификаторы, антипирены, смазки, экстрагенты и гидравлические масла [1]. Обычно для их синтеза используют реакции оксихлорида фосфора с фенолами при повышенных температурах ( $160-250^\circ C$ ) в органических растворителях и в присутствии кислот Льюиса [2]. Известно [3-6], что использование межфазного катализа (МФК) позволяет добиться высоких выходов оргонофосфатов в мягких условиях.

В 1986 Матиас и др. открыли новый тип МФК — инверсионный трансфазный катализ (ИТФК) [7]. В реакциях ИТФК, водорастворимый интермедиат образуется в результате взаимодействия катализатора с липофильным реагентом. Интермедиат чрезвычайно реакционноспособен и быстро взаимодействует с гидрофильным реагентом, регенерируя катализатор и образуя продукт.

ИТФК методика успешно применялась для синтеза ангидридов карбоновых кислот [8, 9], а также полифосфатов и полифосфонатов [10-12]. Однако схема протекания ИТФК реакции надежно установлена только для карбоксилирования [9].

В данной работе изучена реакция хлордифенилфосфата (I) с различными фенолами (II) в двухфазной системе  $H_2O/CH_2Cl_2$  в условиях ИТФК (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема ИТФК реакции фосфорилирования фенолов хлордифенилфосфатом в системе  $H_2O/CH_2Cl_2$  катализируемой пиридин-1-оксидами ( $T = 20^\circ C$ )

4-замещенные пиридин-1-оксиды (**IIIa** – 4-хлорпиридин-1-оксид, **IIIb** – 4-метилпиридин-1-оксид, **IIIc** – 4-метоксипиридин-1-оксид, **IIId** – 4-морфолинопиридин-1-оксид, **IIIe** – 4-диметиламинопиридин-1-оксид) использованы как катализаторы.

### Обсуждение результатов

Главной особенностью ИТФК является образование по ходу реакции ионного интермедиата (**IV**). Перхлорат **IVe** был получен в качестве модельного ионного интермедиата для подтверждения строения, так как хлорид **IVe** не регистрируется в ИТФК процессе из-за малой концентрации в органической фазе ( $<10^{-3}$  М) и быстрого расхода в водной. Полученная соль охарактеризована методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР. В ИК спектре наблюдали сильную полосу поглощения  $\nu_{\text{P=O}}$  при  $1320\text{ см}^{-1}$ , что на  $20\text{ см}^{-1}$  выше по сравнению с аналогичной полосой в спектре **I**. Такой сдвиг в высокочастотную область объясняется сильным электроноакцепторным эффектом заряженного гетероцикла [13]. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре (400MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  (м.д.) = 8.36 (д, 2H, o-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ NPу), 7.42 (д, 2H, m-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ NPу), 7.36 (д, 4H, m-Ph), 7.24 (д, 4H, o-Ph), 7.19 (м, 2H, p-Ph), 3.33 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ )) наблюдали смещение сигналов протонов пиридинового кольца в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектре **IIIe**, что подтверждает образование ионного интермедиата.

Детальная схема процесса была установлена в результате изучения реакций гидролиза **I** и фосфорилирования 4-нитрофенола в условиях ИТФК.

Скорость реакции некатализируемого гидролиза **I** в двухфазной системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  чрезвычайно мала, и концентрация **I** остается почти постоянной на протяжении 90 минут. Данные  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии показали, что органическая фаза содержит только **I** ( $\delta = -4.9$  м.д.), а водная — дифенилфосфат анион (**VI**) ( $\delta = -9.6$  м.д.).

В случае каталитического гидролиза, **I** реагирует с **III** в органической фазе с образованием ионного интермедиата. Накопление в водной фазе анионов **VI** ведет к формированию тетрафенилпирофосфата (**VII**) в результате реакции между **VI** и **IV**. В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР органической фазы регистрируются два сигнала:  $\delta = -4.9$  м.д. и  $\delta = -25.3$  м.д., от **I** и **VII** соответственно. ИК спектры показали, что в зависимости от катализатора, **VII** может быть как конечным (катализаторы **IIIa-IIIc**), так и промежуточным продуктом реакции (**IIId, IIIe**).

Влияние структуры катализатора на скорость реакции и выход **V** исследовали в реакции фосфорилирования 4-нитрофенола. Концентрацию 4-нитрофенилдифенилфосфата (**Va**) контролировали измерением оптической плотности полосы поглощения, соответствующей валентным симметричным колебаниям нитрогруппы  $\nu_{\text{NO}_2}^s = 1346\text{ см}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр органической фазы содержит три сигнала:  $\delta = -4.9$  м.д. (**I**),  $\delta = -18.3$  м.д. (**Va**) и  $\delta = -25.3$  м.д. (**VII**). С увеличением основности катализатора растет скорость реакции и выход продукта (рис. 2). Начальная концентрация катализатора в водной фазе сильно влияет на скорость реакции, но не оказывает влияния на выход (рис. 3). Расширенная схема реакции была предложена на основе данных по изменению состава органической фазы в процессе реакции (рис. 4).

В связи со сложностью механизма реакции, для описания кинетики процесса использовали начальные скорости реакции образования продукта ( $v_0$ ). Начальная скорость реакции линейно зависит от концентрации катализатора в водной фазе ( $c_{\text{III, водн}}$ ) и начальной концентрации реагента в органической фазе ( $c_{\text{I, орг}}$ ) (1):

$$v_0 = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} c_{\text{I, орг}} \cdot c_{\text{III, водн}} \quad (1)$$

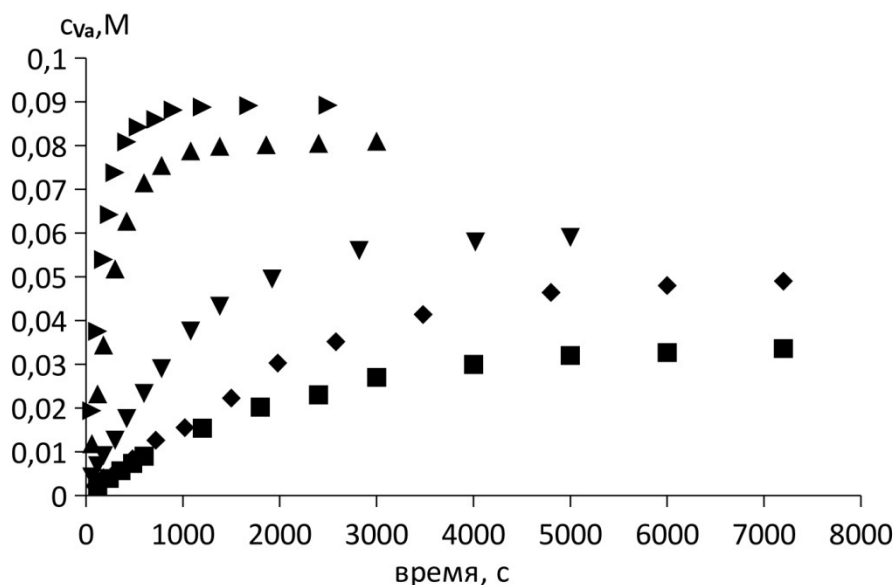


Рис. 2. Зависимость концентрации **Va** от времени (■ –  $c_{IIIa, \text{водн}} = 0,0501 \text{ M}$ ; ◆ –  $c_{IIIb, \text{водн}} = 0,0098 \text{ M}$ ; ▼ –  $c_{IIIc, \text{водн}} = 0,0026 \text{ M}$ ; ▲ –  $c_{IIId, \text{водн}} = 0,0026 \text{ M}$ ; ► –  $c_{IIIe, \text{водн}} = 0,0017 \text{ M}$ ).

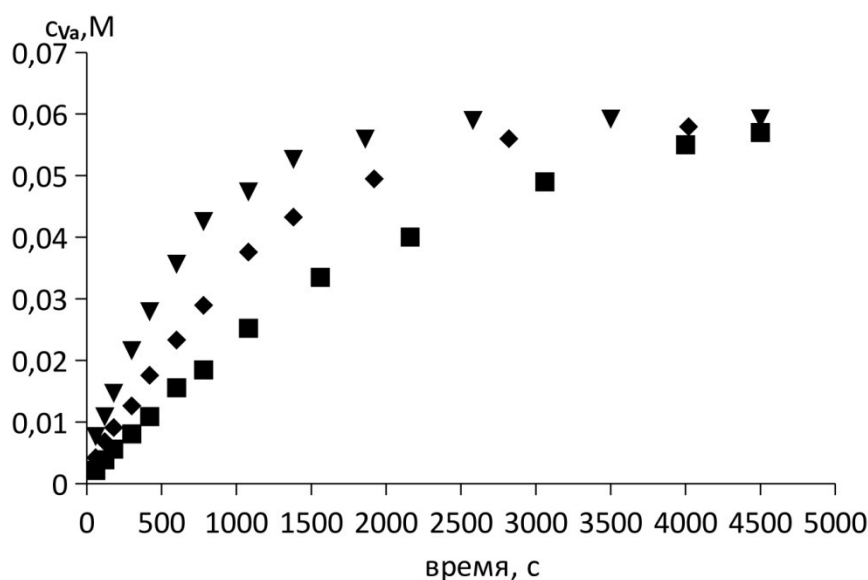


Рис. 3. Зависимость концентрации **Va** от времени (■ –  $c_{IIIc, \text{водн}} = 0,0026 \text{ M}$ ; ◆ –  $c_{IIIc, \text{водн}} = 0,0059 \text{ M}$ ; ▼ –  $c_{IIIc, \text{водн}} = 0,0103 \text{ M}$ ).

Уравнение (1) выведено на основе предложенной расширенной схемы реакции (рис. 4) в приближении Боденштейна. Необходимо отметить, что оно выполняется только на начальном участке реакции ( $c_V \approx c_{VI} \approx c_{VII} \approx 0$ ) и при условии равенства начальных концентраций реагентов ( $c_{I,0} = c_{II,0}$ ). Из (1) следует, что наблюдаемая константа скорости ( $k_{\text{набл}}$ ) может быть получена по (2):

$$k_{\text{набл}} = \frac{V_0}{c_{I,0} \cdot c_{III, \text{водн}}} \quad (2)$$

Константы скорости реакций хорошо коррелируют с константами основности пиридин-1-оксидов:

$$\lg k_{\text{набл}} = 0.764 \cdot pK_{BH^+} - 2.64; R = 0.998; S_0 = 0.05 \quad (3)$$



сопоставлении с экспериментально полученными используют регрессионный анализ (5) [14].

$$\delta_{\text{эксп.вещ}} = a \cdot \delta_{\text{расч.вещ}} + b \quad (5)$$

Объединив (4) и (5) получим:

$$\delta_{\text{эксп.вещ}} = a \cdot (IAS_{\text{ст}} + \delta_{\text{ст}}) + b - a \cdot IAS_{\text{вещ}} \quad (6)$$

Ур. (6) использовали для получения зависимостей между экспериментальными хим. сдвигами и рассчитанными  $IAS_{\text{IGLO-II}}$  и  $IAS_{\text{IGLO-III}}$ .

$$\delta = 274,06 - 0,7731 \cdot IAS_{\text{IGLO-II}}; |R| = 0,998; S_0 = 0,34 \quad (7)$$

$$\delta = 259,35 - 0,7696 \cdot IAS_{\text{IGLO-III}}; |R| = 0,999; S_0 = 0,32 \quad (8)$$

Применение IGLO-III предпочтительнее, по-видимому вследствие того что атомы P и Cl требуют дополнительного учета поляризационных функций для улучшения корреляции между расчетными и экспериментальными значениями.

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные химические сдвиги ( $^{31}\text{P}$ ) ряда органических фосфатов

№	Соединение	$\delta_{\text{экс.}}$ , м.д.	$IAS_{\text{IGLO-II}}$ , м.д.	$\delta_{\text{IGLO-II}}$ , м.д.	$IAS_{\text{IGLO-III}}$ , м.д.	$\delta_{\text{IGLO-III}}$ , м.д.
1	<b>VII</b>	-25,3	388,0	-25,9	370,5	-25,8
2	<b>Va</b>	-18,3	377,9	-18,1	360,6	-18,2
3	<b>Vb</b>	-17,5	376,8	-17,2	359,4	-17,2
4	<b>Vc</b>	-17,6	376,9	-17,3	359,2	-17,3
5	<b>Vd</b>	-17,2	376,8	-17,2	359,2	-17,1
6	<b>Ve</b>	-16,9	376,0	-16,6	358,8	-16,8
7	<b>I</b>	-4,9	361,4	-5,3	343,8	-5,2

### Экспериментальная часть

ИК спектры органической фазы регистрировали в кюветах из  $\text{CaF}_2$  на спектрометре «Perkin-Elmer Spectrum BX». Ошибка измерения частоты не превышала  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры регистрировали с помощью спектрометра Bruker Avance II (400 MHz) в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$  (перхлорат **IV**) с добавкой TMS ( $^1\text{H}$ ) в качестве внутреннего стандарта и трифенилфосфин оксида ( $^{31}\text{P}$ ) как внешнего стандарта. Ошибка измерения химических сдвигов не превышала  $\pm 0,005$  м.д. и  $\pm 0,05$  м.д. для спектров на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , соответственно.

**Синтез арилдифенилфосфатов.** Реакцию фосфорилирования проводили в реакторе объемом 100 мл с термостатируемой рубашкой. Органический и водный растворы реагентов термостатировали при  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) в течение 15 минут. Реакцию начинали с добавления 30 мл органического раствора **I** (3 ммоль) к 30 мл водного раствора **II** (3 ммоль),  $\text{NaOH}$  (3 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 ммоль) и **III**. На протяжении реакции в определенное время отбирали пробы органической фазы (0,1 мл). Состав органической фазы анализировали с помощью ИК и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии. Фосфорилирование проводили при pH 9-10, для уменьшения вклада побочных реакций гидролиза. После окончания реакции фазы разделяли. Продукт выделяли путем отгонки  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и промывали раствором  $\text{NaOH}$  (0,01 M) для удаления дифенилфосфорной кислоты и фенола. После чего дважды промывали дистиллированной водой и высушивали в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Синтез перхлората 1-[(дифеноксифосфорил)окси]-4-(диметиламино)пиридиния.** **IIIe** (0,02 моль) и перхлорат лития (0,02 моль) высушивали в пистолете Фишера. **I** перегоняли при  $150^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.). **IIIe** и

перхлорат литія розпустили в  $CD_3CN$  (0,25 мл), висушеному гідридом кальція і молекулярними ситами (0,3 нм), і змішували з розчином, що містить I (0,02 моль) в  $CD_3CN$  (0,25 мл). Через 10 хвилин реакційну суміш відфільтрували від хлориду литія, а фільтрат помістили в суху ЯМР ампулу. Всі операції проводили в сухому боксі.

**Квантовохімічні розрахунки.** Оптимізацію геометрії синтезованих арилдифенілфосфатів (V) проводили на рівні теорії DFT PBE0/6-31G(2df,p) в газовій фазі. Для розрахунку абсолютного ізотропного екранування використовували метод IGLO і базисні набори IGLO-II, IGLO-III [15]. Всі розрахунки проводили з допомогою програмного пакета ORCA-2.9.0.

### Висновки

В нинішній роботі вивчена можливість проведення реакцій фосфорилювання в умовах ІТФК, з використанням ряду піридин-1-оксидів як каталізаторів. Показано, що найкращі результати дає застосування 4-диметиламінопіридин-1-оксиду. Предложена розширена схема ІТФК реакції фосфорилювання фенолят іона в двохфазній системі.

Знайдено, що збільшення електроотрицательності замісника в параположенні фенольного кільця арилдифенілфосфатів призводить до зміщення  $^{31}P$  ЯМР сигналу в сильне поле. Найкраща кореляція між розрахованими і експериментальними хімічними зсунками  $^{31}P$  досягається при використанні методу IGLO в поєднанні з базисним набором IGLO-III.

### Список використаної літератури

1. Kosolapoff, G. Organic phosphorus compounds / G. Kosolapoff, L. Maier // John Wiley & Sons, Inc.: New York. — 1973. — Vol. 6.
2. Corbrige, D. Phosphorus. Fundamentals of Chemistry, Biology and Technology / D. Corbrige // Mir: Moscow. — 1982.
3. Krishnakumar, V.K. Synthesis of Triaryl Phosphates via Phase-Transfer Catalysis [Text] / V.K. Krishnakumar, M.M. Sharma // Synthesis. — 1983. — № 7. — P. 558–559.
4. Krishnakumar, V.K. Synthesis of Triaryl Phosphates catalyzed by Polyethylene Glycols in a Two-Phase System: Phase Transfer Catalysis [Text] / V. K. Krishnakumar // Synthetic Comm. — 1984. — Vol. 14, № 2. — P. 189–196.
5. Asai, S. Synthesis of Triphenyl Phosphate and Benzyl Benzoate with Phase-Transfer Catalysis in Heterogeneous Liquid-Liquid Reaction System [Text] / S. Asai, H. Nakamura, M. Tanabe and K. Sakamoto // Ind. Eng. Chem. Res. — 1994. — Vol. 33, № 7. — P. 1687–1691.
6. Iliu, G. Phase Transfer Catalysis in Phosphorus Chemistry [Text] / G. Iliu, L. Macarie, E. Bálint and G. Keglevich // Catalysis Rev. — 2011. — Vol. 53, № 2. — P. 152–198.
7. Mathias, L. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions [Text] / L. J. Mathias, R. A. Vaidya // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108, № 2. — P. 1093–1094.
8. Kuo, C.-S. Inverse Phase Transfer Catalysis. Kinetics and Mechanism of the Pyridine-1-Oxide substitution Reaction of Benzoyl Chloride and Benzoate Ion in a Two-Phase Water/Dichloromethane Medium [Text] / C.-S. Kuo, J.-J. Jwo // Org. Chem. — 1992. — Vol. 57, № 7. — P. 1991–1995.
9. Lu, Y.L. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine-1-oxide-catalyzed two-phase reactions of methyl-, methoxy-, iodo-, and nitro-benzoyl chlorides and benzoate ions [Text] / Y. L. Lu, J.-J. Jwo // J. Mol. Cat. A Chem. — 2001. — Vol. 170, № 1–2. — P. 57–65.
10. Iliescu, S. Novel synthesis of phosphorus containing polymers under inverse phase transfer catalysis [Text] / S. Iliescu, G. Iliu, A. Pascariu, A. Popa and N. Plesu // Polymer. — 2006. — Vol. 47, № 19. — P. 6509–6512.
11. Iliescu, S. Design of experiments applied to the study of the reaction between phenylphosphonic dichloride with bisphenol by inverse phase transfer catalysis method [Text] / S. Iliescu, I. Grozav, N. Plesu, A. Pascariu and G. Iliu // Polymer Eng. Sci. — 2008. — Vol. 48, № 7. — P. 1304–1311.



12. Iliescu, S. Unconventional method used in synthesis of polyphosphoesters [Text] / S. Iliescu, A. Pascariu, N. Plesu, A. Popa, L. Macarie and G. Iliu // Polym. Bull. — 2009. — Vol. 63, № 4. — P. 485–495.

13. Bellamy L. New Data on the IR Spectra of Complex Molecules / L. Bellamy // Mir: Moscow. — 1971.

14. Беляков, П. А., Моделирование спектров ЯМР и отнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени [Текст] / П.А. Беляков, В.П. Анаников // Изв. Акад. Наук. Серия Хим. — 2011. — № 5. — С. 765–771.

15. Kutzelnigg, W. The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities. Chapter 3 In NMR Basic Principles and Progress / W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler // Springer: Berlin. — 1991. — Vol. 23. — P. 165–262.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

### **В.М. Анищенко, В.І. Рыбаченко, К.Ю. Чотій, А.М. Редько ВИБЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ФОСФОРИЛЮВАННЯ ФЕНОЛІВ В УМОВАХ ІНВЕРСІЙНОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ**

Ряд арилдіфенілфосфатів синтезовано в умовах інверсійного трансфазного каталізу (ІТФК). Запропонована схема реакції фенолів з хлордіфенілфосфатом в двофазній системі  $H_2O/CH_2Cl_2$ . Як каталізатори використовували похідні піридин-1-оксида. Реакція протікає через стадію утворення іонного інтермедіату – хлориду 1-(діфеноксіфосфоріл)оксіпіридинія в органічній фазі, що встановлено методами ІЧ та  $^1H$  ЯМР спектроскопії. Будову отриманих арилдіфенілфосфатів підтверджено методами ІЧ,  $^1H$  і  $^{31}P$  ЯМР та елементного аналізу.

**Ключові слова:** фосфорилювання, ІТФК, піридин-1-оксид,  $^1H$  та  $^{31}P$  ЯМР, ІЧ, DFT, IGLO

### **V. Anishchenko, V. Rybachenko, C. Chotiy, A. Redko STUDY OF THE REACTION OF THE PHENOL PHOSPHORYLATION UNDER INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS**

Various organic phosphates were synthesized using inverse phase transfer catalysis (IPTC). This method was effectively used for phosphorylation of para- substituted phenols (4-methyl-, 4-methoxy-, 4-chloro-, 4-hydro- and 4-nitro-) by diphenyl chlorophosphates.

Para- substituted (4-chloro, 4-methyl, 4-methoxy-, 4-morpholino- and 4-dimethylamino-) pyridine-1-oxides were used as IPT catalysts. The reaction proceeds via the formation of an ionic intermediate in the organic phase – 1-(diphenoxyphosphoryl)oxy pyridinium chloride, that confirmed by  $^1H$  NMR and IR spectroscopy. The  $^1H$  NMR spectrum shows shift of  $\beta$ -pyridine-1-oxide protons to the weak field. The IR spectrum shows shift to the high-frequency region of strong band of  $\nu_{P=O}$  ( $1320\text{ cm}^{-1}$ ).

Extended reaction scheme of reaction between diphenyl chlorophosphate and phenols in two-phase system  $H_2O/CH_2Cl_2$  was proposed.

Effect of catalyst structure on reaction rate and product yield was investigated on the phosphorylation of 4-nitrophenol. With increasing basicity of the catalyst a higher reaction rate and product yield were reached. Initial concentration of catalyst in the aqueous phase strongly influences the reaction rate but not the yield. Initial rates of reaction were measured for characterization of reaction kinetic due to the complexity of process mechanism.

The structure of obtained aryl diphenyl phosphates were confirmed by IR,  $^1H$  and  $^{31}P$  NMR. The experimental  $^{31}P$  chemical shifts of the synthesized organic phosphates were compared with calculated and good correlations were achieved. Lowest energy structures of phosphates were calculated using ORCA 2.9.0 at the DFT level of theory PBE0/6-31G(2df,p).  $^{31}P$  chemical shifts were predicted using IGLO method and specifically designed IGLO-II and IGLO-III basis sets.

**Анищенко Виктор Николаевич** – Інститут фізико-органічної хімії і углекимії ім. Л.М.Литвиненко Національної Академії наук України, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Україна, тел. (+38062) 311-22-49, E-mail: [viktor.anishchenko@yandex.ru](mailto:viktor.anishchenko@yandex.ru)

**Рыбаченко Владимир Иванович** – д-р хім.наук, проф., Інститут фізико-органічної хімії і углекимії ім. Л.М.Литвиненко Національної Академії наук України, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Україна.

**Чотий Константин Юрьевич** – канд. хім. наук, ст.науч.сотр., Інститут фізико-органічної хімії і углекимії ім. Л.М.Литвиненко Національної Академії наук України, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Україна.

**Редько Андрей Николаевич** – канд. хім. наук, Інститут фізико-органічної хімії і углекимії ім. Л.М.Литвиненко Національної Академії наук України, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Україна.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

**В.А.Бережной, О.В.Смирнова, И.В.Ефимова**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **С.Л.Хилько** канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

*Изучены антирадикальные свойства низкотемпературной фракции гуминовых и гиматомелановых кислот из бурого угля. Оценка антирадикальной активности была проведена колориметрическим методом по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом в диметилсульфоксиде. Параметр  $ECR_{50}$ , характеризующий антирадикальную активность веществ, найден для гуминовых и гиматомелановых кислот и составляет 5,53 и 16,39 соответственно. Показано, что гуминовые кислоты обладают более выраженными антирадикальными свойствами, чем гиматомелановые кислоты и антирадикальная активность гуминовых веществ увеличивается с ростом их количества в растворе. Установлено количество аскорбиновой кислоты, эквивалентное концентрации исследуемых гуминовых веществ и рассчитано, что за 20 мин взаимодействия 1 г гуминовых кислот восстанавливает такое же количество стабильного радикала ДФПГ как 125,44 мг аскорбиновой кислоты, а 1 г гиматомелановых кислот соответственно 34,94 г аскорбиновой кислоты. Кинетические эксперименты продемонстрировали, что представленный в данной работе метод применим для анализа антирадикальной активности гуминовых веществ.*

**Ключевые слова:** антирадикальная активность, гиматомелановые кислоты, гуминовые кислоты, аскорбиновая кислота, ДФПГ.

Гуминовые вещества являются одной из наиболее химически активных частей бурого угля, торфа, почвенного гумуса, сланцев и донных отложений (сапропелей), что делает их уникальными объектами для решения химических задач различного плана. Препараты гуминовых веществ как нативных, так и модифицированных перспективны для применения в сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине и технических направлениях. В этой связи, получение препаратов с заданными свойствами на основе гуминовых веществ является актуальной задачей.

Наиболее реакционноспособным компонентом гуминовых веществ являются гуминовые кислоты (ГК), которые в зависимости от природных источников отличаются элементарным составом. Гиматомелановые кислоты (ГмК) представляют спирторастворимую фракцию гуминовых кислот. ГК и ГмК являются природными соединениями, которые представляют собой сложную органическую структуру с конденсированными ароматическими ядрами, имеющими боковые цепи различной степени разветвления, в состав которых входят различные гидрофильные функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, хиноидные, аминокгруппы [1-3]. Наличие этих функциональных групп в структуре макромолекул обуславливает биологическую активность гуминовых веществ и предполагает их способность к антиоксидантному действию. Однако детальных исследований этих свойств гуминовых веществ в литературе нет.

Целью работы было исследование антирадикальной активности ГК и ГмК.

### Результаты и их обсуждение

Одним из способов оценки антирадикальной активности является колориметрия свободных радикалов, основанная на реакции стабильного

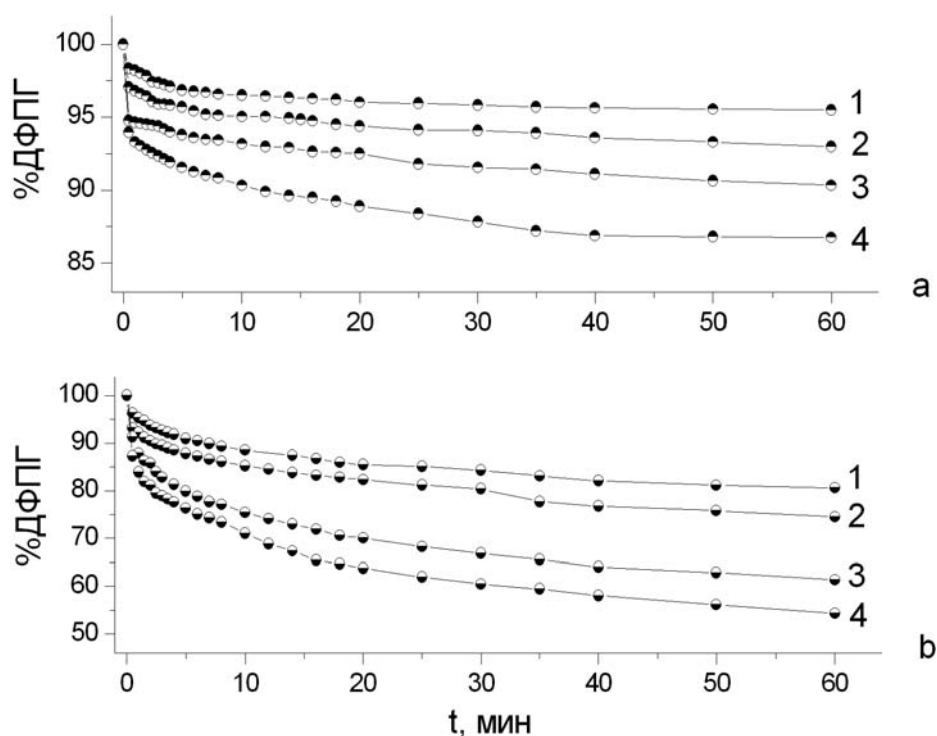
свободного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) с образцом антиоксиданта [4]. В результате восстановления ДФПГ антиоксидантом снижается пурпурно-синяя окраска ДФПГ в растворе, а реакция контролируется по изменению оптической плотности обычными методами спектрофотометрии. В литературе описаны множество методик определения антирадикальной активности низкомолекулярных антиоксидантов и их смесей в различных природных экстрактах [5-12], но четких методик по определению антирадикальной активности высокомолекулярных соединений не разработано. В данной работе изучена антирадикальная активность ГК и ГМК по аналогии с экстрактами из растений [8].

Было исследовано взаимодействие ГМК и ГК с ДФПГ в среде ДМСО. Остаточное содержание ДФПГ (%ДФПГ) в реакционной смеси оценивалось по формуле:

$$\%ДФПГ = \frac{D_t}{D_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

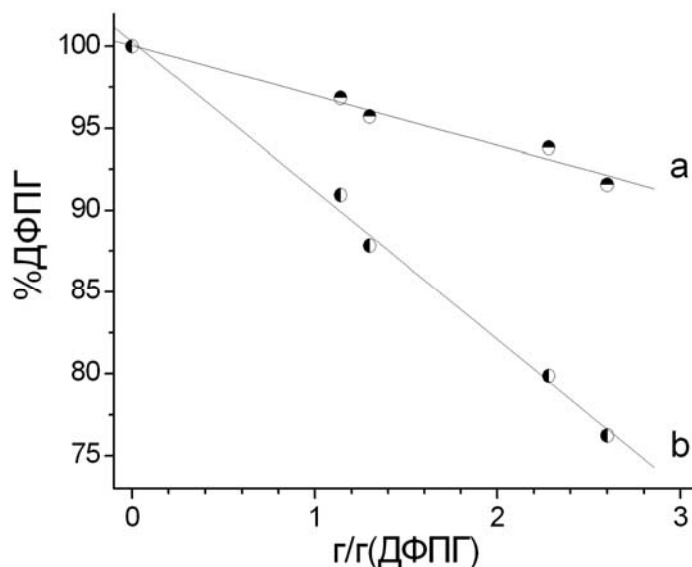
где  $D_t$  - оптическая плотность в некоторый момент времени,  $D_0$  - оптическая плотность раствора в начальный момент времени.

Получены характерные кинетические кривые расходования ДФПГ в реакции с ГМК (рис. 1а) и ГК (рис. 1б).



**Рис. 1.** Кинетические кривые расходования ДФПГ по реакции с ГМК(а) и ГК(б), взятые в разных концентрациях: 1 - 27,0 мг/л, 2 - 30,9 мг/л, 3 - 54,0 мг/л, 4 - 61,8 мг/л

Для характеристики антирадикальной активности используют «эффективное соотношение концентраций»  $ECR_{50}$  [9] равное отношению концентраций антиоксиданта и ДФПГ, которое обеспечивает снижение концентрации окислителя в 2 раза в течение 5 минут. Для нахождения параметра  $ECR_{50}$  получена зависимость остаточного содержания ДФПГ от массы ГМК (а) и ГК (б), приходящихся на 1 г ДФПГ.



**Рис. 2.** Залежність остаточного вмісту ДФПГ на 5 хвилин взаємодії від маси ГМК (а) та ГК (б), що відповідає 1 г ДФПГ

Представлені на рис. 2 залежності описуються рівняннями, за якими можна розрахувати параметр  $ECR_{50}$ :

$$\text{для ГМК:} \quad \%ДФПГ = 100,1 - 3,06 \cdot \text{г/г(ДФПГ)} \quad (2)$$

$$\text{для ГК:} \quad \%ДФПГ = 100,3 - 9,10 \cdot \text{г/г(ДФПГ)} \quad (3)$$

Чем менше значення параметра  $ECR_{50}$ , тим речовина має більш виражену антирадикальну активність. Порівняння значень параметра  $ECR_{50}$  (таблиця 1) досліджуваних гумінових речовин вказує на те, що ГК мають більш виражені антирадикальні властивості, ніж ГМК.

**Таблиця 1.** Значення параметра  $ECR_{50}$ , величини остаточного вмісту ДФПГ (%ДФПГ) в залежності від концентрації гумінових речовин (С), еквівалентне даній концентрації кількість аскорбинової кислоти ( $[AK]_{\text{екв}}$ ) та кількість гумінових речовин (г/г(ДФПГ)), що відповідає 1 г ДФПГ

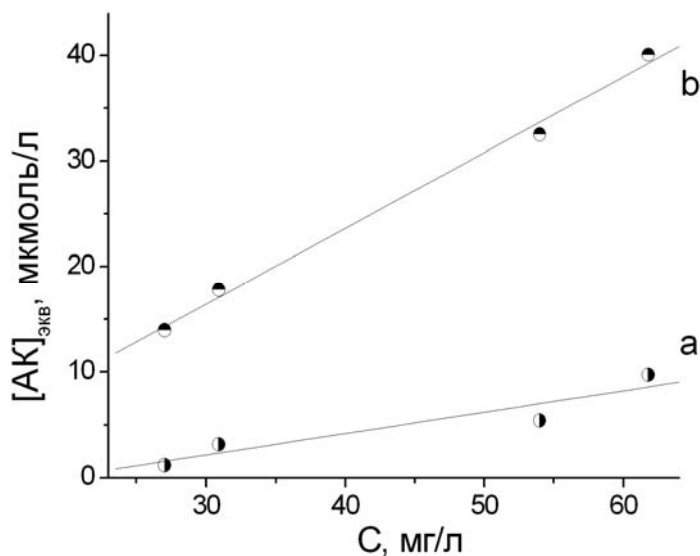
С, мг/л	г/г(ДФПГ)	$ECR_{50}$		%ДФПГ		$[AK]_{\text{екв}}$ , мкмоль/л	
		ГК	ГМК	ГК	ГМК	ГК	ГМК
27,0	1,14			85,42	96,01	13,96	1,19
30,9	1,30			82,23	94,38	17,80	3,15
54,0	2,28	5,53	16,39	70,02	92,52	32,53	5,40
61,8	2,60			63,75	88,91	40,09	9,75

Примечание: значення %ДФПГ та  $[AK]_{\text{екв}}$  для 20 хвилин взаємодії.

В таблиці 1 представлені значення величини остаточного вмісту ДФПГ в залежності від концентрації ГМК та ГК в досліджуваному розчині. Показано, що з ростом концентрації гумінових речовин зменшується кількість остаточного вмісту ДФПГ в розчині, а значить, збільшується антирадикальна активність.

Вивчено взаємодія аскорбинової кислоти з стабільним радикалом ДФПГ в середі ДМСО та отримано залежність остаточного вмісту ДФПГ на 20 хвилин взаємодії від концентрації аскорбинової кислоти в розчині. По отриманій залежності встановили кількість

аскорбиновой кислоты ( $[AK]_{\text{ЭКВ}}$ ), эквивалентное концентрации исследуемых гуминовых веществ (таблица 1).



**Рис. 3.** Зависимость эквивалентной по антирадикальной активности концентрации аскорбиновой кислоты ( $[AK]_{\text{ЭКВ}}$ , мкмоль/л) от концентрации (С, мг/л) ГМК(а) и ГК(б)

Найдены зависимости эквивалентной концентрации аскорбиновой кислоты от концентраций ГМК и ГК (рис. 3), исходя из которых рассчитали массу аскорбиновой кислоты, которая эквивалентна по антирадикальной активности 1 г исследуемых гуминовых веществ. Согласно расчетам, за 20 мин взаимодействия 1 г ГК восстанавливает такое же количество стабильного радикалаДФПГ как 125,44 мг аскорбиновой кислоты, а 1 г ГМК соответственно 34,94 г аскорбиновой кислоты.

### Выводы

Таким образом, изучено взаимодействие свободных радикаловДФПГ с низкотемпературными фракциями гуминовых и гиматомелановых кислот в среде диметилсульфоксида. Параметр  $ECR_{50}$ , характеризующий антирадикальную активность веществ, найден для ГК и ГМК и составляет 5,53 и 16,39 соответственно. Показано, что ГК обладают более выраженными антирадикальными свойствами, чем ГМК и антирадикальная активность гуминовых веществ увеличивается с ростом количества ГК и ГМК в растворе. Установлено количество аскорбиновой кислоты, эквивалентное концентрации исследуемых гуминовых веществ и рассчитано, что за 20 мин взаимодействия 1 г ГК восстанавливает такое же количество стабильного радикалаДФПГ как 125,44 мг аскорбиновой кислоты, а 1 г ГМК соответственно 34,94 г аскорбиновой кислоты. Кинетические эксперименты продемонстрировали, что представленный в данной работе метод применим для анализа антирадикальной активности гуминовых веществ.

### Экспериментальная часть

Гуминовые и гиматомелановые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина). Гуминовые кислоты однократной экстракцией 0,1 н. раствором NaOH, а гиматомелановые кислоты однократной экстракцией этиловым спиртом при температуре 20 °С.

Для определения антирадикальной активности фракции гуминовых и гиматомелановых кислот использовали реакцию со стабильным свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [4]. Исследования проведены на спектрофотометре Specord UV VIS в кюветах шириной 1 см при T = 298 К. Раствор ДФПГ ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) фирмы "Aldrich" ( $\omega = 97\%$ ) готовили в диметилсульфооксиде (ДМСО). В работе использовались только свежеприготовленные растворы. Из исходных растворов ГК и ГМК в ДМСО (1,08 г/л) готовили серию последовательных разбавлений; 2,0 мл каждого из полученных растворов серии приливали к 3,0 мл раствора ДФПГ и сразу же после смешивания регистрировали значения оптической плотности при  $\lambda = 518$  нм. Из-за насыщенной окраски растворов ГК и ГМК в качестве раствора сравнения использовали растворы ГК и ГМК в ДМСО, той же концентрации, что и в исследуемой пробе.

### Список использованной литературы

1. Wershaw R.L. // Environ Health Perspect. — 1989. — V. 83. — P. 191.
2. Pena-Mendes E.M., Havel J., Patoska J. // J. Appl. Biomed. — 2005. — № 3. — P. 13.
3. Canellas L.P., Olivares F. L., Okorokova-Façanha A. L., Façanha A. R. // Plant Physiol. — 2002. — V. 130. — P. 1951.
4. Molyneux P. // Songklanakarin J. Sci. Technol. — 2004. — V. 26(2). — P. 211.
5. Bondet V., Brand-Williams W., Berset C. // Lebensm.-Wiss. U.-Technol. — 1997. — V. 30. — P. 609.
6. Лапинский А.Г., Горбачев В.В. // Химико-фармацевтический журнал. — 2006. — Т. 40. — №6. — С. 27.
7. Latteä K.P., Kolodziej H. // J. Agric. Food Chem. — 2004. — V. 52. — P. 4899.
8. Волков В. А., Сажина Н. Н., Пахомов П. М., Мисин В. М. // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 8. — С. 73
9. Lebeau J., Furman C., Bernier J.-L., Duriez P., Teissier E., Cotelle N. // Free Radical Biol. Med. — 2000. — V. 29, № 9. — P. 900.
10. Федосеева А.А., Лебедкова О.С., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. // Химия растительного сырья. — 2008. — № 3. — С. 123.
11. Nenadis N., Lazaridou O., Tsimidou Z.M. // J. Agric. Food Chem. — 2007. — V. 55. — P. 5452.
12. Волков В.А., Дорофеева Н.А., Пахомов П.М. // Хим. фарм. журн. — 2009. — Т. 43, № 6. — С. 27.

Надійшла до редколегії 21.01.2013.

### **В.А. Бережной, О.В. Смирнова, І.В. Єфімова, С.Л. Хилько. ВИЗНАЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ФРАКЦІЙ ГУМІНОВИХ І ГІМАТОМЕЛАНОВИХ КИСЛОТ В СЕРЕДОВИЩІ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА**

Вивчено антирадикальні властивості низькотемпературної фракції гумінових і гіматомеланових кислот з бурого вугілля. Оцінка антирадикальної активності була проведена колориметричним методом за реакцією з 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом в диметилсульфоксиді. Параметр  $ECR_{50}$ , що характеризує антирадикальну активність речовин, знайдено для гумінових і гіматомеланових кислот і становить 5,53 і 16,39 відповідно. Показано, що гумінові кислоти мають більш виражені антирадикальні властивості, ніж гіматомеланові кислоти і антирадикальна активність гумінових речовин збільшується із зростанням їх кількості в розчині. Встановлено кількість аскорбінової кислоти, що еквівалентна концентрації досліджуваних гумінових речовин і розраховано, що за 20 хв взаємодії 1 г гумінових кислот відновлює таку ж кількість стабільного радикала ДФПГ як 125,44 мг аскорбінової кислоти, а 1 г гіматомеланових кислот відповідно 34,94 г аскорбінової кислоти. Кінетичні експерименти продемонстрували, що представлений в даній роботі метод застосуємо для аналізу антирадикальної активності гумінових речовин.

**Ключові слова:** антирадикальна активність, гумінові кислоти, гіматомеланові кислоти, аскорбінова кислота, ДФПГ.

**V.A. Berezhnoy, O.V. Smirnova, I.V. Efimova, S.L. Khil'ko ANTIRADICAL ACTIVITY DETERMINATION OF LOW-TEMPERATURE FRACTION OF HUMIC AND HIMATOMELANIC ACID IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION**

*Humic and himatomelanic acids are natural compounds. They are a complex organic structure with condensed aromatic rings and have side chains of varying degrees of branching. The structure of humic and himatomelanic acids are hydrophilic functional groups: carboxyl, hydroxyl, amino groups. The presence of these functional groups in the macromolecular structure determines the biological activity of humic substances and involves their ability to antioxidant action. However, detailed studies of the properties of humic substances in the literature. The aim was to study antiradical activity of humic and himatomelanic acids.*

*One way to assess the anti-radical activity is a colorimetric investigation of free radicals, based on the reaction of the stable free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) with sample antioxidant. Purple-blue colour of solution pales by antioxidant reduction of DPPH, and the reaction is controlled by the change in optical density of the conventional methods of spectrophotometry. The literature describes many methods for determination of the antiradical activity of low molecular weight antioxidants and their mixtures in various natural extracts, but the precise method to determine the antiradical activity of macromolecular compounds are not developed. In this paper, antiradical activity humic and himatomelanic acids in DMSO studied by analogy with plant extracts.*

*In this paper we study the interaction of free radical DPPH with low-temperature fractions of humic and himatomelanic acids in DMSO. Parameter  $ECR_{50}$ , which characterizes the antiradical activity of substances, found for humic and himatomelanic acids of 5.53 and 16.39 respectively. Shown that humic acids have a more pronounced antiradical properties than himatomelanic acids. Antiradical activity of humic substances increases with the keeping of humic and himatomelanic acids in solution. Set amount of ascorbic acid equivalent concentration of studied humic substances. Calculated that 1 g of humic acid restores the same amount of stable radical DPPH on 20 minutes of interaction as 125.44 mg of ascorbic acid and 1 g himatomelanic acids respectively 34.94 g of ascorbic acid. Kinetic experiments demonstrated that presented in this paper the method used to analyze the anti-radical activity of humic substances.*

**Keywords:** antiradical activity, humic acids, himatomelanic acids, ascorbic acid, DPPH.

**Бережной Валентин Сергеевич** – аспирант, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: valedn@gmail.com.

**Смирнова Ольга Владимировна** – младший научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: osmirnova@gmail.com.

**Ефимова Ирина Владиславовна** – канд. хим. наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: irusja.efimova@yandex.ua.

**Хилько Светлана Леонидовна** – канд.хим.наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@yandex.ru.

УДК 667.637.4:699.81

**Н.А.Таран**, канд.хим.наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ АНАЛОГОВ НА ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

*Исследованы интумесцентные композиции состава полифосфат аммония (ПАФ) / пентаэритрит (ПЭ) / меламина (МА) / сополимер винилацетата и этилена (ЭВА) с широким варьированием добавок оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов. Выполнен сравнительный анализ влияния этих антипиренов на процессы формирования полимерного коксового слоя в интервале температур 200-600°C. Показано, что наиболее*

эффективными являются смеси, которые содержат в своем составе наночастицы оксидов титана и железа. Предложены наиболее вероятные механизмы химических превращений в интумесцентной системе с участием оксидов и гидроксидов металлов.

**Ключевые слова:** интумесцентная композиция, огнезащитная эффективность, коэффициент вспучивания, антипирены, наноразмерные оксиды и гидроксиды металлов.

Интумесцентные (вспучивающиеся) композиции представляют собой класс огнезащитных средств, включающих в свой состав донор кислоты, полиол и газообразователь [1–3], которые при повышении температуры взаимодействуют между собой с образованием негорючего пенококсового слоя. Образованный вспученный слой значительно отодвигает во времени как момент возгорания, так и нагрев используемых горючих конструкций (древесины, пластмасс, органических прессматериалов и т.п). Помимо этого, основные физико-химические процессы, имеющие место при воздействии высоких температур на интумесцентную композицию, протекают с большим эндотермическим эффектом, а образующиеся при этом газы, такие как аммиак, пары воды, углекислый газ, проходя через нагретые слои пенококса, охлаждают его, отводя тем самым значительную долю тепловой энергии [4].

Целью работы явилось изучение влияния добавок оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность композиции, содержащей сополимер винилацетата с этиленом и интумесцентную систему полифосфат аммония / пентаэритрит / меламина для разработки новых технологических решений снижения горючести полимерных материалов и создания рецептур эффективных огнезащитных покрытий.

В качестве базового огнезащитного состава была исследована интумесцентная композиция ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА при соотношении компонентов 3,8 : 1,0 : 1,0 : 1,5, в которую прибавляли 0,38 части соединения металла или его наноструктурного аналога ( $MeO-n$  или  $Me(OH)_n-n$ ).

Методика определения огнезащитной эффективности интумесцентных систем описана в [5]. Размеры высокодисперсных частиц, которые определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490 LV, составили 60–110 нм.

Огнезащитную эффективность оценивали с использованием значений объемного коэффициента вспучивания  $K$  ( $cm^3/g$ ) и потери массы образцов  $\Delta m$  (%) в точках максимального вспучивания систем. Соотношение  $\alpha = K/\Delta m$ , которое характеризует прочность образованного фосфоркарбонизованного каркаса, использовалось для прогнозирования эффективности интумесцентных композиций [6]: значение параметра  $\alpha$  в пределах  $3 < \alpha < 4$  дает основание ожидать высокую огнезащитную эффективность интумесцентной системы, при значениях  $\alpha < 3$  огнезащитные свойства смеси уменьшаются пропорционально снижению величины  $\alpha$ . В табл. 1 приведены значения параметров  $K$ ,  $\Delta m$ ,  $\alpha$  исследуемых систем.

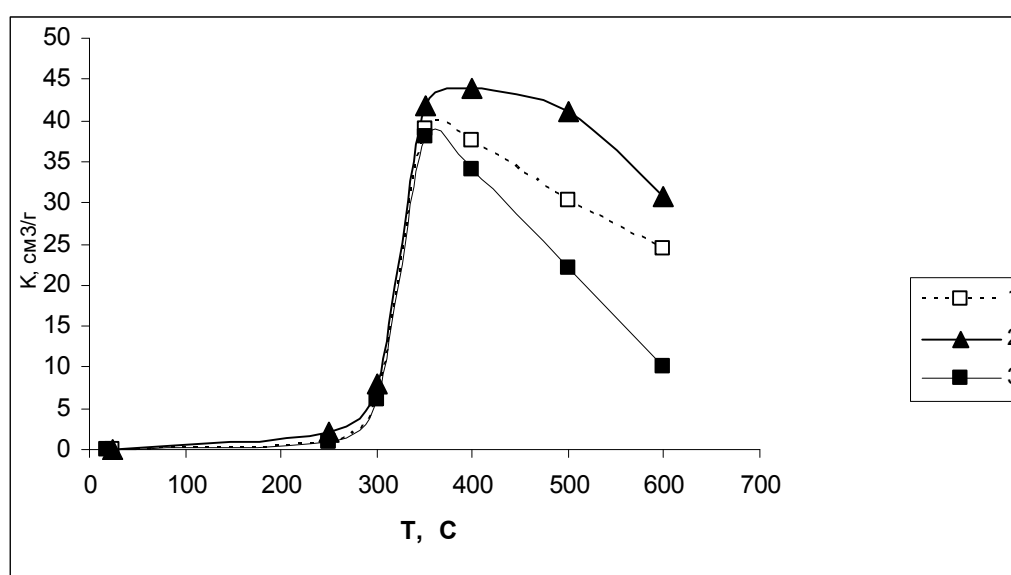
Интенсивность вспучивания для систем с добавками оксидов падает в ряду  $TiO_2-n > Fe_2O_3-n > TiO_2 > ZnO-n > Fe_2O_3 > ZnO > CuO > Al_2O_3 > MgO > CaO$ , а с добавками гидроксидов -  $Mg(OH)_2-n > Mg(OH)_2 > Ca(OH)_2 > Al(OH)_3$ . Изученные гидроксиды металлов ( $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ) повышают вспучивание по сравнению с немодифицированной базовой интумесцентной композицией (№1 в табл.1) и системами с добавками соответствующих оксидов ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ).



**Таблиця 1.** Значення об'ємного коефіцієнта вступивання  $K$  (см<sup>3</sup>/г), потери маси образцов  $\Delta m$  (%) и параметра  $\alpha$  для интумесцентных композиций ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА в присутствии оксидов и гидроксидов металлов и их наноструктурных аналогов при разных температурах

№	Антипирен	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta m, \%$	$\alpha$
1	–	350	39	39	1,00
		400	34	44	0,77
		500	23	46	0,50
2	TiO <sub>2</sub>	350	47	30	1,58
		400	51	37	1,33
		500	45	40	1,36
3	TiO <sub>2</sub> -n	350	48	21	2,29
		400	52	30	1,73
		500	48	37	1,32
4	ZnO	350	38	32	1,18
		400	39	38	1,03
		500	30	42	0,71
5	ZnO-n	350	42	30	1,40
		400	44	32	1,38
		500	41	37	1,11
6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	16	26	0,62
		400	44	37	1,19
		500	42	41	1,02
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -n	350	52	31	1,68
		400	40	36	1,11
		500	35	38	0,92
8	MgO	350	30	36	0,83
		400	25	42	0,60
		500	15	44	0,34
9	Mg(OH) <sub>2</sub>	350	43	35	1,23
		400	42	40	1,05
		500	35	43	0,81
10	Mg(OH) <sub>2</sub> -n	350	44	28	1,54
		400	41	35	1,17
		500	36	39	0,92
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	32	31	1,03
		400	29	37	0,78
		500	20	45	0,44
12	Al(OH) <sub>3</sub>	350	38	36	1,06
		400	37	41	0,90
		500	31	44	0,70
13	CaO	350	17	34	0,50
		400	18	40	0,45
		500	15	43	0,35
14	Ca(OH) <sub>2</sub>	350	41	35	1,17
		400	39	41	0,95
		34	34	45	0,76
15	CuO	350	48	31	1,55
		400	36	36	1,00
		500	13	45	0,29

Зависимости коэффициента вспучивания  $K$  от температуры однотипны для всех исследуемых интумесцентных композиций с антипиренами. Данные рис.1 свидетельствуют о том, что основные химические процессы, ответственные за огнезащитные свойства системы, начинаются после  $300^{\circ}\text{C}$  и протекают в основном в интервале температур  $350^{\circ}\text{C}$ – $550^{\circ}\text{C}$  независимо от природы антипирена. Следует отметить, что зависимость коэффициента вспучивания от температуры для систем с добавками наночастиц характеризуется более продолжительным стабилизационным участком с сохранением более высоких значений  $K$  (рис. 1) по сравнению с системой, не содержащей антипирен, а также с системами, которые содержат обычные оксиды металлов. Наночастицы, участвуя в формировании надмолекулярной полимерной структуры, по-видимому, положительно влияют на свойства образующегося материала.

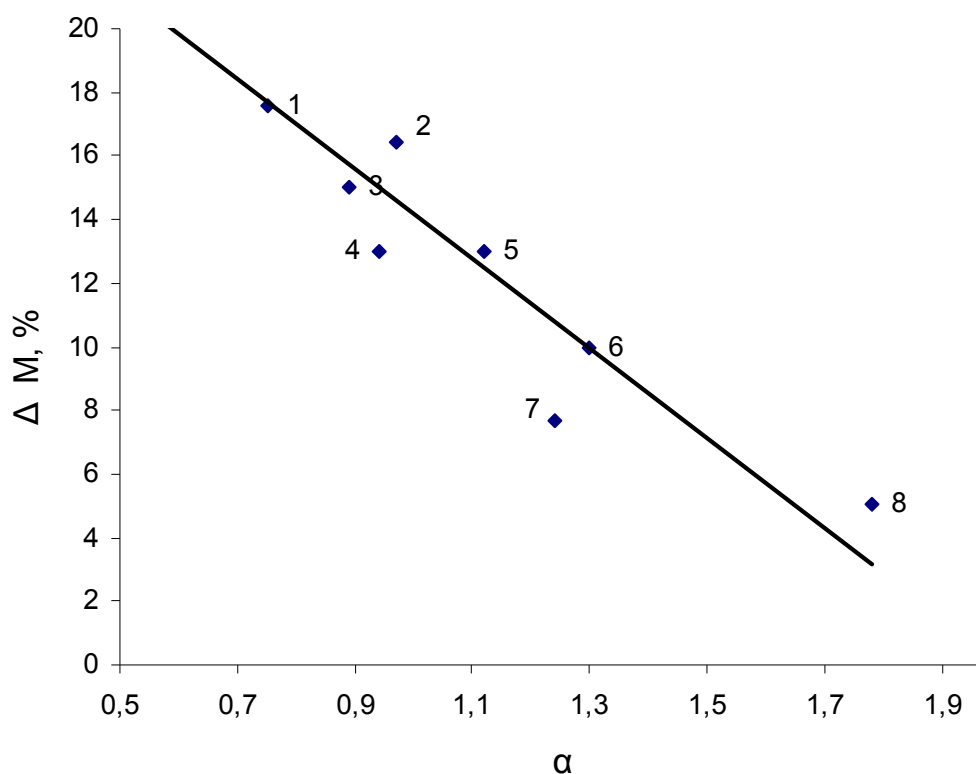


**Рис. 1.** Зависимость коэффициента вспучивания  $K$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) от температуры  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) в композициях ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА с добавками ZnO и его наноразмерной формы, где 1 – ZnO ; 2 – ZnO-н ; 3 – базовый состав

Введение оксидов и гидроксидов металлов в интумесцентную композицию может приводить как к положительному, так и отрицательному влиянию на огнезащитную эффективность системы (например, сравнить данные №2 и № 13 в табл.1). Исследуемые соединения металлов могут играть роль не только катализаторов процессов коксования, но, распадаясь, менять характер деструкции материала [7].

Положительное действие добавок исследуемых антипиренов в композицию ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА проявляется и в повышении массы коксового остатка во всем интервале исследованных температур, что демонстрируют данные табл.1. При воздействии высоких температур значения потери массы образцов в присутствии оксидов металлов и их высокодисперсных форм снижаются на 5-15% по сравнению с соответствующими величинами для базового состава, что является свидетельством повышения прочности изолирующего слоя, а следовательно, и снижения горючести исследуемой композиции.

Применимость параметра  $\alpha$  для прогнозирования огнезащитной эффективности интумесцентных композиций подтверждается и корреляцией между потерей массы деревянного бруска в процессе испытаний от значения  $\alpha$ , как показано на рис. 2. Минимальные значения уменьшения массы образцов ( $\Delta m$  по ГОСТ 16363-98 [8]), которые являются одними из важнейших показателей степени огнезащиты древесины, приходятся именно на максимальные значения соотношения  $K/\Delta m$ .

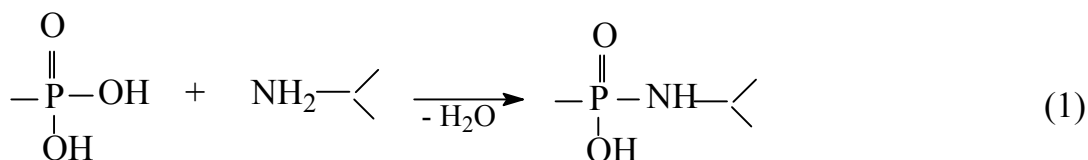


**Рис. 2.** Зависимость относительной потери массы образцов древесины ( $\Delta M$ , %) от значения параметра  $\alpha$  для композиций ПАФ / ПЭ / МА / ЭВА, модифицированных добавками: 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – базовый состав, 4 – ZnO, 5 – TiO<sub>2</sub>, 6 – ZnO–n, 7 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–n, 8 – TiO<sub>2</sub>–n

Общепринято [1, 3], что механизм огнезащитного действия интумесцентной системы описывается схемой эндотермических превращений и взаимодействий компонентов смеси, среди которых в качестве основных выделяют:

- термическое разложение фосфатов или полифосфатов аммония с выделением фосфорных кислот и аммиака,
- разложение газообразователя (амин) с образованием негорючих газов (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и другие),
- дегидратация и этерификация полиола фосфорной кислотой с образованием пространственных структур коксового слоя – основы теплоизолирующего каркаса.

Ранее было установлено [5], что наибольшую огнезащитную эффективность проявляют системы, где вероятна реакция нуклеофильного замещения между фосфорной кислотой и амином, следствием которой может явиться построение термостойкого изолирующего каркаса, содержащего в своей структуре P–N – связи:



Результаты, полученные при ИК-спектроскопических исследованиях продуктов термолитической базовой и модифицированной добавками интумесцентных систем, не противоречат возможности протекания реакции (1), а также можно констатировать факт замедления процессов термоокислительной деструкции интумесцентной композиции в присутствии исследуемых соединений металлов и их наноразмерных форм.

Участие оксидов и гидроксидов металлов в химических преобразованиях интумесцентной композиции может быть разнообразным и многоплановым: промотирование реакций окислительного дегидрирования, приводящее к формированию сопряженных двойных связей; межмолекулярное сшивание, реализующееся в условиях структурирования полимерной матрицы неорганическими добавками; катализ процессов дегидратации, этерификации. Соединения металлов могут участвовать в процессе карбонизации интумесцентной композиции за счет блокировки на поверхности полимера “активных” центров, ответственных за протекание деструктивного процесса. Причем такая блокировка может осуществляться за счет замены реакционноспособных группировок, легко образующих при тепловом воздействии, на термостабильные фрагменты с высокими значениями энергии связи [9, 10, 11]. В некоторых случаях оксиды металлов могут быть ингибиторами процессов, приводящих к образованию коксового слоя. На наш взгляд, наибольший вклад в рост термической устойчивости системы в температурном диапазоне 500°C – 600°C могут приносить реакции, связанные с внедрением атомов металлов в структуру полимерного коксового остатка.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что добавки оксидов, гидроксидов металлов и их наноразмерных форм в классическую интумесцентную композицию полифосфат аммония/пентаэритрит /меламин/сополимер ЭВА значительно повышают ее огнезащитную эффективность, наиболее действенными являются смеси, которые содержат в своем составе наночастицы оксидов титана и железа. Полученные результаты имеют практическое значение в области разработки термостойких полимеров и огнезащитных полимерных покрытий.

### Список использованной литературы

1. Bourbigot, S. Recent advances for intumescent polymers [Text] / S. Bourbigot [et al.] // *Macromol. Mater. Eng.* — 2004. — Vol. 28. — P. 499–511.
2. Camino, G.R. Delobel Effect of boric acid with kaolin clay on thermal degradation of intumescent fire retardant coating [Text] / G.R. Camino – N.- Y. : Marcel Dekker, 2000. — P. 21–243.
3. Levchik, S. Flame Retardant Polymer Nanocomposites [Text] / S. Levchik ed. by A.B. Morgan, C. A. Wilkie. — Hoboken : Wiley-Interscience, 2007. — 442 p.
4. Jimenez, M. Multiscale Experimental Approach for Developing High-Performance Intumescent Coatings [Text] / M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2006. — Vol. 45, № 13. — P. 4500–4508.
5. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит–амин [Текст] / Л.Н.Вахитова, Н.А. Таран, М.П. Лапушкин [и др.] // *Теор. и эксперим. химия.* — 2012. — №3. — С.163–167.
6. Вахітова, Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Су-місна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти [Текст] / Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін // *Хімічна промисловість України.* — 2007. — № 5. — С. 41–46.

7. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms [Text] / Ed. by T. Richard Hull and Baljinder K. Kandola // Royal Society of Chemistry :Thomas Graham House, Cambridge, 2009. — 454 p.

8. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств [Текст]. — Введ. 1999-07-01. — К. : ДП Укрархбудінформ, 1997. — 15 с.

9. Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Filler [Text] / Ed. by Michel Le Bras, Charles A. Wilkie, Serge Bourbigot, Sophie Duquesne Charafeddine Jama // The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 2005. — 664 p.

10. Праведникова, О.Б. Исследование эффективности огнезащитного действия замедлителей горения на основе оксида цинка [Текст] / О.Б. Праведникова, О.С. Дутикова, Л.С. Гальбрайт // Достижения текстильной химии — в производство. «Текстильная химия–2008: тезисы докладов III международной научно-технической конференции» / ИХР РАН. — Иваново. — 2008. — С. 58–59.

11. Bourbigot, S. Duquesne Fire retardant polymers: recent developments and opportunities [Text] / S. Bourbigot // J. Mat. Chem. — 2007. — № 17. — P. 2283–2300.

Надійшла до редколегії 19.02.2013.

### **Н.А. Таран ВПЛИВ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА ЇХ НАНОРОЗМІРНИХ АНАЛОГІВ НА ВОГНЕЗАХИСНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ**

Досліджено інтумесцентні композиції складу поліфосфат амонію (ПАФ) / пентаеритрит (ПЕ) / меламін (МА) / сополімер вінілацетату і етилену (ЕВА) з широким варіюванням добавок оксидів, гідроксидів металів та їх нанорозмірних аналогів. Виконано порівняльний аналіз впливу цих антипіренів на процеси формування полімерного коксового шару в інтервалі температур 200-600 °С. Показано, що найбільш ефективними є суміші, що містять у своєму складі наночастинки оксидів титану і заліза. Запропоновано найбільш ймовірні механізми хімічних перетворень в інтумесцентній системі за участю оксидів і гідроксидів металів.

**Ключові слова:** інтумесцентна композиція, вогнезахисна ефективність, коефіцієнт спучування, антипірени, нанорозмірні оксиди й гідроксиди металів

### **N.A.Taran EFFECTS OF METAL OXIDES AND HYDROXIDES AND THEIR NANO-SIZED ANALOGS ON FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF INTUMESCENT POLYMERIC COMPOSITION**

Intumescent systems involving a donor of phosphoric acid, polyol, and gas-forming agent are considered to be the most promising fire protection compositions. With decreasing temperature, an interaction of the ingredients results in formation of flame-proof foam-coke layer thus preventing the ignition and retarding or eliminating fire propagation at their early stages. Such systems exhibit low toxicity and fume-forming ability eliminate toxic action of halogen-containing components and increase the level of human and environmental protection from numerous adverse effects.

Intumescent compositions involving ammonium polyphosphate/pentaerythritol/ melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer at variable metal oxides and hydroxides and their nano-structured analogs were studied to develop new technologies for decreased combustibility of polymeric materials and fire protection coatings. Comparison examination of the antipyrène effects on the polymeric coke layer formation in a temperature range of 200-600 oC was carried out. It was shown that additives of metal oxides and hydroxides and their nano-sized analogs result in a considerable increase in fire protection efficiency of the intumescent composition ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine/vinyl acetate and ethylene copolymer. The mixtures involving titanium oxide and iron oxide nanoparticles were found to be the most efficient. The most plausible mechanisms of the chemical transformations in the intumescent system involving metal oxides and hydroxides were proposed. Practical merit of the study consists in improving the development of thermally stable polymers and fire protection polymeric coatings.

**Key words:** intumescent composition, fire protection efficiency, intumescense coefficient, antipyrènes, nano-sized metal oxides, nano-sized metal hydroxides.

**Таран Надежда Анатольевна** – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. отдела исследований нуклеофильных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: taran5005@mail.ru

УДК 547.735'83+547.728.1'83+547.735'89

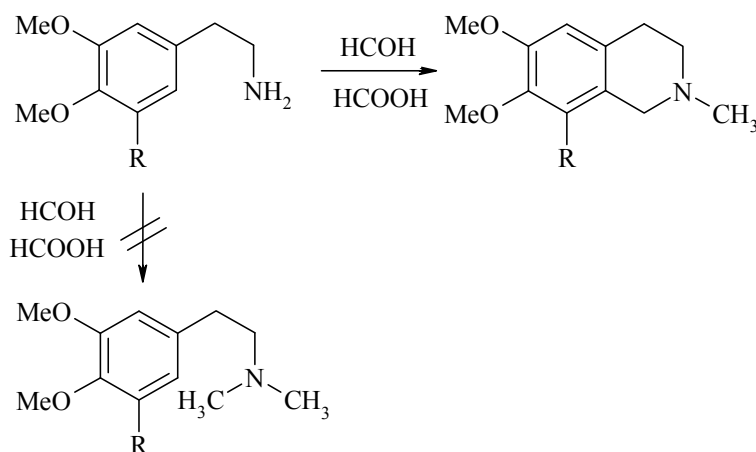
**А.Б. Ересько, В.С. Толкунов**, канд.хим.наук, ст.науч.сотр., **С.В. Толкунов**, д-р хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

### РЕАКЦИЯ ЭШВАЙЛЕРА-КЛАРКА В СИНТЕЗЕ ТЕТРАГИДРОБЕНЗОТИЕНО[2,3-С]ПИРИДИНОВ, ТЕТРАГИДРОБЕНЗОФУРО[2,3-С]ПИРИДИНОВ, ТЕТРАГИДРОБЕНЗОТИЕНО[2,3-С]АЗЕПИНОВ

Синтезирована серия неизвестных ранее 1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов, 1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридинов, 2,3,4,5-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-с]азепинов с использованием реакций Эшвайлера-Кларка и Пикте-Шпенглера.

**Ключевые слова:** Реакция Эшвайлера-Кларка, реакция Пикте-Шпенглера, 1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридины, 1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридины, 2,3,4,5-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-с]азепины

Реакция Эшвайлера-Кларка – метилирование первичных или вторичных аминов действием формальдегида и муравьиной кислоты – широко используется для синтеза третичных аминов [1]. Эта реакция применялась также для метилирования 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов [2], 1,2,3,4-тетрагидроазепинов [3]. Было замечено, что производные фенилэтиламина, например, 3,4-диметоксифенилэтиламин и 3,4,5-триметоксифенилэтиламин вместо продуктов метилирования образуют 2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины [4-6].



R=H, OCH<sub>3</sub>.

#### Схема 1

Этот факт свидетельствует о схожести механизмов реакций Эшвайлера-Кларка и Пикте-Шпенглера [6]. Наш интерес к 2-метилзамещенным бензотиенопиридинам, бензофуоропиридинам связан с получением на их основе бензотиено(фуоро)азоцинов [7–9].

Цель данного исследования – синтез новых производных 2-метилзамещенных 1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов, 1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридинов, 2,3,4,5-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-с]азепинов с использованием реакций Эшвайлера-Кларка и Пикте-Шпенглера.

#### Результаты и обсуждение

Наиболее распространенный способ получения тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов и тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридинов основан на

формировании пиридинового цикла по реакции Пикте-Шпенглера. Введение в эту реакцию 2-(1-бензотиенил-3)этиламина (**1a**) и 2-(1-бензофурил-3)этиламина (**2**) и использование формальдегида как карбонильной компоненты позволяет получать незамещенные по положению-1 тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**3**) и тетрагидробензофууро[2,3-с]пиридин (**4**) (схема 2).

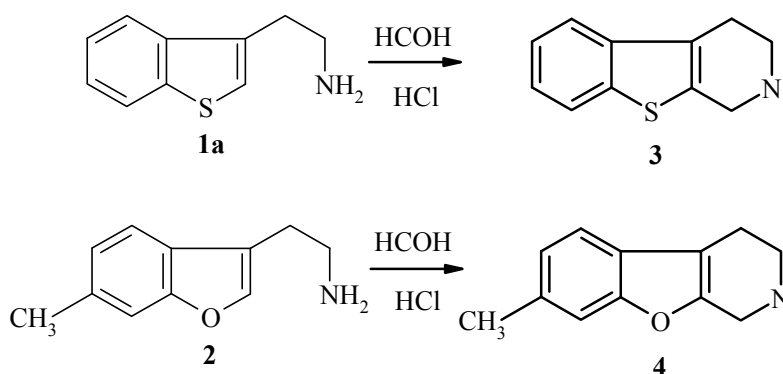
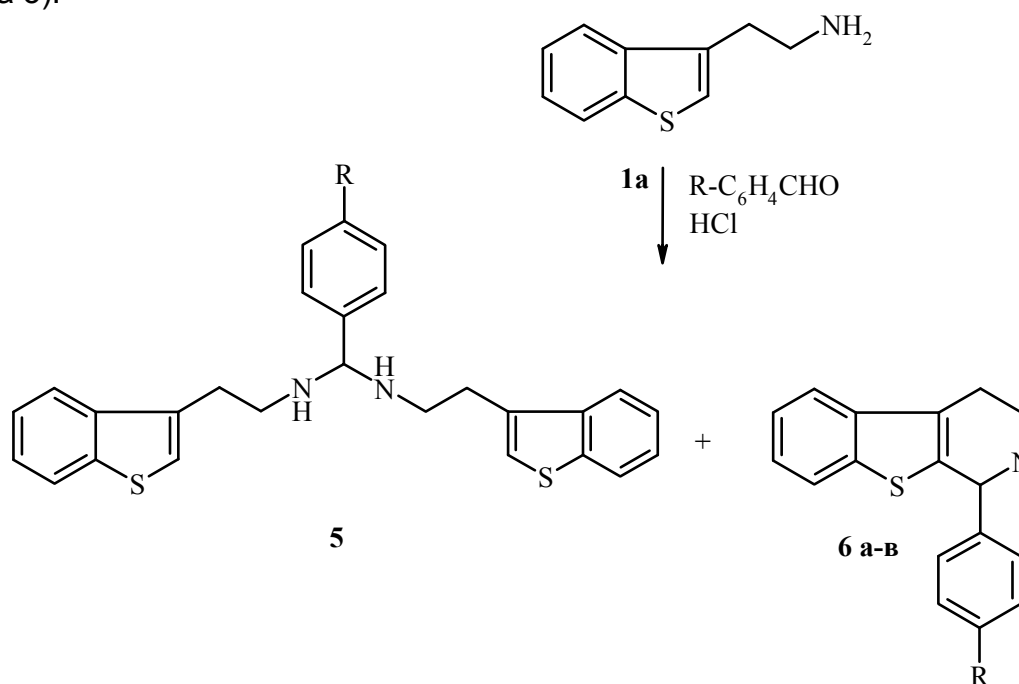


Схема 2

При синтезе 1-арил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов (**6a-в**), исходя из 2-(1-бензотиенил-3)этиламина (**1a**) и бензальдегидов, возникли трудности, связанные с образованием побочных продуктов – аминоацеталей (**5**) (схема 3).



**6 R a H**; **6 OCH<sub>3</sub>**; **в NO<sub>2</sub>**.

Схема 3

Аминоацеталь (**5**) легко идентифицируется в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H по полосе поглощения в области 5,8 м.д., тогда как 1-Н-протон в 1-фенилтетрагидробензотиенопиридине (**6a**) резонирует в области 5,6 м.д. По данным хромато-масс-анализа [M=443]<sup>+</sup> содержание аминоацетала достигает 30%. Количество аминоацетала можно уменьшить до 10%, если предварительно получать бензилиденные производные (**7**) из бензальдегидов и бензотиенил-3-этиламина (**1a**), и далее проводить циклизацию в соляной кислоте (схема 4).

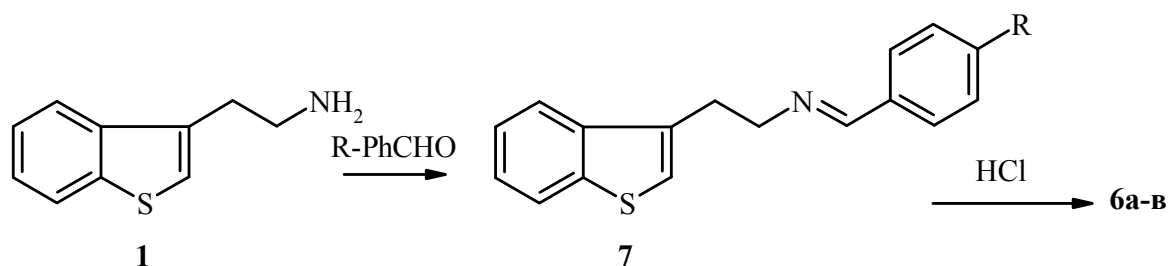
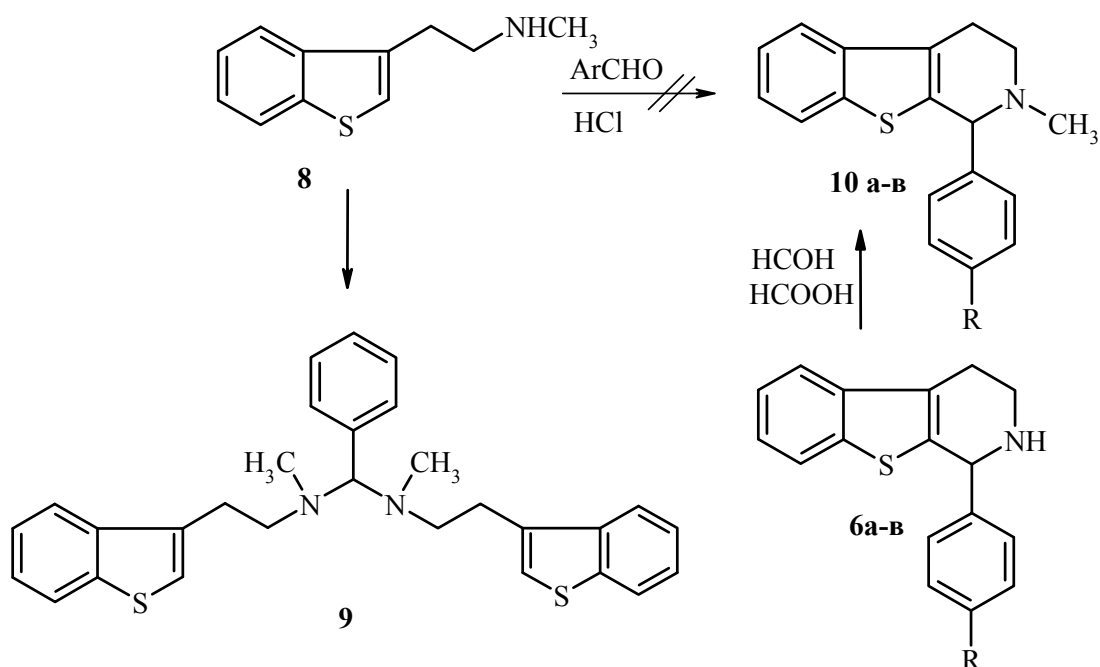


Схема 4

Взаимодействие [2-(1-бензотиенил-3)этил]метиламин (8) и бензальдегида в условиях реакции Пикте-Шпенглера протекает исключительно с образованием аминокетала (9), поэтому это метод не применим для получения 1-арил-2-метилтетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов (10а-в). Последние синтезировали метилированием пиридинов (6а-в) формальдегидом в муравьиной кислоте по реакции Эшвайлера-Кларка (схема 5).



6, 10 R а Н, б OCH<sub>3</sub>, в NO<sub>2</sub>.

Схема 5

В ряду 1-арилбензофууро[2,3-с]пиридинов (11а-в) метилирование по Эшвайлеру-Кларку протекает аномально. В трех экспериментах с различными значениями заместителя R был выделен один и тот же продукт реакции – 2,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензофууро[2,3-с]пиридин (12). Он же был получен встречным синтезом из 2-(1-бензофурил-3)этиламина (2) в условиях реакции Эшвайлера-Кларка. Соединения (12), полученные разными методами, идентичны. Вероятно, при нагревании 1-арилбензофууро[2,3-с]пиридинов (11а-в) в смеси формальдегид-муравьиная кислота происходит ретро-реакция Пикте-Шпенглера, в результате чего выделяется молекула бензальдегида, что подтверждено хроматографически и получением динитрофенилгидразона.



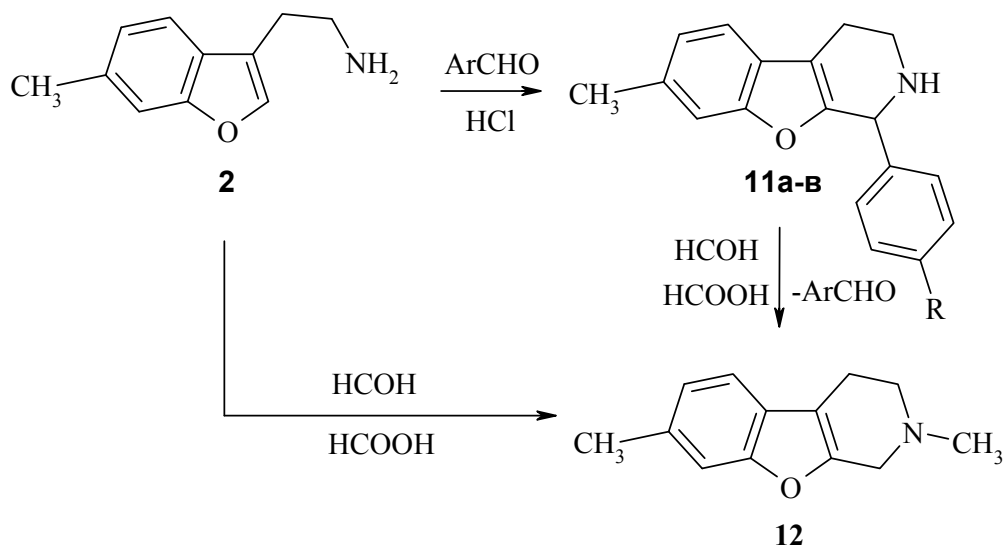
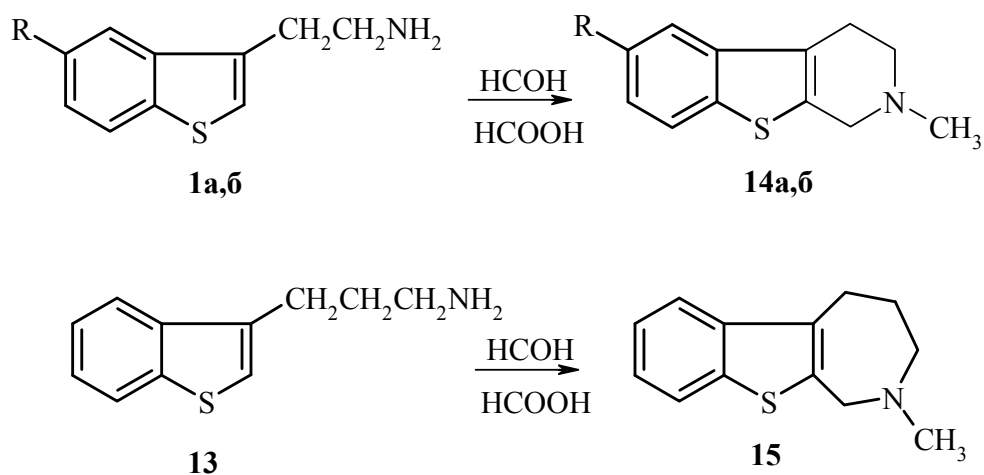


Схема 6

Реакция Эшвайлера-Кларка хорошо протекает в ряду бензотиенил-3-этил(пропил)аминов. Так, при нагревании 2-(1-бензотиенил-3)этиламинов (**1а,б**) и бензотиенил-3-пропиламина (**13**) в смеси 90 % муравьиная кислота – формальдегид с высокими выходами были получены 2-метил-1,2,3,4-бензотиено[2,3-с]пиридины (**14а,б**) и 2-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-бензотиено[2,3-с]азепин (**15**) (схема 7). Необходимо отметить, что амин (**13**) не вступает в реакцию Пикте-Шпенглера с ароматическими альдегидами ни при каких условиях.



**1, 14 R a H, б CH<sub>3</sub>**

Схема 7

### Выводы

В результате проведенного исследования разработаны методы получения новых производных 2-метил-1-R-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов и 2-метил-1,2,3,4-тетрагидробензофура[2,3-с]пиридина с использованием реакций Пикте-Шпенглера и Эшвайлера-Кларка. Впервые осуществлен синтез 2,3,4,5-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-с]азепина в условиях реакции Эшвайлера-Кларка.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker DRX400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Растворитель – DMSO- $\text{D}_6$ . Спектры электронной ионизации зарегистрированы на масс-спектрометре MX1321 при ионизирующем напряжении 70 В, температуре камеры ионизации 220 $^\circ\text{C}$ , с использованием системы прямого ввода образца.

1-Арил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридины (**6а-в**). Смесь эквимолекулярных количеств бензо[*b*]тиенил-3-этиламина (**1а**) и соответствующего ароматического альдегида в эфире кипятят 1 час для получения азинов (**7**). Эфир отгоняют. Остаток смешивают с 10-кратным количеством соляной кислоты и смесь нагревают 4-5 часов при 70 $^\circ\text{C}$ . Охлаждают, нейтрализуют 10 % раствором щелочи и осадок отфильтровывают или экстрагируют хлористым метилом. Для очистки получают гидрохлорид и кристаллизуют его из спирта.

1-Фенил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**6а**). Выход 60 %.

Т. пл. 283-284 $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 3.17, 3.36, 3.47, 3.61 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 5.90 (1H, с,  $\text{CH}$ -1); 7.36 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-7); 7.43 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-6); 7.45 (3H, м, H-3',4',5'); 7.61 (2H, м, H-2',6'); 7.76 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-8); 7.79 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-5); 10.65 (1H, уш. с, NH). Вычислено (%): C 77.38; H 6.13; N 5.01, S 11.48.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NS}$ . Найдено (%): C 77.65; H 6.26; N 5.19, S 11.26.

1-(4-Метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**6б**).

Выход 65 %. Т. пл. 255-256 $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 3.15, 3.36, 3.44, 3.59 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.84 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.83 (1H, с,  $\text{CH}$ -1); 6.95 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-3',5'); 7.35 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-7); 7.42 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-6); 7.51 (2H, д,  $J = 8.0$ , H-2',6'); 7.74 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-8); 7.78 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-5); 10.16 (1H, уш. с, NH).

Вычислено (%): C 73.75; H 6.19; N 4.53, S 10.36.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$ . Найдено (%): C 73.67; H 6.31; N 4.43, S 10.19.

1-(4-Нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**6в**).

Выход 63 %. Т. пл. 234-235 $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 3.19, 3.40, 3.52, 3.65 (4H, четыре м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 6.19 (1H, с,  $\text{CH}$ -1); 7.38 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-7); 7.45 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-6); 7.78 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-8); 7.81 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-5); 7.95 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-2',6'); 8.30 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-3',5'); 10.63 (1H, уш. с, NH). Вычислено (%):

C 58.87; H 4.36; N 8.08, S 9.24.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Найдено (%): C 58.94; H 4.51; N 8.16, S 9.44.

Общая методика получения 2-метил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов (**10а-в**).

Смесь 2 ммоль гидрохлоридов (**6а-в**), 4 мл муравьиной кислоты, 4 мл 37 % формальдегида и 4 мл воды кипятят 2 часа. Охлаждают и выливают смесь в 1 М раствор NaOH (60 мл). Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и переводят в гидрохлорид действием спиртового HCl. Кристаллизуют из спирта.

2-Метил-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**10а**).

Выход 84 %. Т. пл. 214-215 $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 2.77 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -2), 3.42, 3.67, 3.86, (4H, четыре м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.92 (1H, с,  $\text{CH}$ -1), 7.36 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-7), 7.44 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-6), 7.50 (3H, м, H-3',4',5'), 7.73 (2H, м, H-2',6'), 7.76 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-8), 7.79 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-5). Вычислено (%): C 68.45; H 5.74; N 4.43, S 10.15.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NS}$ . Найдено (%): C 68.45; H 5.74; N 4.43, S 10.15.

2-Метил-1-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**10б**).

Выход 68 %. Т. пл. 205-206 $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 2.77 (3H, с,  $\text{CH}_3$ -2), 3.14-3.70 (4H, четыре м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.85 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 5.82 (1H, уш.с,  $\text{CH}$ -1), 6.98 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, H-3',5'), 7.35 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-7), 7.42 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, H-6),

7.65 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-2',6'), 7.75 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-5,8). Вычислено (%): С 65.98; Н 5.83; N 4.05, S 9.27.  $C_{19}H_{19}NOS$ . Найдено (%): С 65.85; Н 5.78; N 4.11, S 9.18.

2-Метил-1-(4-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (10в).

Выход 87 %. Т. пл. 191-192 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (δ, м.д.): 2.78 (3H, с,  $CH_3$ -2), 3.20, 3.52, 3.67, 3.87 (4H, четыре м,  $CH_2CH_2$ ), 6.20 (1H, с,  $CH$ -1), 7.37 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, Н-7), 7.44 (1H, т,  $J = 8.0$  Гц, Н-6), 7.78 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-8,5), 8.07 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-2',6'), 8.30 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-3',5'), 8.31 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-3',5'). Вычислено (%): С 59.91; Н 4.75; N 7.76, S 8.89.  $C_{18}H_{16}N_2O_2S \cdot HCl$ . Найдено (%): С 60.04; Н 4.70; N 7.82, S 8.81.

1-Арил-7-метил-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридины (11а-в) получают по методике аналогичной получению соединений (6а-в).

7-Метил-1-фенил-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридин (11а).

Выход 34 %. Т. пл. 75-76 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $CDCl_3$  (δ, м.д.): 2.47 (1H, с, NH), 2.50 (3H, с,  $CH_3$ -7), 2.76-2.90 (2H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.12-3.18 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.27-3.32 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 5.21 (1H, с,  $CH$ -1), 7.12 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-6), 7.25 (1H, с, Н-8), 7.28-7.39 (5H, м, Ph), 7.43 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-5). Вычислено (%): С 82.31; Н 6.43; N 5.21.  $C_{18}H_{17}NO$ . Найдено (%): С 82.10; Н 6.51; N 5.32.

7-Метил-1-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридин (11б).

Выход 64 %. Т. пл. 124-125 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $CDCl_3$  (δ, м.д.): 1.87 (1H, с, NH), 2.48 (3H, с,  $CH_3$ -7), 2.74-2.86 (2H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.09-3.16 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.26-3.31 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.83 (3H, с,  $O-CH_3$ ), 5.15 (1H, с,  $CH$ -1), 6.90 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-3',5'), 7.10 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-6), 7.23-7.28 (3H, м, Н-8,2',6'), 7.40 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-5). Вычислено (%): С 77.79; Н 6.53; N 4.77.  $C_{19}H_{19}NO_2$ . Найдено (%): С 77.67; Н 6.43; N 4.54.

7-Метил-1-(4-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридин (11в).

Выход 48 %. Т. пл. 205-207 °С (гидрохлорид). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $DMSO-D_6$  (δ, м.д.): 2.45 (3H, с,  $CH_3$ -7), 3.01-3.06 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.20-3.26 (1H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.40-3.53 (2H, м,  $CH_2-CH_2-N$ ), 6.10 (1H, с,  $CH$ -1), 7.10 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-6), 7.20 (1H, с, Н-8), 7.48 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-5), 7.81 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-2',6'), 8.27 (2H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-3',5'), 10.86 (2H, с, NH, HCl). Вычислено (%): С 77.79; Н 6.53; N 4.77.  $C_{19}H_{19}NO_2$ . Найдено (%): С 77.67; Н 6.43; N 4.54.

Общая методика получения 2,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридина (12), 2-метил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридина (14а), 2,6-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридина (14б), 2-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-бензотиено[2,3-с]азепина (15) по реакции Эшвайлера-Кларка.

Смесь 0,01 моль соединений (1а, б, 2, 13), 8 мл муравьиной кислоты и 9 мл 37 % раствора формальдегида нагревают при перемешивании 6 часов. Реакционную массу выливают в 80 мл воды и прибавляют 10 мл 5 % раствора NaOH. Смесь экстрагируют бензолом. Бензольный слой отделяют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 10 мл тетрагидрофурана и прибавляют 5 мл раствора соляной кислоты в изопропиловом спирте. Осадок гидрохлорида отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Кристаллизуют из изопропанола.

2,7-Диметил-1,2,3,4-тетрагидробензофуоро[2,3-с]пиридин (12). Выход 70 %.

Т. пл. 262-264 °С (гидрохлорид) Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $CDCl_3$  (δ, м.д.): 2.47 (3H, с,  $N-CH_3$ ), 2.55 (3H, с,  $CH_3$ -7), 2.77 (4H, с уш.,  $CH_2-CH_2-N$ ), 3.62 (2H, с,  $CH_2-N$ ), 7.05 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-6), 7.25 (1H, с, Н-8), 7.32 (1H, д,  $J = 8.0$  Гц, Н-5). Вычислено (%): С 77.58;

H 7.51; N 6.96. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO. Найдено (%): C 77.85; H 7.76; N 6.79.

2-Метил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**14a**). Виход 88 %.

Т. пл. 258 - 259 °С (гідрохлорид). Вычислено (%): C 70.89; H 6.45; N 6.89; S 15.77. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS. Найдено (%) : C 70.65; H 6.61; N 6.74; S 15.64.

2,6-Диметил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридин (**14b**). Виход 90%.

Т. пл. 237-238 °С (гідрохлорид). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, DMSO-D<sub>6</sub> (δ, м.д.): 2.47 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>), 2.94 (3H, с, CH<sub>3</sub>-6), 3.15 (2H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.57 (2H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 4.50 (2H, с уш., CH<sub>2</sub>-N), 7.17 (1H, д, J = 8.0 Гц, H-7), 7.47 (1H, с, H-5), 7.71 (1H, д, J = 8.0 Гц, H-8), 12.50 (1H, с, HCl). Вычислено (%): C 71.84; H 6.96; N 6.44; S 14.75. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NS. Найдено (%) : C 71.65; H 6.68; N 6.57; S 14.64.

Гідрохлорид 2-метил-2,3,4,5-тетрагідро-1H-бензотиено[2,3-с]азепина (**15**). Виход 60 %. Т. пл. 244-246 °С (гідрохлорид). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, DMSO-D<sub>6</sub> (δ, м.д.): 2.12 (2H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2.71 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>), 3.16 (2H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.51 (1H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.76 (1H, с уш., CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 4.51 (1H, с уш., CH<sub>2</sub>-N), 4.81 (1H, с уш., CH<sub>2</sub>-N), 7.33-7.41 (2H, м, J = 8.0 Гц, H-7,8), 7.74 (1H, д, J = 8.0 Гц, H-9), 7.83 (1H, д, J = 8.0 Гц, H-6), 12.66 (1H, с, HCl). Вычислено (%) : C 71.84; H 6.96; N 6.44; S 14.75. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NS. Найдено (%) : C 71.45; H 6.56; N 6.61; S 14.46.

### Список использованной литературы

1. Вацуро К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. — М.: Химия, 1976. — 504 с.
2. Kametani T. Mannich and eschweiler-clarke reaction of 1-benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines. Studies on the syntheses of heterocyclic compounds. Part CCCXVIII / T. Kametani, I. Noguchi, K. Saito // J. Heterocyclic Chem. — 1969. — Vol. 6, № 6. — P. 869–873.
3. Berney D. 1-Aralkylated Tetrahydro-2-benzazepines. Part I: Synthesis from Methoxylated Phenylpropionamides / Berney D, Schun K. // Helv. Chim. Acta. — 1975. \ Vol. 58, № 7. — P. 2228–2232.
4. Buck J.S. Esters of Secondary Hydroxyaralkylalkylamines / Buck J.S., Baltzly R. // J. Am. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64. — P. 2263.
5. Castrillon J. A. Cactus Alkaloids. II. Condensation of Mescaline with Formaldehyde by the Eschweiler-Clarke Reaction // J. Am. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 558–559.
6. Baltzly R. On Competition between the Clarke-Eschweiler and Pictet-Spengler Reactions / Baltzly R. // J. Am. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 6038–6039.
7. Воскресенский Л.Г. Превращения тетрагидротиено[3,2-с]- и тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов под действием алкинов, активированных электроакцепторными заместителями / Л.Г. Воскресенский, Т.Н.Борисова, А.В. Листратова [и др.]// Изв. АН. Сер. хим. — 2007. — С. 1003–1009.
8. Воскресенский Л.Г. О химизме тандемного взаимодействия 1-арилтетрагидробензотиено[2,3-с]-пиридинов с активированными алкинами / Л.Г. Воскресенский // Л.Г. Воскресенский, Т.Н. Борисова, С.А. Ковалева, Л.Н. Куликова, А.В. Листратова, С.В. Толкунов, А.В. Варламов // ХГС. — 2010. — С. 447. [Chem. Heterocycl. Comp. — 2010. — Vol. 46. — P. 354].
9. Voskressensky L.G. Tandem transformations of tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines in the presence of activated alkynes / L.G. Voskressensky, S.A. Kovaleva, T.N. Borisova [at al.] // Tetrahedron. — 2010. — Vol.66. — P. 9421–9430.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

### **О.Б.Єресько, В.С.Толкунов, С.В. Толкунов РЕАКЦІЯ ЕШВАЙЛЕРА-КЛАРКА В СИНТЕЗІ ТЕТРАГІДРОБЕНЗОТІЄНО[2,3-С]ПІРИДИНІВ, ТЕТРАГІДРОБЕНЗОФУРО[2,3-С]ПІРИДИНІВ, ТЕТРАГІДРОБЕНЗОТІЄНО[2,3-С]АЗЕПІНІВ**

Синтезована серія невідомих раніше 1,2,3,4-тетрагідробензотиєно[2,3-с]пиридинів, 1,2,3,4-тетрагідробензофуоро[2,3-с]пиридинів, 2,3,4,5-тетрагідро-1H-[1]бензотиєно[2,3-с]азепинів з використанням реакцій Ешвайлера-Кларка та Пікте-Шпенглера.

**Ключові слова:** Реакція Ешвайлера-Кларка, реакція Пікте-Шпенглера, 1,2,3,4-тетрагідробензотиєно[2,3-с]пиридини, 1,2,3,4-тетрагідробензофуоро[2,3-с]пиридини, 2,3,4,5-тетрагідро-1H-[1]бензотиєно[2,3-с]азепіни.

**A.B.Eresko, V.S.Tolkunov, S.V. Tolkunov ESCHWEILER-CLARKE REACTION IN SYNTHESIS OF TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOFURO [2,3-C]PYRIDINES, TETRAHYDROBENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINES**

The Eschweiler-Clarke reaction is commonly used for methylation of primary or secondary amines by the action of formaldehyde in the presence of formic acid. This reaction can be used for obtaining of 2-methyltetrahydropyridines as well as azepines.

The 1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines and 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines obtained by Pictet-Spengler reaction was used as the starting products for the synthesis of 2-methyl derivatives by the Eschweiler-Clarke reaction. A different behavior of initial 2-(1-hetaryl-3)ethylamine by Pictet-Spengler reaction was found. The reaction proceeds well in the series of benzofuranes. Under similar conditions, [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]amine reacts with benzaldehyde to form by-products – aminoacetals. Interaction of [2-(1-benzothien-3-yl)ethyl]methylamine and benzaldehyde under Pictet-Spengler reaction occurs exclusively with the formation of aminoacetals, so this method is not applicable for the preparation of 1-aryl-2-methyltetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridine. These pyridines were synthesized by the methylation with formaldehyde in formic acid by the reaction of Eschweiler-Clarke. Methylation of 7-methyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines with formic acid and formaldehyde mixture in the Eschweiler-Clarke reaction conditions does not lead to the 2,7-dimethyl-1-R-1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridine formation. Corresponding 2,7-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro[1]benzofuro[2,3-c]pyridine was obtained by this method. This compound is formed directly from the [2-(6-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethyl]amine in the Eschweiler-Clarke reaction conditions. Eschweiler-Clarke reaction proceeds well in the series of benzothienyl-3-ethyl(propyl)amine. 2-Methyl-1,2,3,4-benzothieno[2,3-c]pyridines and 2-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzothieno[2,3-c]azepine were obtained by heating of 2-(1-benzothienyl-3)ethylamine and benzothienyl-3-propylamine in a mixture of 90% formic acid - formaldehyde in high yields. Benzothienyl-3-propylamine does not react with aromatic aldehydes under any conditions. We have shown that the Eschweiler-Clarke reaction conditions can be successfully used for obtaining of N-substituted derivatives of benzothieno[2,3-c]pyridines and benzothieno[2,3-c]azepine.

**Key words:** Eschweiler-Clarke reaction, Pictet-Spengler reaction, 1,2,3,4-tetrahydrobenzothieno[2,3-c]pyridines, 1,2,3,4-tetrahydrobenzofuro[2,3-c]pyridines, 2,3,4,5-tetrahydro-1H-[1]benzothieno[2,3-c]azepines.

**Ересько Александр Борисович** – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина; e-mail: a\_eresko2002@yahoo.com.

**Толкунов Валерий Сергеевич** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина; e-mail: s\_tolkunov@yahoo.com.

**Толкунов Сергей Владимирович** – д-р хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина e-mail: s\_tolkunov@yahoo.com.

УДК 544.72:541.183

**С.Л.Хилько**, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

**АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ**

Методом кольца Дю Нуи изучены адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на границе раздела жидкость-газ и влияние на них добавок сильных электролитов. Установлено, что пересчет величин концентрации ЦТАБ на среднюю активность ионов в растворе позволяет учитывать влияние добавок сильных электролитов и получать сопоставимые с литературными данные для смесей ПАВ-электролит.

**Ключевые слова:** цетилтриметиламмоний бромид, поверхностное натяжение, адсорбция, pH среды.

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) обладают комплексом технологических свойств, выгодно отличающих их от других

классов ПАВ. КПАВ обладают выраженными антистатическими, антикоррозионными, антибактериальными свойствами и отличаются способностью проявлять высокую адгезию к различным поверхностям [1]. Добавки электролитов и pH среды позволяют регулировать коллоидно-химические свойства растворов ПАВ и позволяют рассматривать закономерности адсорбции во взаимосвязи структура ПАВ-свойство.

В этой работе рассмотрено влияние pH среды на адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на границе раздела жидкость-газ.

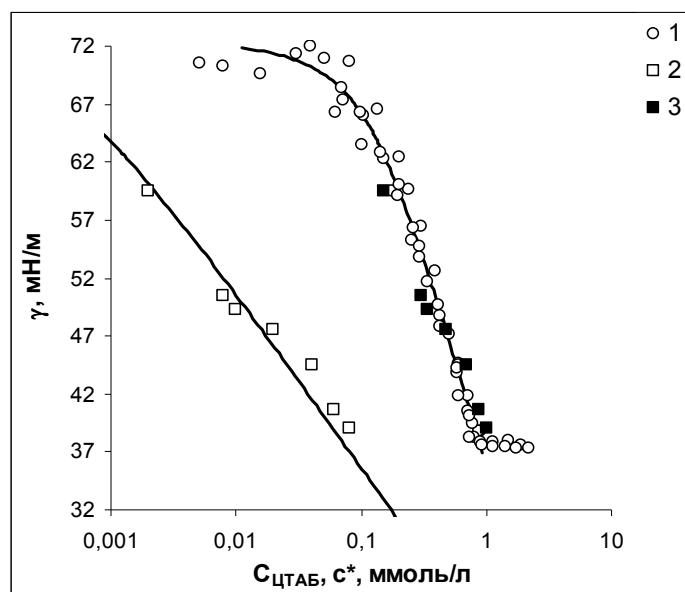
### Экспериментальная часть

Для исследования использовали ЦТАБ со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, pH растворов регулировали добавлением NaOH («хч»).

Динамику снижения поверхностного натяжения водных растворов ЦТАБ ( $\gamma$ , мН/м) измеряли методом кольца Дю Нуи (тензиометр ТЕ-1, Lauda, Germany) при температуре  $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ . Получали экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов гуμάτων натрия от времени,  $\gamma = f(t)$ .

### Обсуждение результатов

На рис.1 приведена изотерма равновесного поверхностного натяжения ЦТАБ с добавкой NaOH при pH 11.5.



**Рис.1.** Изотермы равновесного поверхностного натяжения растворов ЦТАБ в присутствии 0.014 М NaOH от средней активности ионов  $C^*$  (1, 3) и от концентрации ЦТАБ (2): 1 – литературные данные [3]; 2, 3 – экспериментальные данные. Кривые рассчитаны с использованием теоретической модели Фрумкина

Экспериментальную зависимость обрабатывали, используя теоретическую модель Фрумкина, с учетом внутренней сжимаемости молекул ПАВ [2]. В этой модели принимается, что молярная поверхность адсорбированной молекулы ПАВ ( $\omega_s$ ) зависит от поверхностного давления  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$  и степени заполнения поверхностного слоя

$$\theta = \omega_s \Gamma, \quad \omega_s = \omega_0 (1 - \varepsilon \Pi \theta), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - коэффициент двумерной сжимаемости молекул ПАВ в поверхностном слое,  $\gamma_0$  и  $\gamma$  - поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно,  $\Gamma$  - адсорбция,  $\omega_0$  - молярная поверхность ПАВ при  $\Pi = 0$ .

Уравнения состояния и изотермы адсорбции сжимаемого ПАВ [2]:

$$\Pi = -\frac{RT}{\omega_0} [\ln(1-\theta) + \alpha\theta^2], \quad bc = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp[-2\alpha\theta], \quad (2)$$

где  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура,  $c$  - концентрация ПАВ в объеме раствора,  $\alpha$  - константа межмолекулярного взаимодействия,  $b$  - константа адсорбционного равновесия.

При  $\varepsilon = 0$  и  $\omega_s = \omega_0$  уравнения (1) и (2) превращаются в классическую модель Фрумкина:

$$\theta = \Gamma\omega_s = \Gamma\omega_0 [1 - \varepsilon\Pi\theta] \quad (3)$$

Теоретическая кривая на рис. 1 рассчитана по уравнениям (1)-(3) при следующих значениях параметров:  $\omega_0 = 3.7 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/моль,  $\alpha = -0.2$ ,  $\varepsilon = 0.0055$  м/мН и  $b = 2$  м<sup>3</sup>/моль.

Для сравнения полученных значений равновесного поверхностного натяжения водных растворов ЦТАБ с литературными данными [3] использовали зависимость  $\gamma$  от средней активности ионов ( $c^*$ ), а не от концентрации ЦТАБ, поскольку в этой работе исследования были выполнены в присутствии 0.014 М NaOH:

$$c^* = f_{\pm} \cdot \left( (c_{NaOH} \cdot c_{ЦТАБ})^{1/2} + c_{ЦТАБ} \right), \quad (4)$$

где  $f_{\pm}$  - средний коэффициент активности ионов в объеме раствора.

Уравнение Дебая-Хюккеля, уточненное в [4] для близкодействующих взаимодействий, имеет вид:

$$\log f_{\pm} = -\frac{0.5115\sqrt{I}}{1+1.316\sqrt{I}} + 0.055I$$

где  $I$  - ионная сила, моль/л; численные константы получены при температуре 25°C [4].

Приведенные на рисунке экспериментальные зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения растворов ЦТАБ от средней активности ионов хорошо согласуются с литературными данными.

Таким образом, добавки сильных электролитов (в данном случае - добавки NaOH) существенно влияют на ход зависимости  $\gamma = f(c_{ЦТАБ})$  и адсорбционные характеристики ЦТАБ. Пересчет величин концентрации ЦТАБ на среднюю активность ионов в растворе позволяет учитывать влияние добавок различных сильных электролитов и получать сопоставимые данные для смесей ПАВ-электролит.

### Список использованной литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А.Абрамзон. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
2. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2002. — V. 96. — P. 295.
3. Bergeron V. // Langmuir. — 1997. — V. 13. — P. 3474.
4. Robinson R.A. Stokes R.H. Electrolyte Solutions. London: Butterworths, 1965.

Надійшла до редколегії 10.12.2012.

**С.Л. Хилько АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНІЙ БРОМІДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ РІДИНА-ГАЗ**

Методом кільця Дю Нуї вивчені адсорбційні характеристики цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) на межі розподілу рідина-газ і вплив на них добавок сильних електролітів. Встановлено, що перерахунок величин концентрації ЦТАБ на середню активність іонів в розчині дозволяє враховувати вплив добавок сильних електролітів і отримувати збігаєні з літературними дані для сумішей ПАВ-електроліт.

**Ключові слова:** цетилтриметиламмоній бромід, поверхневий натяг, адсорбція, добавки електролітів, pH середовища.

**S.L.Khil'ko ADSORPTION CHARACTERISTICS OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AT THE INTERFACE LIQUID-GAS**

Electrolyte additives and pH can control colloid-chemical properties of solutions of surface-active agents (surfactants) - their behavior in different phase interfaces and regulatory properties of the surfactant in dispersed systems.

Were studied adsorption characteristics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at the liquid-gas and the effects of additives of strong electrolytes.

Dynamic surface tension of aqueous solutions of CTAB was measured by Du Nui method (Tensiometer TE-1, Lauda, Germany) at  $(20 \pm 0.1)^\circ$ . Received the experimental dependences of the surface tension of aqueous solutions of CTAB on time.

The experimental dependence of the equilibrium surface tension on the concentration of CTAB and the mean activity of the ions were treated using a theoretical model of Frumkin. The experimental dependences of the equilibrium surface tension of solutions of CTAB on the average activity of the ions are in good agreement with literature data.

In this connection, the translation of the concentration of CTAB on the average activity of the ions in the solution takes into account the effect of the addition of strong electrolytes and achieve comparable with published data for mixtures of surfactant-electrolyte.

**Keywords:** cetyltrimethylammonium bromide, surface tension, adsorption, electrolytes additives, pH.

**Хилько Светлана Леонидовна** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: [sv-hilko@eandex.ru](mailto:sv-hilko@eandex.ru).

УДК 547.63:547.7:547.8

**А.О. Савсуненко, Ю.А. Широконова, Е.А. Карпичев**, канд.хим.наук, ст.науч. сотр., **А.Ф.Попов**, акад. НАН Украины (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк, Украина), **Ю. Матондо**, асоц. проф., **И. Рико-Латт**, проф., **А.Латт**, проф. (Лаборатория IMRCP - Университет Поля Сабатье, г. Тулуза, Франция)

**АЛКИЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-3-БОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Получена и охарактеризована супрамолекулярная структура – пентадекамер пиридин-3-бороновой кислоты. Изучено его строение, устойчивость и способность к образованию N-алкилпроизводных. Избирательное алкилирование пентадекамера йодалканолами приводит к образованию нового типа амфифилов — моно- и триалкилзамещенных бороксинов пиридин-3-бороновой кислоты, а в случае 1,10-дийоддекана и 1,2-бис(2-йодэтокси)этана позволяет получить димерные структуры – прекурсоры ковалентных органических каркасов

**Ключевые слова:** пиридин-3-бороновая кислота, бороксин, алкилирование, ковалентные органические каркасы.



Разработка физико-химических основ создания новых органических материалов представляет собой одну из важнейших проблем, стоящих перед современной наукой. В последние годы импульс в создании таких материалов был задан успехами в синтезе и исследовании ковалентных органических каркасов (от англ. *covalent-organic framework*, COF). Быстрый рост числа публикаций, посвященных этому типу соединений, непосредственно связан с поиском нанопористых материалов, которые могут найти применение в решении целого ряда научно-технологических проблем, таких как хранение и разделение газов, создание супергидрофобных материалов, в катализе, оптоэлектронике и системах хранения энергии. Способы создания пористых материалов известны давно, однако именно в органических каркасах, построенных по блочному принципу (т.н. «органических цеолитах»), существует возможность достичь наноразмерных пор равномерных размеров [1].

Первым описанным в литературе классом ковалентных органических каркасов были металлорганические каркасы (MOF), которые состоят из полиатомных неорганических металлсодержащих кластеров и органических линкеров [2]. В 2005 году Ягхи и сотрудники впервые продемонстрировали возможность использования топологического дизайна COF при помощи исключительно органических соединений [3]. Эта работа стала вехой в развитии теории COF и открыла перспективы создания пористых материалов с настраиваемой структурой пор, исходя из низкомолекулярных органических соединений. COF состоят из легких элементов, связанных ковалентными связями, имеют низкую плотность, высокую химическую стабильность и прогнозируемость строения, включая размеры формирующихся пор. Среди ковалентных органических каркасов можно выделить два подкласса – двумерные (2D) COF и трехмерные (3D) COF. Мономеры, входящие в состав 2D каркасов, являются плоскими и образуют каркас за счет стекинговых взаимодействий. Это приводит к проявлению необычных свойств в процессах переноса заряда вдоль планарной структуры, что позволяет создавать на их основе новые материалы для оптоэлектроники и фотовольтаики. Напротив, 3D COF характеризуются большой удельной поверхностью (до  $4000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и низкой плотностью ( $< 0,17 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Эти свойства ставят 3D COF в один ряд с наиболее перспективными материалами для хранения газов, в том числе для создания топливных элементов.

Существует ряд требований при выборе каркаса для создания COF [1]: а) реакция образования COF должна быть обратимой и не приводить к необратимому образованию побочных продуктов и б) геометрия билдинг-блока должна быть ненапряженной и сохраняться в COF. Эти условия необходимы для того, чтобы смесь мономеров и олигомеров сформировала правильную сеть в условиях термодинамического контроля. Одним из типов взаимодействия, соответствующих заданным критериям, является образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму между трехкоординатным бором и азотом, содержащим неподелённую пару электронов. Этот принцип в настоящее время используется в подавляющем большинстве борсодержащих COF [1, 2].

Пиридин-3-бороновая кислота содержит в своей структуре оба реакционных центра, необходимых для образования супрамолекулярных агрегатов, что делает ее привлекательным строительным блоком в создании ковалентных органических каркасов [5]. На основе пиридин-3-бороновой кислоты нами были синтезированы новые функционализированные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [6], характеризующиеся низкими

величинами температуры Крафта, величинами критических концентраций агрегации и аномально низкой  $pK_a$  боронового фрагмента, и представляющие собой перспективную основу для создания систем для активации пероксида водорода [4] и распознавания биологически важных полиолов [7]. ПАВ на основе бороновых кислот и проявляют ряд необычных свойств, что, по всей видимости, связано со способностью к образованию продуктов конденсации фрагментов бороновых кислот [4, 5].

В настоящей работе изучено образование пентадекамера пиридин-3-бороновой кислоты и реакции его избирательного алкилирования с целью поиска подходов к созданию ковалентных органических каркасов.

### Экспериментальная часть

Пиридин-3-бороновая кислота (“Aldrich”) и товарные реактивы и растворители марок «о.с.ч» и «ч.д.а» использовали без дополнительной очистки. Алкилирующие агенты с двумя реакционными центрами (1,10-дийоддекан и 1,2-бис(2-йодэтокси)этан) получали из соответствующих хлорпроизводных по реакции Финкельштейна.

ЯМР спектры записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400 (Центр коллективного пользования ИнФОРУ НАНУ). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием дифрактометра Bruker APEX II (Тулуза, Франция).

Пентадекамер пиридин-3-бороновой кислоты **3** был получен на основании рекомендаций, описанных в методике [5]. В круглодонную колбу емкостью 100 мл с насадкой Дина-Старка помещали пиридин-3- бороновую кислоту **1** (0,2 г, 1,6 ммоль) и толуол (40 мл). Раствор кипятили 1 час, контролируя отгонку азеотропа толуол-вода. По завершении реакции раствор упаривали с получением продукта **2** с выходом 95%. Высушенный продукт кристаллизовали из этанола с образованием кристаллов пентадекамера **3**, который был охарактеризован методом РСА.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10,6-9,2 (3H, м, CH аром), 8.9-7.6 (6H, м, 2x CH аром), 7.5-6.8 (3H, м, CH аром).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.64 (1H, с, CH аром), 8.57 (1H, д,  $J$  5.7 Гц, CH аром), 8.52 (1H, д,  $J$  7.3 Гц, CH аром), 7.79 (1H, т,  $J$  7.2 Гц, CH аром).

Найдено, %: С, 57.13; Н, 3.76; N, 13.36; О, 15.23.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}$ . Вычислено, %: С, 57.25; Н, 3.84; N, 13.35; О, 15.25

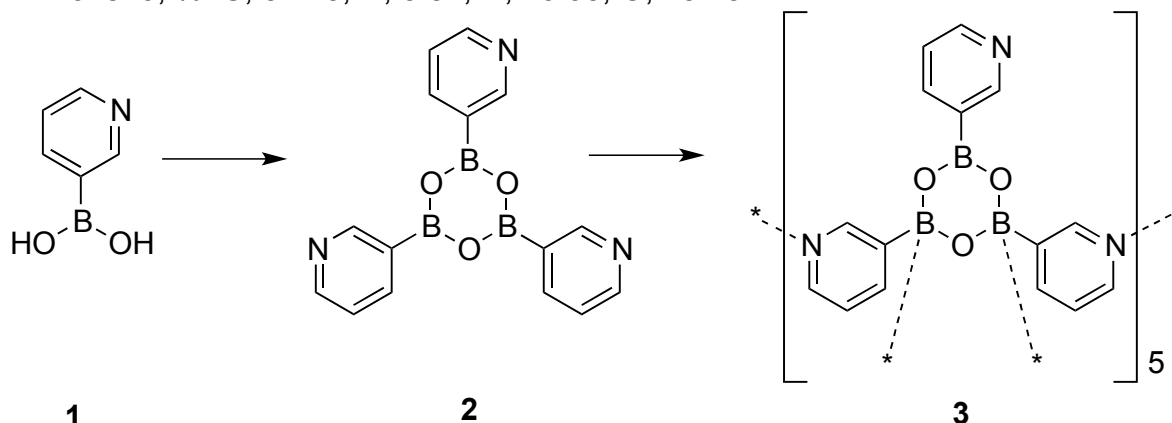


Схема 1. Образование продукта 3

Алкилирование продукта **3** проводили в избытке соответствующих алкилирующих агентов при комнатной температуре и перемешивании. Типичные процедуры и спектры продуктов приведены ниже.

**Йодид 2-(1-метилпиридиний-3-ил)-4,6-ди(пиридин-3-ил)бороксина 4с.**

В круглодонную колбу на 25 мл помещали 3-пиридин бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл хлороформа и 2 мл йоддодекана (8 ммоль). Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 10 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 70%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.78 (2H, с, CH аром), 8.75-8.65 (3H, м, CH аром), 8.57 (1H, д,  $J$  5.7 Гц, CH аром), 7.92 (1H, т,  $J$  6.6 Гц, CH аром), 7.86 (2H, т,  $J$  6.2 Гц, CH аром), 4.59(2H, т,  $J$  7.16 Гц, N-CH<sub>2</sub>-), 4.59(2H, т,  $J$  7.16 Гц, N-CH<sub>2</sub>-), 2.03(2H, м, -CH<sub>2</sub>-), 1.45-1.30 (18H, м, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-), 0.94 (3H, т,  $J$  6.36 Гц, -CH<sub>3</sub>).

Аналогичным образом синтезированы метильный, октильный и гексадецильный моноалкилпроизводные **4a**, **4b** и **4d**. Время реакции подбиралось индивидуально для каждой реакции и варьировалось от 1 до 20 суток, контроль протекания реакции осуществлялся на основании спектра ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси.

**Трийодид 2,4,6-трис(1-метилпиридиний-3-ил)бороксина 5a.**

В круглодонную колбу на 25 мл помещали 3-пиридин бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл метанола и 1 мл метилйодида. Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 2 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 80%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.73 (1H, с, CH аром), 8.68 (1H, д,  $J$  7.3 Гц, CH аром), 8.59 (1H, д,  $J$  7.3 Гц, CH аром), 7.92 (1H, т,  $J$  6.6 Гц, CH аром), 4.35 (3H, с, -CH<sub>3</sub>)

**Димерная структура 6a.** В круглодонную колбу на 25 мл помещали бороксин **2** (200 мг, 0.6 ммоль), 15 мл хлороформа и 2 мл 1,2-бис(2-йодэтокси)этана (8 ммоль). Колбу герметично закупоривали и оставляли при комнатной температуре на 10 суток. После чего растворитель упаривали, промывали н-пентаном, полученный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 70%.

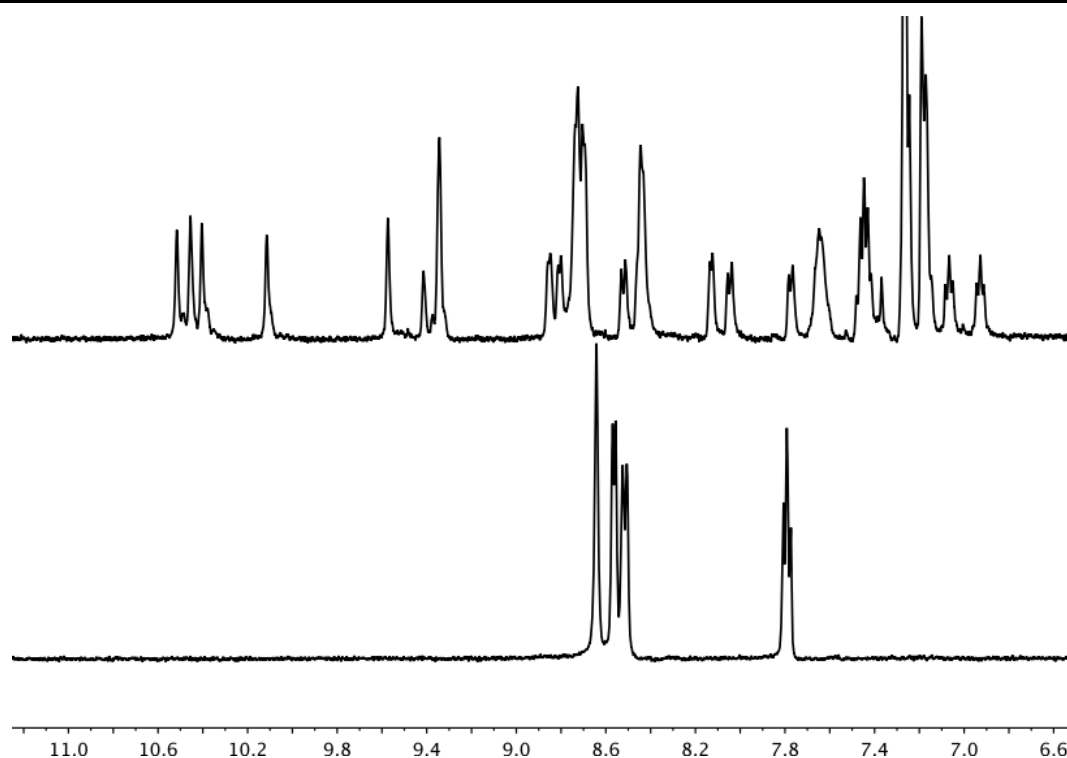
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.77 (2H, с, CH аром), 8.70 (2H, м, CH аром), 8.59 (3H, м, CH аром), 8.46 (2H, д,  $J$  7.6 Гц, CH аром), 7.90 (1H, м, CH аром), 7.60 (2H, т,  $J$  6.44 Гц, CH аром), 4.55 (2H, м, N-CH<sub>2</sub>-), 3.20 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-), 1.88 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-)

**Результаты и обсуждение**

Бороксин **2** находится в динамическом равновесии со своим супрамолекулярным производным **3**. Это равновесие контролируется полярностью растворителя и способностью растворителя образовывать водородные связи и, соответственно, разрушать координационные связи N:→B.

На рис. 1 изображены спектры бороксина **2** в  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CDCl}_3$ . В дейтерохлороформе наблюдается появление сложной структуры расщепления сигналов, которая отсутствует в метаноле. Этот спектр косвенно подтверждает идентичное строение пентадекамера **3** в растворе (хлороформ) и в кристаллической структуре.

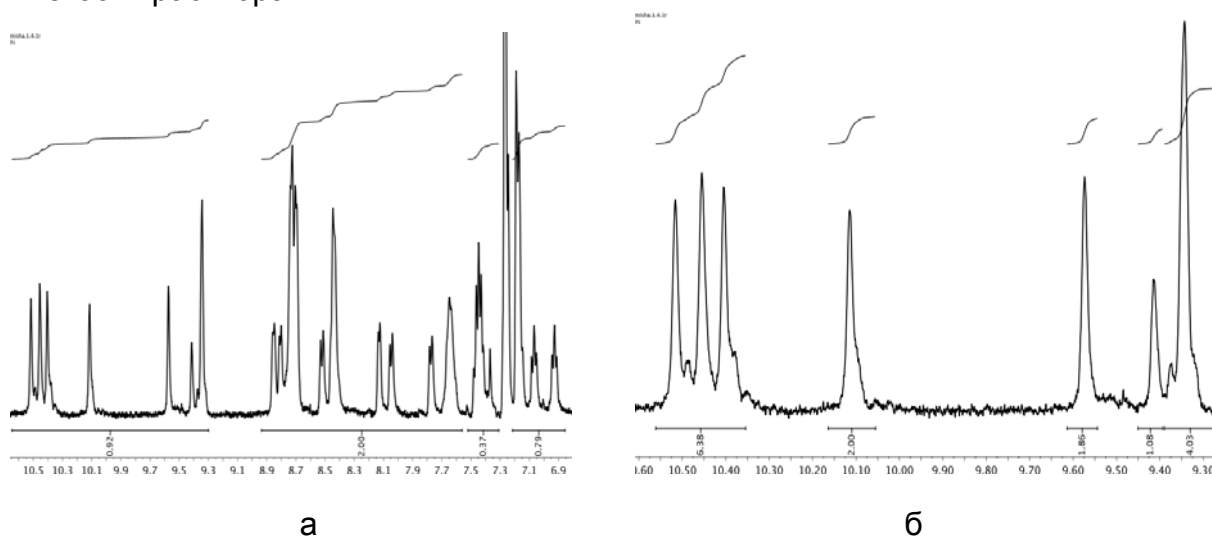
Как видно из рис. 2, происходит расщепление сигналов протонов на 7 неидентичных пиков, и, соответственно, 7 неидентичных пиридиновых остатков, что согласуется с данными РСА.



**Рис. 1.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ароматической области бороксина **2**;  $\text{CD}_3\text{Cl}$  (вверху),  $\text{CD}_3\text{OD}$  (внизу),  $25^\circ\text{C}$

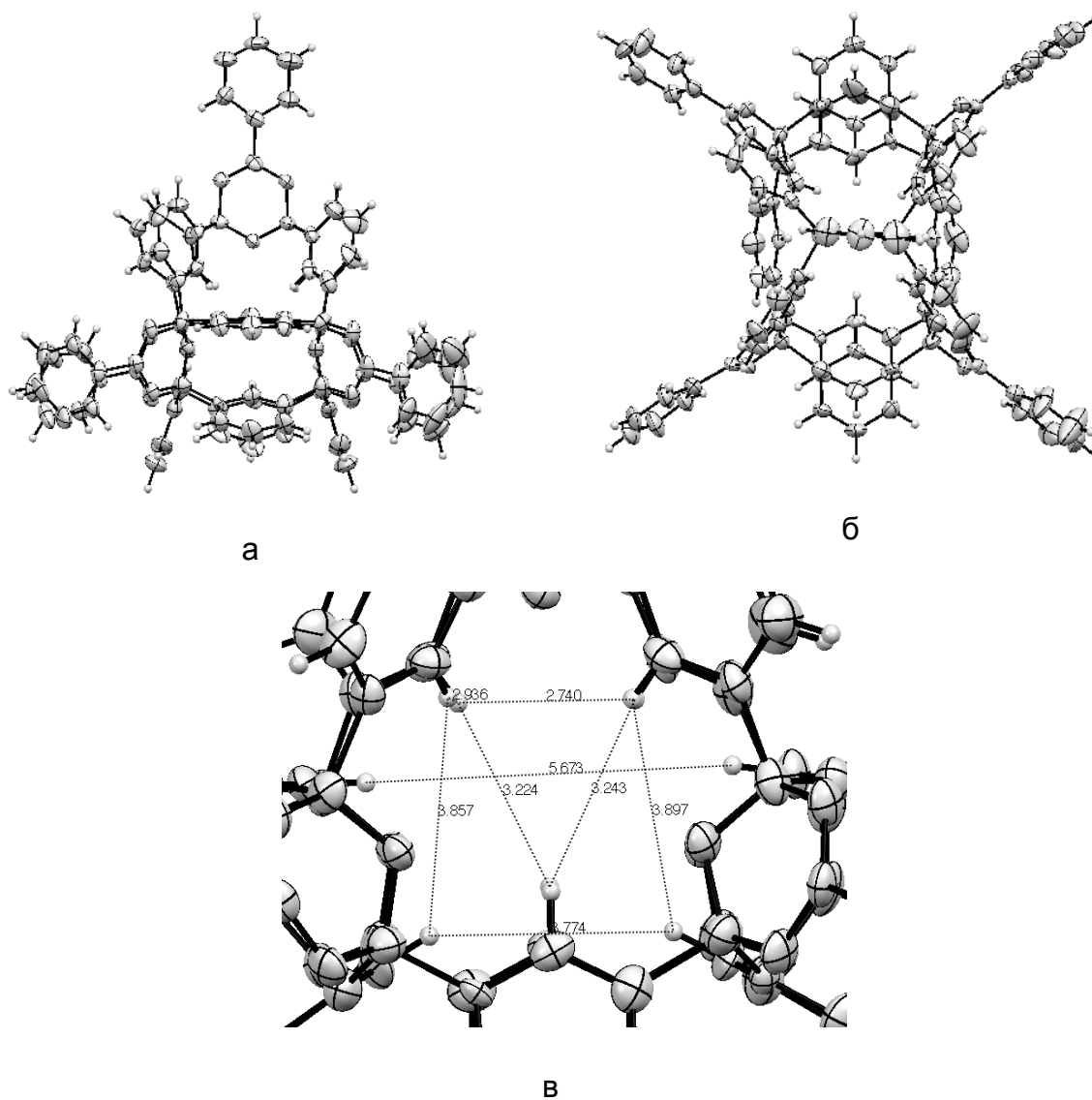
Из данных РСА следует, что 10 пиридиновых остатков из 15 участвуют в образовании полостного каркаса пентадекамера. Полученный в настоящей работе пентадекамер **3** имеет в своей структуре полость радиусом 3,5 --5 Å, что позволяет предположить возможность координации небольших атомов внутри агрегата, как это имеет место в случае краун-эфиров.

Высокая устойчивость образующегося супрамолекулярного агрегата была подтверждена спектром в ДМСО- $d_6$  при температуре  $90^\circ\text{C}$ , который полностью совпадает со спектром, записанным при температуре  $25^\circ\text{C}$ , за исключением несколько большего разрешения, что мы склонны связывать с уменьшением вязкости раствора.



**Рис. 2.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ароматической области пентадекамера **3**;  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ; а – сигналы ароматических протонов; б – расщепление протона Pyridine-H2

В то же время, 5 атомов азота пиридиновых остатков из 15 не участвуют в создании каркаса и остаются стерически доступными. Мы использовали эту особенность структуры **3** и провели ряд реакций алкилирования, варьируя растворитель и алкилирующие агенты (Схема 2). При использовании полярных растворителей (СН<sub>3</sub>ОН) имеет место полное алкилирование (по всем пиридиновым азотам) бороксина **2**, в результате чего были получены соединения **5a-d**. В то же время, алкилирование в хлороформе приводит к образованию моноалкилпроизводных **4a-d**. Соединения типа **4** и **5** содержат как полярные группы, так и неполярные (алкильные) фрагменты, и, следовательно, могут быть основой для создания нового типа ПАВ. Принимая во внимание достаточно большой объем головной группы, логично предположить, что эти соединения будут способны к формированию нетрадиционных для таких классов соединений организованных молекулярных систем, в частности, везикул или ламеллярных структур.



**Рис. 3.** Структура пентадекамера **3** согласно данным PCA: а - XZ проекция; б - YZ проекция; в - структура внутренней полости

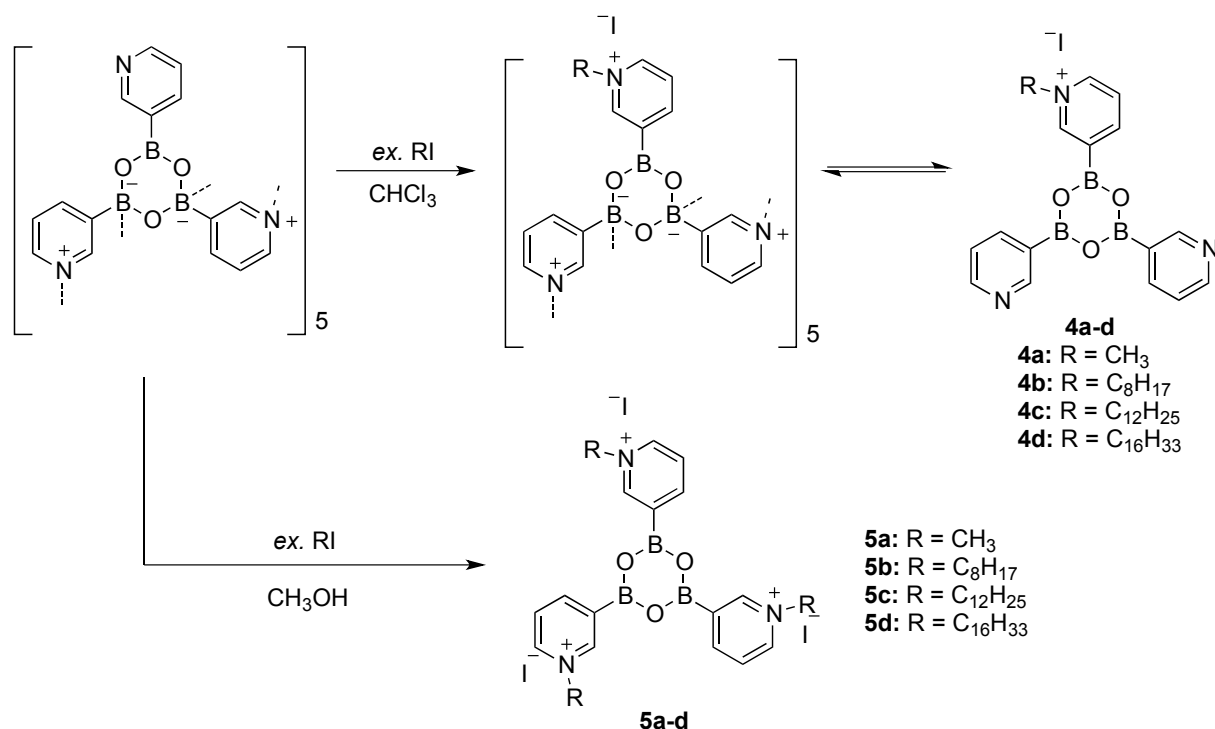


Схема 2. Алкилирование соединений 2 и 3 1-йодалками

Другой подход, позволяющий получить соединения-предшественники ковалентных органических каркасов, заключается в использовании алкилирующих агентов с двумя реакционными центрами (линкеров). Такой подход сочетает в себе возможность контроля внутримолекулярных связей внутри пентадекамера и межмолекулярных связей между пентадекамерами (получение 3D COF), а также синтез строительных блоков для создания классических 2D COF.

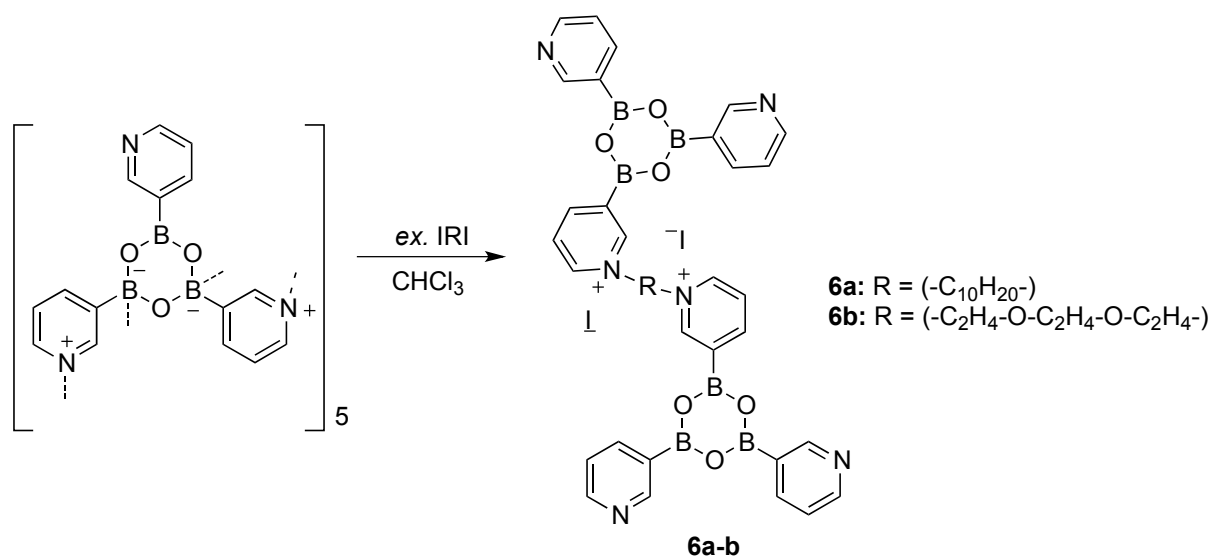


Схема 2. Алкилирование пентадекамера 3 с образованием димерных структур 6

Соединения типа **6** могут быть использованы для термодинамически контролируемого формирования самоорганизующихся ковалентных органических каркасов. Нельзя исключать, что использование этих реагентов может привести к образованию еще более сложной 3D COF за счет непланарной пространственной структуры аддуктов в исходном бороксине **2**.

*Работа выполнена при поддержке Международного научно-исследовательского объединения (GDRI) в области молекулярной химии.*

### Список использованной литературы

1. Feng, X. Covalent organic frameworks [Text] / X. Feng, X. Ding, D. Jiang // Chem. Soc. Rev. — 2012. — P. 6010–6022.
2. Long, J.R. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks [Text] / J.R. Long, O.M. Yaghi // Chem. Soc. Rev. — 2009. — Vol. 38, № 5. — P. 1213–1214.
3. Côté, A.P. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks [Text] / A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M.O. Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi // Science. — 2005. — Vol. 310, № 5751. — P. 1166–1170.
4. Karpichev, Y. Preparation of a series of N-alkyl-3-boronopyridinium halides and study of their stability in the presence of hydrogen peroxide [Text] / Y. Karpichev, H. Matondo, I. Kapitanov, O. Savsunenko, M. Vedrenne, V. Poinsot, I. Rico-Lattes, A. Lattes // Centr. Eur. J. Chem. — 2012. — Vol. 10, № 4. — P. 1059–1065.
5. Salazar-Mendoza, D 3-Pyridineboronic acid → boroxine → pentadecanuclear boron cage → 3D molecular network: a sequence based on two levels of self-complementary self-assembly [Text] / D. Salazar-Mendoza, J. Guerrero-Alvarez, H. Höpfl // Chem. Commun. — 2008. — № 48. — P. 6543–6545.
6. Savsunenko, O. Simple and Efficient Synthesis and Surfactant Properties of N-Alkyl-3-Boronopyridinium Acid Triflates [Text] / O. Savsunenko, H. Matondo, Y. Karpichev, V. Poinsot, A.F. Popov, I. Rico-Lattes, A. Lattes // J. Surfactants Deterg. — 2011. — Vol. 15, № 3. — P. 345–350.
7. Savsunenko, O. Functionalized vesicles based on amphiphilic boronic acids: a system for recognizing biologically important polyols [Електронний ресурс] / O. Savsunenko, H. Matondo, S. Franceschi-Messant, E. Perez, A.F. Popov, I. Rico-Lattes, A. Lattes, Y. Karpichev // Langmuir. — 2013. — Vol. 29. — DOI: 10.1021/la304751 p.

*Надійшла до редколегії 10.12.2012.*

### **О.О. Савсуненко, Ю.О. Широководова, Є.А. Карпичев, А.Ф. Попов, Ю. Матондо, І. Ріко-Латт, А.Латт. АЛКІЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ПІРИДИН-3-БОРОНОВОЇ КИСЛОТИ**

*Одержано і охарактеризовано супрамолекулярну структуру - пентадекамер піридин-3-боронової кислоти. Вивчено його будову, стійкість та здатність до утворення N-алкілпохідних. Селективне алкілювання пентадекамера йодалканами призводить до утворення нового типу амфіфілів - моно- і триалкілзаміщених бороксинів піридин-3-боронової кислоти, а у разі 1,10-дійоддекану та 1,2-біс (2-йодетоксі)етану) дозволяє отримати димерні структури - прекурсорі ковалентних органічних каркасів.*

**Ключові слова:** *піридин-3-боронова кислота, бороксин, алкілювання, ковалентні органічні каркаси*

**O.O. Savsunenko, Yu.O. Shirokorodova, Y.A. Karpichev, A.F. Popov, H. Matondo, I. Rico-Lattes, A. Lattes ALKYLATION OF SELF-ASSEMBLING COMPLEXES BASED ON PYRIDINE-3-BORONIC ACID**

Over the recent decades, designing novel materials became a promising challenge in chemistry. The covalent-organic frameworks (COF) are one of the most remarkable new synthetic materials with nanoporous structure that could be used for gas storage, fuel cells design, in the catalysis, optoelectronics, etc. Most of boron-containing COF are built by means of N→B bonding which makes boronic acids among the important precursors of COFs. N-Alkyl derivatives of pyridine-3-boronic have been recently reported to be functionalized surfactants low aggregation concentration very low  $pK_a$ . Pyridine-3-boronic acid contains in its structure both boron and nitrogen atoms which makes it a prospective building unit for COF. A novel cage supramolecular structure, pentadecamer of pyridine-3-boronic acid, was obtained and characterized. Its structure in crystal was investigated using X-ray crystallography;  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy was used for study in the solution. This structure consists of 15 pyridine-3-boronic acid monomers with 10 N→B bonds; the cage diameter was shown to be 5Å. The supramolecular complex was shown to remain stable with heating up to 95°C in DMSO- $d_6$  whereas in  $D_2O$   $CD_3OD$  the monomer of pyridine-3-boronic acid appeared. The ability of the pentadecamer to form N-alkyl derivatives was studied. Its selective alkylation with iodoalkanes leads to formation of monosubstituted (methanol) and trisubstituted (chloroform) boroxines of pyridine-3-boronic acid. These new compounds are expected to be epy amphiphiles exhibiting a wide variety of unusual aggregation properties. In the case of 1.10-diiododecane and 1.2-bis(2-iodoethoxy)ethane, the alkylation allows us to obtain dimeric structures which supposed to be the precursors of 3D covalent-organic frameworks.

**Keywords:** pyridine-3-boronic acid, boroxine, alkylation, covalent organic frameworks

**Савсуненко Александр Олегович** – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, ул. Р.Люксембург 70, 83114, г.Донецк-114, Украина, тел. (+38062) 311-68-24, E-mail: [savsunenko.sasha@gmail.com](mailto:savsunenko.sasha@gmail.com)

**Широкородова Юлия Александровна** – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина.

**Карпичев Евгений Адольфович** – канд. хим. наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, E-mail: [ekarpichev@gmail.com](mailto:ekarpichev@gmail.com) \_\_\_\_\_

**Попов Анатолий Федорович** – д.х.н., акад. НАН Украины, директор Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, тел. (+38062) 311-68-30.

**Матондо Юбер** (Hubert Matondo) – ассоциированный профессор, Университет Поля Сабатье- Лабораторія IMRCP, г.Тулуза, Франция.

**Рико-Латт Изабель** (Isabelle Rico-Lattes) – директор по исследованиям Национального центра научных исследований Франции (DR2 CNRS), Лабораторія IMRCP - Университет Поля Сабатье, г.Тулуза, Франция.

**Латт Арман** (Armand Lattes) – заслуженный профессор, Университет Поля Сабатье - Лабораторія IMRCP, г.Тулуза, Франция.



УДК 541.123 + 544.344.2.032.2

**В.Г. Матвиенко**, канд. хим. наук, доцент, **Л.С. Нифантова**, канд.хим.наук, **Е.В. Куковинец**, канд. хим. наук, доцент, **В.П. Калиниченко**, канд. хим. наук, доцент (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

## РАСТВОРИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДА В НОНАНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

*Синтетическим методом исследована растворимость сероводорода в нонане при температурах 273 – 323 К во всем диапазоне составов жидкой фазы. По полученным данным рассчитаны термодинамические характеристики сероводорода в растворе: активности, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса, дифференциальные молярные теплоты растворения.*

**Ключевые слова:** растворимость, сероводород, нонан, повышенное давление, активность, молярная теплота растворения

Разработка месторождений природного газа с высоким содержанием сероводорода (в частности, Астраханского газоконденсатного месторождения) невозможна без обширной информации о равновесии жидкость – пар в многочисленных двухкомпонентных и более сложных системах, содержащих сероводород. В научной литературе имеются экспериментальные данные по равновесию жидкость – пар в двухкомпонентных системах метан – сероводород [1-3], этан – сероводород [4], пропан – сероводород [5], н-бутан – сероводород [6], изобутан – сероводород [7], гексан – сероводород [8], гептан – сероводород [9], октан – сероводород [10] и декан – сероводород [11]. В связи с отсутствием данных по растворимости сероводорода в нонане нами было проведено исследование параметров равновесия жидкость – пар в этой системе.

Методика определения растворимости сероводорода в малолетучих растворителях описана ранее [10]. Растворимость исследовалась в ячейке постоянного объема, снабженной мембранным нуль-манометром и ферромагнитной мешалкой. Корпус ампулы ячейки был изготовлен из прозрачного кварцевого стекла, что позволяло измерять уровень жидкой фазы в исследуемой системе. Массы загруженных компонентов определялись путем взвешивания ячейки на аналитических весах и подбирались таким образом, чтобы объем остающейся газовой фазы составлял менее 20% от общего объема ячейки. При таком малом объеме газовой фазы состав всей двухфазной системы совпадает с составом равновесной жидкой фазы в исследованном интервале параметров (разница в самом худшем случае составляет менее 0,2% моль.). Загрузка компонентов в ячейку равновесия сопровождалась их дегазацией путем многократного проведения цикла: замораживание содержимого ячейки в жидком азоте – удаление остающейся газовой фазы – плавление содержимого ячейки с удалением летучих примесей в газовую фазу. При проведении эксперимента давление измерялось с помощью образцовых манометров МО-16, МО-25 и МО-40 с погрешностью 0,4 % от верхнего предела измерений. Температура определялась нормальным термометром с ценой деления 0,1°C. Погрешность определения температуры оценивается в 0,05°C.

Используя в эксперименте сероводород получали при взаимодействии концентрированного раствора сульфида натрия с 85%-ным раствором ортофосфорной кислоты. Полученный сероводород охлаждали до 0 °С для удаления основной массы парообразной влаги, затем пропускали над плавным хлоридом кальция с целью осушки и конденсировали в стеклянной пробирке, опущенной в жидкий азот. Для проведения эксперимента отбирали

среднюю фракцию, полученную в процессе испарения. Хроматографический анализ показывает наличие примесей в таком сероводороде на уровне 0,3%. Нонан квалификации «чистый» перегоняли при атмосферном давлении и для проведения эксперимента отбирали среднюю фракцию.

Полученные экспериментальные данные по растворимости сероводорода в нонане при повышенных давлениях сведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Равновесные параметры жидкой фазы системы сероводород - нонан при различных температурах

Мольная доля сероводорода в растворе									
0,264		0,609		0,628		0,728		0,860	
$T, K$	$P \cdot 10^{-5}, Pa$	$T, K$	$P \cdot 10^{-5}, Pa$	$T, K$	$P \cdot 10^{-5}, Pa$	$T, K$	$P \cdot 10^{-5}, Pa$	$T, K$	$P \cdot 10^{-5}, Pa$
283,3	4,23	276,9	7,90	285,2	9,55	286,2	11,5	274,0	10,0
285,8	4,60	277,1	7,90	285,4	9,85	286,3	11,9	273,9	9,72
286,2	4,63	281,4	8,57	285,5	10,0	286,3	11,8	273,8	9,84
286,4	4,66	281,5	8,63	285,6	9,85	292,2	13,6	280,4	11,7
286,7	4,66	283,6	9,12	294,8	12,2	292,3	13,4	280,7	11,8
286,9	4,69	283,8	9,12	294,8	12,0	292,4	13,4	286,4	14,0
287,3	4,69	293,4	11,2	304,4	14,2	299,6	15,6	286,5	14,0
291,8	5,18	293,6	11,4	304,2	14,2	299,6	16,0	286,6	13,6
292,0	5,17	303,2	14,0	304,2	14,4	305,8	18,4	286,6	13,7
292,1	5,19	303,2	14,0	304,0	14,4	305,9	18,3	292,4	15,9
296,0	5,60	313,2	16,4	314,2	17,7	306,0	18,2	292,6	16,1
296,0	5,57	323,2	19,2	314,0	17,8	306,0	18,3	297,2	17,0
296,3	5,60	323,2	19,2	313,7	17,6	311,4	20,0	297,2	17,2
300,8	6,09	333,5	22,6	313,3	17,4	311,4	20,0	297,2	17,3
300,9	6,08	333,6	22,6	323,1	20,7			297,2	17,3
307,4	6,70			322,4	20,2			304,9	20,0
307,5	6,73			322,2	20,1			304,9	20,2
315,4	7,67			322,2	19,9				
315,4	7,64								
322,1	8,56								
322,1	8,65								

В координатах  $\ln P - 1/T$  данные для каждого исследованного состава системы неплохо укладываются на прямую линию, что позволяет проводить надежную интерполяцию и экстраполяцию (рис. 1). По интерполированным и экстраполированным данным были построены изотермы зависимости равновесного давления от состава жидкой фазы при температурах 273,2, 283,2, 293,2, 303,2, 313,2 и 323,2 K (рис. 2).

Как следует из рис. 2, изотермы зависимости равновесного давления от состава жидкой фазы при повышении температуры из выпуклых становятся вогнутыми, что в случае идеальной газовой фазы свидетельствовало бы о переходе от положительного отклонения от закона Рауля к отрицательному. Однако при повышенных давлениях в системе свойства газовой фазы существенно отличаются от свойств идеального газа, поэтому для решения вопроса о выполнимости закона Рауля необходимо определить летучести компонентов в равновесной газовой фазе.

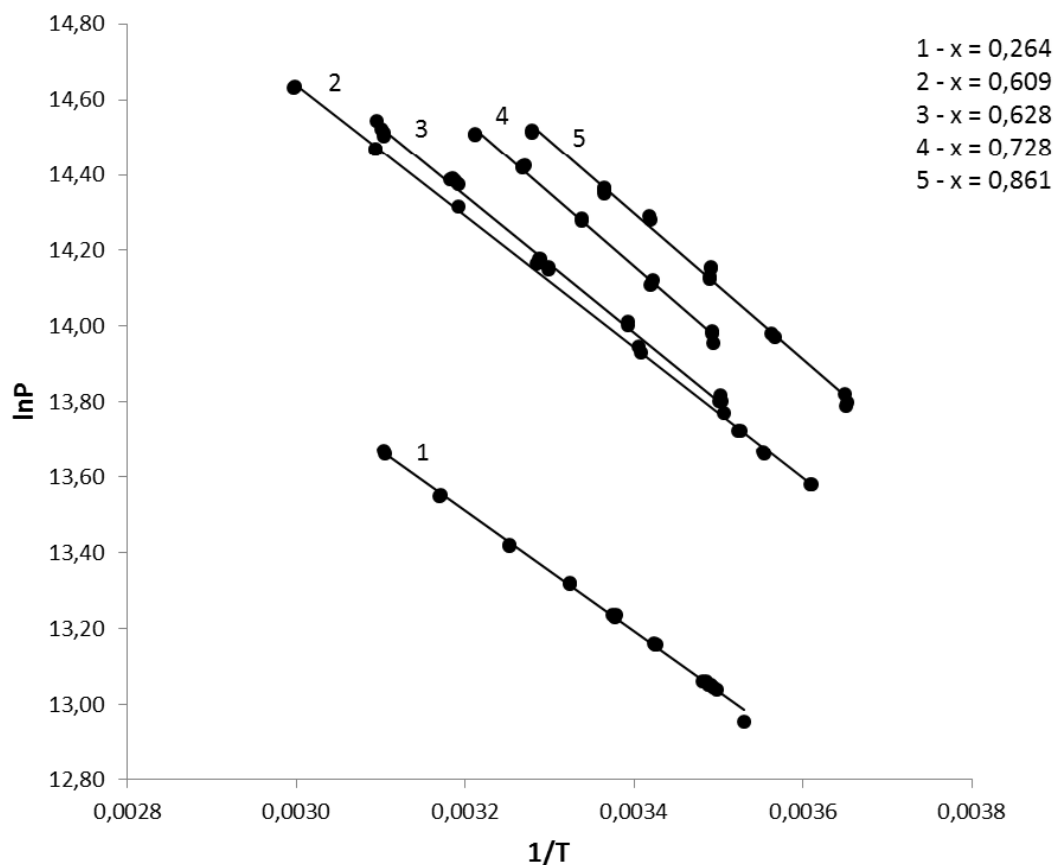


Рис. 1. Параметры равновесия жидкость – пар для равновесной жидкой фазы различного состава системы сероводорода - нонан в координатах  $\ln P - 1/T$

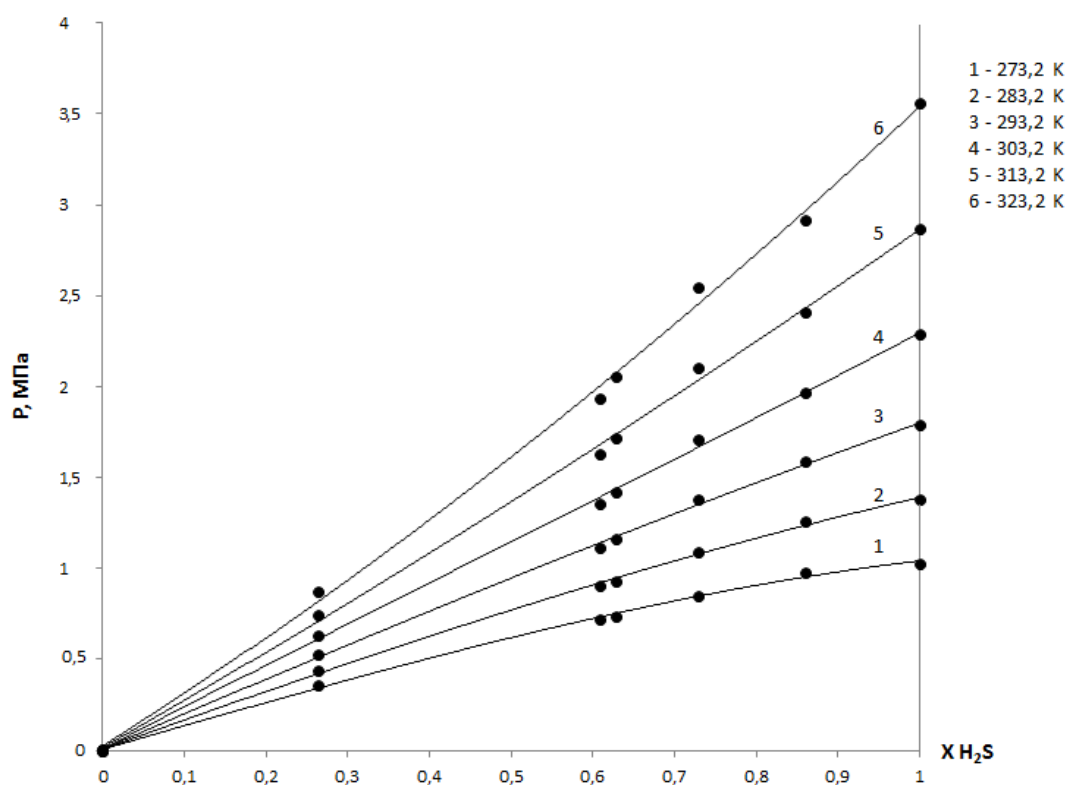


Рис. 2. Изотермы равновесной жидкой фазы системы сероводорода - нонан

Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитать состав равновесного пара в исследованной системе. Метод расчета состава пара при повышенных давлениях в двухкомпонентной системе жидкость-пар, предлагаемый в работе [12], является термодинамически строгим при условии, что насыщенный пар описывается уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом.

На рис. 3 в качестве примера приведена изотерма линии жидкости и пара при температуре 303,2 К. Как следует из данных расчета, в значительном интервале составов жидкой фазы системы сероводород - нонан газовая фаза представляет собой практически чистый сероводород.

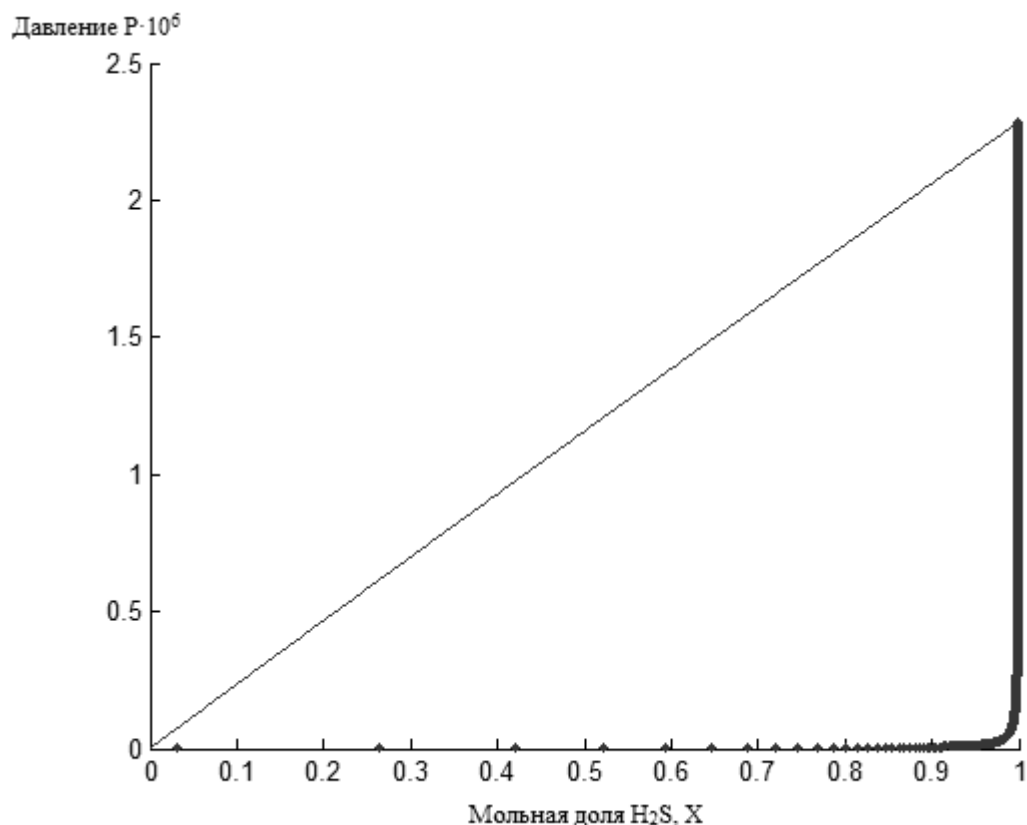


Рис. 3. Состав пара системы сероводород - нонан при температуре 303,2 К

Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитать для сероводорода активности и коэффициенты активностей, избыточные энергии Гиббса, избыточные энтропии и теплоты растворения.

Активность сероводорода в растворе  $a_{\text{H}_2\text{S}}$  связана с его летучестью в газовой фазе  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  соотношением:

$$a_{\text{H}_2\text{S}} = f_{\text{H}_2\text{S}} / f_{\text{H}_2\text{S}}^0$$

где  $f_{\text{H}_2\text{S}}^0$  – летучесть газообразного сероводорода над жидким сероводородом при данной температуре. Величина активности позволяет вычислить коэффициент активности сероводорода в растворе. Коэффициент активности сероводорода определяется как отношение активности к действительной мольной доле сероводорода в растворе.

В таблице 2 приведены значения активностей и коэффициентов активности сероводорода жидкой фазы системы сероводород – нонан при температурах 273,2 – 323,2 К с шагом по мольной доле в 0,1.

**Таблица 2.** Активности ( $a_{H_2S}$ ) и коэффициенты активности ( $\gamma_{H_2S}$ ) сероводорода в жидкой фазе системы сероводород – нонан при температурах 273,2 – 323,2 К

$X_{H_2S}$	273,2		283,2		293,2		303,2		313,2		323,2	
	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$	$a_{H_2S}$	$\gamma_{H_2S}$
0,100	0,153	1,531	0,137	1,366	0,127	1,272	0,117	1,171	0,109	1,091	0,102	1,020
0,200	0,293	1,465	0,264	1,321	0,248	1,239	0,231	1,154	0,216	1,082	0,204	1,022
0,300	0,420	1,401	0,383	1,277	0,362	1,208	0,341	1,137	0,322	1,072	0,307	1,022
0,400	0,536	1,340	0,494	1,235	0,471	1,178	0,448	1,119	0,425	1,062	0,408	1,020
0,500	0,640	1,281	0,597	1,194	0,574	1,148	0,551	1,102	0,525	1,050	0,508	1,017
0,600	0,735	1,224	0,692	1,154	0,671	1,119	0,651	1,085	0,623	1,038	0,607	1,012
0,700	0,819	1,170	0,781	1,116	0,763	1,091	0,747	1,067	0,718	1,025	0,703	1,005
0,800	0,894	1,118	0,863	1,079	0,850	1,063	0,840	1,050	0,809	1,012	0,797	0,996
0,900	0,961	1,068	0,939	1,043	0,933	1,036	0,930	1,033	0,898	0,997	0,887	0,986
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Как следует из данных таблицы 2 при постоянной температуре повышение концентрации сероводорода в растворе ведет к уменьшению его коэффициента активности. Повышение температуры сопровождается уменьшением коэффициента активности и приближением свойств системы к свойствам идеального раствора.

Величины коэффициентов активности позволяют вычислить избыточную энергию Гиббса сероводорода в растворе, которая определяется как избыток энергии Гиббса компонента в реальном растворе над энергией Гиббса его в идеальном растворе такого же состава при одних и тех же значениях температуры и давления.

Избыточная энергия Гиббса сероводорода в растворе  $G^{ex}$  связана с коэффициентом активности соотношением

$$G^{ex} = RT \ln \gamma_{H_2S}$$

Рассчитанные величины избыточных молярных энергий Гиббса сероводорода приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Избыточные молярные энергии Гиббса сероводорода в жидких растворах сероводород – нонан при различных температурах ( $G^{ex}$ , Дж/моль)

$X_{H_2S}$	273,2 К	283,2 К	293,2 К	303,2 К	313,2 К	323,2 К
0,100	968	734	585	399	227	54
0,200	867	655	523	361	205	58
0,300	765	575	461	323	181	57
0,400	664	496	398	284	155	53
0,500	562	416	336	245	128	44
0,600	459	337	274	205	97	31
0,700	356	258	211	164	65	13
0,800	253	179	149	123	30	-10
0,900	148	100	86	81	-7	-38
1,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

По ранее предложенному авторами методу [13] были рассчитаны дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в растворах сероводород – нонан различного состава (рис. 4).

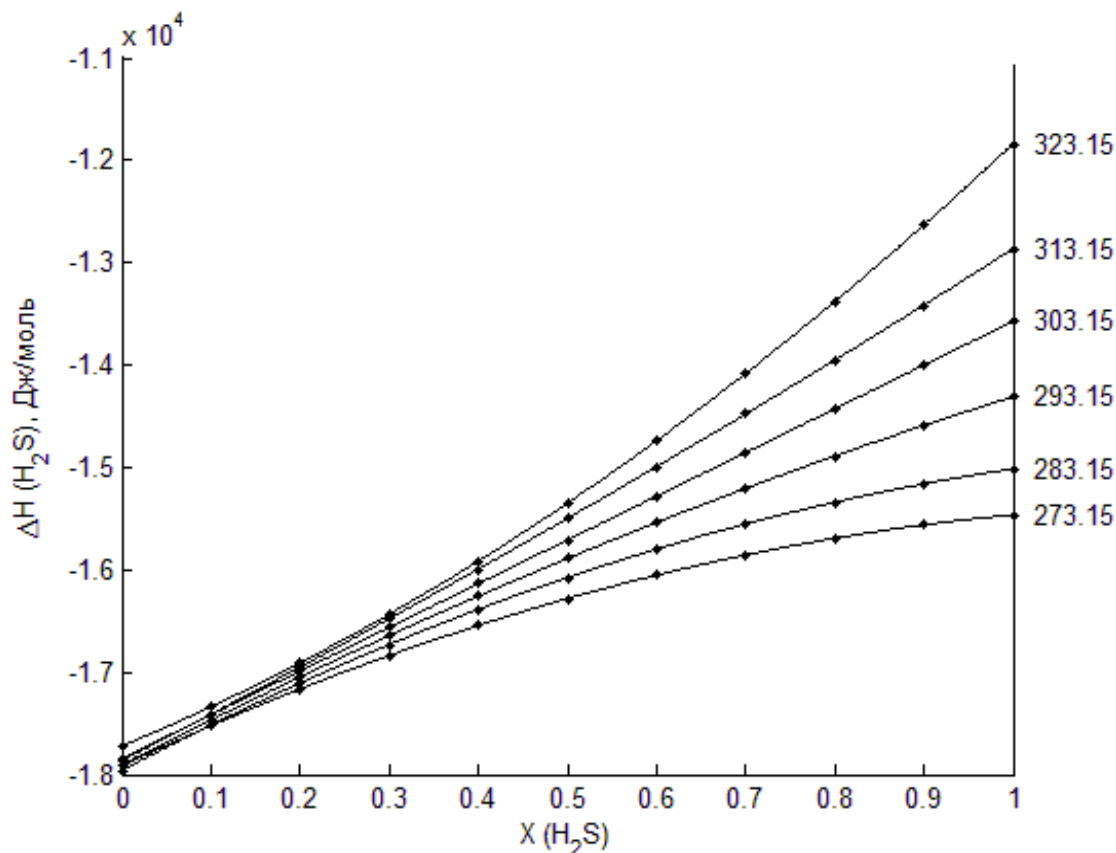


Рис. 4. Дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в нонане при различных температурах и концентрациях раствора

Как следует из рис. 4 с увеличением мольной доли сероводорода в жидкой фазе количество выделяющейся теплоты, сопровождающее переход одного моля сероводорода из газовой фазы в жидкий раствор при постоянном давлении и постоянной температуре уменьшается, и при мольной доле сероводорода, равной 1, совпадает с теплотой конденсации сероводорода.

Таким образом, в результате выполнения работы получены экспериментальные данные по растворимости сероводорода в октане во всем диапазоне составов жидкой фазы при температурах 273,2 – 323,2 К, рассчитан состав равновесного пара в предположении, что паровая фаза подчиняется уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом (это справедливо во всей исследованной области давлений – до 3,5 МПа). При этом установлено, что во всем диапазоне составов жидкой фазы (за исключением области, примыкающей к чистому октану) равновесная газовая фаза представляет собой почти чистый сероводород. Рассчитаны активности, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса и дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в растворах различного состава в исследованной области температур.

Приведенные данные можно использовать для расчета других термодинамических характеристик компонентов и растворов системы сероводород – нонан, необходимых при разработке технологических схем процессов обработки высокосернистого природного газа.

### Список использованной литературы

1. Reamer H. Volumetric and Phase Behavior of the Methane – Hydrogen Sulfide System / Reamer H., Sage B., Lacey W. // Ind. And Eng. Chem. — 1951. — V. 43, № 4. — P. 976–981.
2. Kohn J. Heterogeneous Phase Equilibria of the Methane – Hydrogen Sulfide System / Kohn J., Kurata F. // AlChE Journal. — 1958. — V. 4, № 2. — P. 241–245.
3. Равновесие жидкость - пар в системе метан - сероводород при температуре ниже 273К. / Н.Л. Ярым-Агаев, Л.Д. Афанасенко, В.Г. Матвиенко [и др.] // Украинский химический журнал. — 1991. — Т. 57, № 7. — С. 701–704.
4. Kay W. Liquid – Vapour Equilibrium Relations in Ethane - Hydrogen Sulfide System at Subambient Temperatures / Kay W., Brice D. // J. Chem. Eng. Data. — 1974. — V. 22, № 1. — P. 85–88.
5. Brewer J. Phase Equilibria of the Propane – Hydrogen Sulfide System from Cricondotherm to the Solid – Liquid – Vapor Region / Brewer J., Rodewald N., Kurata F. // AlChE Journal. — 1961. — V. 7, № 1. — P. 13–16.
6. Robinson D. The Equilibrium Phase Properties of the n-butane – Hydrogen Sulfide System / Robinson D., Hughes R., Sandercook J. // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 1964. — V. 45. — P. 143–146.
7. Besserer J. The Equilibrium Phase Properties of the i-butane – Hydrogen Sulfide System / Besserer J., Robinson D. // Journal of Chemical Engineering of Japan. — 1975. — V. 8, № 1. — P. 11–15.
8. Laugier S. Vapour - Liquid Equilibria for Hydrogen Sulfide + Hexane, + Cyclohexane, + Benzene, + Pentadecane, and + (Hexane + Pentadecane) / Laugier S., Rihon D. // J. Chem. Eng. Data. — 1995. — V. 40. — P. 153–159.
9. Ng H.-J. Equilibrium Phase Properties of the Toluene – Hydrogen Sulfide and n-Heptane - Hydrogen Sulfide Binary Systems / Ng H.-J., Kalra H., Robinson B.D. and Kubota H. // J. Chem. Eng. Data. — 1980. — V. 25. — P. 51–55.
10. Равновесие жидкость – пар в системе сероводород – октан / В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, В.П. Калиниченко [и др.] // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2008. — Вип. 2. — С. 270–276.
11. Reamer H.H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of Decane – Hydrogen Sulfide System / Reamer H.H., Selleck F.T., Sage B.H, Lacey W.N. // Ind. And Eng. Chem. — 1953. — V. 45, № 8. — P. 1810–1814.
12. Ярым-Агаев Н.Л. Расчет состава пара в двухкомпонентных системах при повышенных давлениях по P – X данным / Н.Л. Ярым-Агаев, В.Г. Матвиенко // Журнал физической химии. — 1991. — Т. 65, № 7. — С. 1783–1788.
13. Матвиенко В.Г. Определение термодинамических характеристик компонентов в бинарных двухфазных системах с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев, Е.В. Куковинец, Л.С. Нифантова // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2007. — Вип. 119 (9). — С. 44–54.

Надійшла до редколегії 22.01.2013.

### **В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, О.В. Куковинець, В.П. Калиниченко РОЗЧИННІСТЬ СІРКОВОДНЯ В НОНАНІ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТИСКАХ**

*Синтетичним методом вивчена розчинність сірководню в нонані при температурах 273–323 К в усьому діапазоні складів рідкої фази. За одержаними даними розраховані такі*

термодинамічні характеристики сірководню як активності, коефіцієнти активності, надлишкові енергії Гіббса та диференціальні молярні теплоти розчинення.

**Ключові слова:** розчинність, сірководень, нонан, підвищений тиск, активність, молярна теплота розчинення

**V.G. Matvienko, L.S.Nifantova, E.V. Kukovinets, V.P.Kalinichenko SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN NONANE AT ELEVATED PRESSURES**

*With the help of synthetic method using a constant-volume cell with membrane transducer solubility of hydrogen sulfide in nonane at temperatures of 273 - 323 K in the whole composition range of the liquid phase has been determined. With increasing temperature, the convex solubility isotherms transform into concave ones. Composition of the equilibrium vapor in the assumption that the vapor phase obeys the equation of state with the second virial coefficient has been calculated. The data obtained allowed to calculate thermodynamic characteristics of hydrogen sulfide in solution: activity, activity coefficients, excess Gibbs energy, differential molar heat of solution. Activity coefficients decrease with the increase of temperature and hydrogen sulfide concentration in the solution. Differential molar heat of solution of hydrogen sulfide increases with the increase of mole fraction of hydrogen sulfide in the liquid phase and temperature. For an infinitely dilute solution, the heat of solution is independent of temperature and is about - 18 kJ / mol.*

**Key words:** solubility, hydrogen sulfide, nonane, elevated pressure, activity, molar heat of solution.

**Матвиенко Виктор Григорьевич** – канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [matvienko-1945@mail.ru](mailto:matvienko-1945@mail.ru)

**Нифантова Лариса Сергеевна** – канд. хим. наук, ассистент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

**Куковинец Елена Владимировна** – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

**Калиниченко Виктор Петрович** – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК 661.42:678.7

**А.І. Посторонко**, канд. техн. наук, доцент, **О.П. Ледєньова** (Навчально-науковий професійно-педагогічний інститут Української інженерно-педагогічної академії, м. Слов'янськ)

**ВИКОРИСТАННЯ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ ОСНОВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦІЮ**

*Представлені результати досліджень по вивченню впливу солей четвертинних амонієвих основ на швидкість розподілу дистилюваної суспензії у содовому виробництві при одержанні хлористого кальцію. Результати досліджень показали, що ряд солей можна рекомендувати для впровадження у виробництво з метою удосконалення технології виробництва хлористого кальцію.*

**Ключові слова:** швидкість розподілу, дистилювана суспензія, солі четвертинних амонієвих основ, хлористий кальцій.

При одержанні хлористого кальцію з відходів виробництва кальцинованої соди лімітуючою стадією процесу є розподіл дистилюваної суспензії, що



складається з хлористого кальцію, хлористого натрію, сірчаноокислого кальцію, гідроксиду кальцію, піску і т.д.

Метою дослідження є вивчення прискорення процесів розподілу дистилерної суспензії у виробництві рідкого хлористого кальцію з використанням солей четвертинних амонієвих основ, які широко використовуються для прискорення розподілу різних виробничих процесів [1, 2].

При одержанні рідкого хлористого кальцію з дистилерної суспензії процес розподілу твердої і рідкої фаз відрізняється великою трудомісткістю і високою вартістю через наявність у суспензії дрібнодисперсних часток, що повільно відстоюються і фільтруються. У зв'язку з цим інтенсифікація процесів розподілу набуває істотного значення.

У роботі [3] описані ряд синтетичних флокулянтів і поверхнево-активних речовин, що використовувалися для прискорення розподілу виробничих суспензій. Однак, незважаючи на свою ефективність, вони не одержали широкого практичного застосування через їх недостатню дослідженість і високу вартість.

Нами для прискорення процесів розподілу дистилерної суспензії використана більша кількість солей четвертинних амонієвих основ (табл. 1).

Досліди проводили в лабораторних умовах таким чином: 250 мл дистилерної суспензії вносили в реакційну колбу, куди попередньо була введена добавка солі, вміст колби перемішували протягом 10 хв. при температурах 25 і 90 °С. Після перемішування вміст колби виливали в циліндр ємністю 250 мл, оснащений міліметровою шкалою і спостерігали розподіл суспензії. Через визначені проміжки часу фіксували положення межі розподілу фаз. За результатами розрахунків визначали висоту прозорого шару і ступінь відстоювання для кожного даного моменту. На основі седиментаційних кривих розраховували середні швидкості освітлення за весь період розподілу. У роботі використовували солі ЧАО з концентрацією 0,005- 0,05%, мас.

**Таблиця 1.** Солі, які були використані при дослідженнях

№ п/п	Найменування солей четвертинних амонієвих основ	Скорочена назва	Мол. маса, г/моль
1.	Гексадецилпіридиній хлорид	ГДПХ	339,99
2.	Децилацетатпіридиній хлорид	ДАПХ	313,87
3.	Диметилбензилфеніламоній хлорид	ДБФАХ	244,77
4.	Додецилацетатпіридиній хлорид	ДДАПХ	341,93
5.	Додецилметилбіс(триоксіетилен)амоній хлорид	ДМБАХ	335,10
6.	Метилацетатпіридиній хлорид	МАПХ	155,63
7.	Октилацетатпіридиній хлорид	ОАПХ	285,82
8.	Тетрадеканамідопропілдиметилбензиламоній хлорид	ТДДБАХ	453,16
9.	Тридецилацетаттриметиламоній хлорид	ТДАМАХ	335,96
10.	Тридецилацетаттрибутиламоній хлорид	ТДАБАХ	462,21
11.	Тридецилацетаттриетиламоній хлорид	ТДАЕАХ	378,04
12.	Ундецилацетатпіридиній хлорид	УДАПХ	327,30
13.	Феноксіетилдиметилдодециламоній бромід	ФЕДАБ	414,47
14.	Цетилацетатпіридиній хлорид	ЦАПХ	400,06

Результати досліджень представлені в табл. 2-5 з яких видно, що найкращим флокулювальними реагентами для зазначеної суспензії є ТДАБАХ, ТДДБАХ та ФЕДБАХ.

**Таблиця 2.** Вплив солей ЧАО на розподіл дистилерної суспензії (концентрація добавки 0,005%, мас.)

Назва солі	Швидкість розподілу суспензії, м/год			Величина збільшення відстоювання разів	
	без реагенту	25 °С	90 °С	25 °С	90 °С
ТДАБАХ	0,28	0,64	0,72	1,80	2,60
ТДДБАХ	0,28	0,60	0,68	1,72	2,49
ФЕДБАХ	0,28	0,56	0,66	1,66	2,35
ЦАПХ	0,28	0,54	0,66	1,64	2,35
ТДАЕАХ	0,28	0,48	0,68	1,58	2,20

**Таблиця 3.** Швидкість розподілу дистилерної суспензії при 90°С за наявності ТДАБАХ, м<sup>3</sup>/год

Час відстоювання суспензії, хвилини	Без добавок	Концентрація добавок, % мас.				
		0,001	0,002	0,005	0,008	0,01
5	6,0	10,5	11,8	20,4	22,2	19,8
10	6,0	12,4	11,8	24,6	24,0	21,4
15	6,0	12,6	12,8	24,8	26,0	21,6
20	6,2	12,8	12,8	26,2	26,8	24,4
25	6,2	12,8	14,4	28,2	28,4	26,4
30	6,2	12,8	14,4	28,8	28,8	26,4

Попередніми дослідженнями було встановлено, що швидкість розподілу суспензії без добавок при 25 °С складає 0,28 м<sup>3</sup>/год, а при 90 °С - 0,40 м<sup>3</sup>/год. Велике значення для коагуляції суспензії має концентрація добавки, зі збільшенням якої вище оптимальних відбувається стабілізація суміші і швидкість розподілу сповільнюється.

Відзначено, що седиментація зростає зі збільшенням концентрації солі ЧАО і максимальна величина досягається при концентрації 0,005 - 0,008 %, мас. При цьому відбувається бурхлива флокуляція з дуже швидким освітленням суспензії. Явище швидкої флокуляції пояснюється утворенням великих, не пов'язаних між собою, агрегатів з високою швидкістю седиментації. Слід зазначити високу поділяючу здатність добавок у перші хвилини відстоювання.

Великі концентрації флокулянта погіршують флокуляцію часток. Відбувається це тому, що надлишкова кількість поліелектроліту обволікає частки дисперсної фази суспензії, утворюючи захисний шар, що перешкоджає їх коагуляції.

Велике значення має прозорість освітленої дистилерної рідини, так як вона надходить на випарювання у вакуум-випарні апарати і надлишкові кількості твердих часток (мутність) у освітленій частині призводять до засмічення поверхонь обігрівального апарату, знижуючи його продуктивність. Про мутність судили по величині оптичної густини розчину, яку вимірювали за допомогою ФЕК-56. Результати досліджень представлені в табл. 3, які свідчать, що концентрація ТДАБАХ при концентрації його 0,005 - 0,01 %, мас. є найкращою.

**Таблиця 4.** Залежність мутності освітленої дистилерної рідини від дози добавки, %, мас.

Концентрація добавки	Густина		
	ФЕДБАХ	ТДБАХ	ТДАБАХ
0,001	2,6	2,2	1,6
0,002	2,6	2,2	1,50
0,003	2,8	2,0	1,4
0,004	2,8	1,8	1,2
0,005	1,8	0,8	0,4
0,008	1,4	0,7	0,2
0,01	1,2	0,4	0,2

Цікаво було перевірити фільтрацію дистилерної суспензії з додаванням солей ЧАО. Досліди з фільтрації проводили таким чином. При 90 °С в суспензію додавали певні концентрації солі ЧАО, перемішували 2-3 хв. і фільтрували на воронці Бюхнера. За закінченням фільтрації судили за появою тріщин на поверхні осаду. Вологість коливалася в межах 40-50 %. Питому продуктивність фільтрації за розчином розраховували за формулою:

$$Q = \frac{V}{F \cdot \tau},$$

де Q – питома продуктивність, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год; V – об'єм фільтрату, м<sup>3</sup>; F – поверхня фільтрату, м<sup>2</sup>; τ – час фільтрації.

Результати досліджень представлені в табл. 5

**Таблиця 5.** Вплив витрат солей ЧАО на швидкість фільтрації суспензії при 90°С

Добавка солі	Питома продуктивність фільтру за розчином у м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·год при витраті добавки (% мас.)			
	0,002	0,005	0,008	0,01
ТДАБАХ	4,4	5,8	5,6	4,8
ТДДБАХ	3,2	4,8	5,2	3,6
ФЕДБАХ	4,2	5,2	5,4	3,2

Результати дослідів підтвердили правильність вибору оптимальної концентрації добавки ТДАБАХ, ТДДБАХ, ФЕДБАХ. Отже, застосування водорозчинних солей ЧАО можна рекомендувати для впровадження у виробництво.

Наведена можливість прискорення розподілу дистилерної суспензії при отриманні хлористого кальцію з відходів содового виробництва з використанням солей четвертинних амонієвих солей. Найкращим з коагулянтів є ТДАБАХ, при використанні якого швидкість відстоювання перевищує всі досліджені солі.

### Список використаної літератури

1. Ривный В.С. Разделение дистиллерной суспензии в присутствии добавок поверхностно-активных веществ / В.С. Ривный, А.И. Посторонко, Г.С. Чаус // Вопросы химии и химической технологии. — Харьков: Высшая школа, 1976. — Вып. 45. — С. 91–93.

2. Посторонко А.І. Використання водорозчинних поліелектролітів для розподілу дистилерної суспензії содового виробництва / А.І. Посторонко, В.Ф. Гайворонський. // Вісник Слов'янського педагогічного університету. — 2006. — Вип. 2. — С. 59–63.

3. Взаимодействие полиэлектролитов с дисперсными системами. — Ташкент.: Фан, 1970. — 125 с.

Надійшла до редколегії 02.10.2012.

**А.И. Посторонко, О.П. Леденёва ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ**

*Представлены результаты исследований по изучению влияния солей четвертичных аммониевых оснований на скорость распределения дистиллерной суспензии в содовом производстве при получении хлористого кальция. Результаты исследований показали, что ряд солей можно рекомендовать для внедрения в производство с целью усовершенствования технологии производства хлористого кальция.*

**Ключевые слова:** скорость распределения, дистиллерная суспензия, соли четвертичных аммониевых основ, хлористый кальций.

**A.I. Postoronko, O.P. Ledeneva THE USE OF SALTS OF QUATERNARY AMMONIUM BASES IN THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF CALCIUM CHLORIDE**

*During receiving of calcium chloride from waste soda ash rate-limiting step of the process is to separate distiller suspension consisting of calcium chloride, sodium chloride, calcium sulfate, calcium hydroxide, sand, etc.*

*The aim of research is to study the precipitation of separation processes distiller suspension in production of liquid calcium chloride with quaternary ammonium salts, which are widely used to speed up the separation of different production processes.*

*During receiving of liquid calcium chloride to a suspension of distilled process of separating the solid and liquid phases is distinguished by high complexity and high cost due to the suspension of fine particles, which are slowly upheld and filtered. Therefore, intensification of distribution becomes essential.*

*The results of studies on the use of salts of quaternary ammonium bases in the separation rate distiller suspension.*

*Research has shown that the rate of separation of the suspension without additives at 25 °C is 0.28 m<sup>3</sup>, and at 90 °C - 0.40 m<sup>3</sup>. Great value for coagulation suspension has additive concentration, with the increase which is higher than the best is a stabilization of the mixture and separation rate slows.*

*Noted that sedimentation increases with the salt concentration and the maximum value is reached at a concentration of 0.005 - 0.008%, wt. In this case, there is a rapid flocculation with a very fast light suspension. Rapid flocculation phenomenon explained by the formation of large, unrelated units with high rates of sedimentation. It should be noted the high separating capacity additions in the first minutes of settling.*

*The possibility of accelerating the separation distiller suspension when receiving calcium chloride from waste soda production using salts of quaternary ammonium salts. The best of the coagulant is tridecylacetatetributylamony chloride, eliminating the settling velocity exceeds all studied salt.*

**Keywords:** velocity distribution, distiller suspension, salts of quaternary ammonium bases, calcium chloride.

**Посторонко Анатолий Иванович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химических и пищевых технологий, Учебно-научный профессионально-педагогический институт Украинской инженерно-педагогической академии, г.Славянск, Украина, e-mail: [slavuiipa@mail.ru](mailto:slavuiipa@mail.ru).

**Леденёва Оксана Петровна** – старший преподаватель, Учебно-научный профессионально-педагогический институт Украинской инженерно-педагогической академии, г.Славянск, Украина.

УДК 541.183

**Э.Б. Хоботова**, д-р хим. наук, проф., **И.В. Грайворонская** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ШЛАКОВЫХ СОРБЕНТОВ

*Показано наличие гидроксильных и силанольных групп на поверхности шлаковых частиц. Рекомендована кислотная активация шлаков, что увеличивает количество адсорбционных центров OH и Si-OH.*

**Ключевые слова:** шлак, аморфная фаза, адсорбция, органический краситель

**Актуальность проблемы и постановка задачи.** Утилизация и переработка техногенных материалов с получением ценных технических материалов должна быть направлена на реализацию других мероприятий по охране окружающей среды. Такой подход экономичен и экологичен [1, 2]. Одними из перспективных путей комплексной переработки твердых промышленных отходов является их утилизация в качестве различных технических материалов, в том числе и сорбентов. Сорбция и сорбционные технологии считаются одними из перспективных способов очистки производственных сточных вод. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов, отходов, среди которых выделяются шлаки различных производств [3]. Однако недостатком шлаков является то, что они сильно спечены при высоких температурах плавления, имеют неразвитую поверхность, иногда малое содержание активной аморфной фазы. Химическая активация сорбентов используется с целью повышения их сорбционной активности и емкости. Это возможно в результате изменения определенных свойств: развития поверхности, образования гелеобразных поверхностных слоев, увеличения доли сорбционно-активного аморфного вещества и т.д.

Ранее [4] нами изучена активация сорбентов на основе металлургических шлаков различными химическими агентами: водой, кислотами, щелочами, солями. Показано, что в зависимости от реагента происходит растворение различных химических компонентов шлака, происходит изменение оксидного состава шлака. Следствием является изменение морфологии поверхности шлаковых частиц: множественные габитусы кристаллов полифракционного состава, призматические и слоистые формы кристаллических агрегатов размером от долей мкм до нескольких мкм, покрывающие кристаллы более значительных размеров. Реагирование шлака с кислотой как оптимальный вид химической активации металлургического шлака на основе минерала диопсида [5] приводит к образованию аморфного геля в результате поликонденсации активной кремниевой кислоты. Зарегистрированы аморфные образования с размытыми границами в структуре основной массы. Разрыхление поверхности напрямую связано с увеличением сорбционной емкости: чем более развита поверхность, тем большую сорбционную активность приобретает шлаковый сорбент. Сорбция метиленового синего (МС) фракцией >10 мм гранулированного доменного шлака на основе алюмосиликатов кальция и магния, активированной растворами кислоты, щелочи и водой, протекает с быстрым достижением максимальной СОЕ после обработки шлака кислотой (5 сут.), затем – водой (10 сут.). Однако отличия в скорости сорбции незначительны. На практике рекомендуется предварительная обработка водой [6].

Следствием химической активации шлаков может быть не только разрыхление поверхности частиц, но и изменение природы и количества поверхностных групп. **Цель работы** – определение оптимального вида активации шлаковых сорбентов на основе выявления корреляции между видом химической активации и изменением количества поверхностных сорбционно-активных групп.

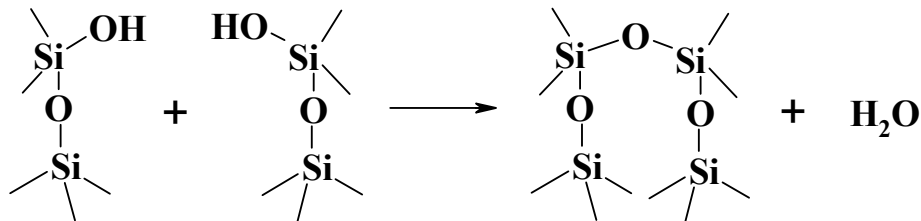
Объектом исследования являлись металлургические шлаки Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК), Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) и ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог". В работах [7, 8] определен минералогический состав промышленных отходов. Шлаки состоят из алюмосиликатов Ca и Mg: шлаки ПФНК (производства сплава FeNi) и НЗФ (сплав FeSi) имеют основным минералом диопсид  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ; гранулированный доменный шлак "АрселорМиттал Кривой Рог" – геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$  (55,9 %), ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (28,9 %) и окерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (9,5%).

**Экспериментальные методы исследования.** ИК-спектры шлаков получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer).

Измерение электрокинетического  $\xi$ -потенциала поверхности шлаковых частиц проводили методом макроэлектрофореза. Отмытые дистиллированной водой образцы шлаков массой 1 г заливали 20 мл боковой жидкости, представляющей собой воду с добавлением 10 % раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $\xi$ -Потенциал измеряли в ячейке с круглыми платиновыми электродами диаметром 3,5 см. Заряд частиц определяли по направлению передвижения взвеси к электродам и намыванию более тяжелых частиц на стенки сосуда с электродами.

### Обсуждение результатов

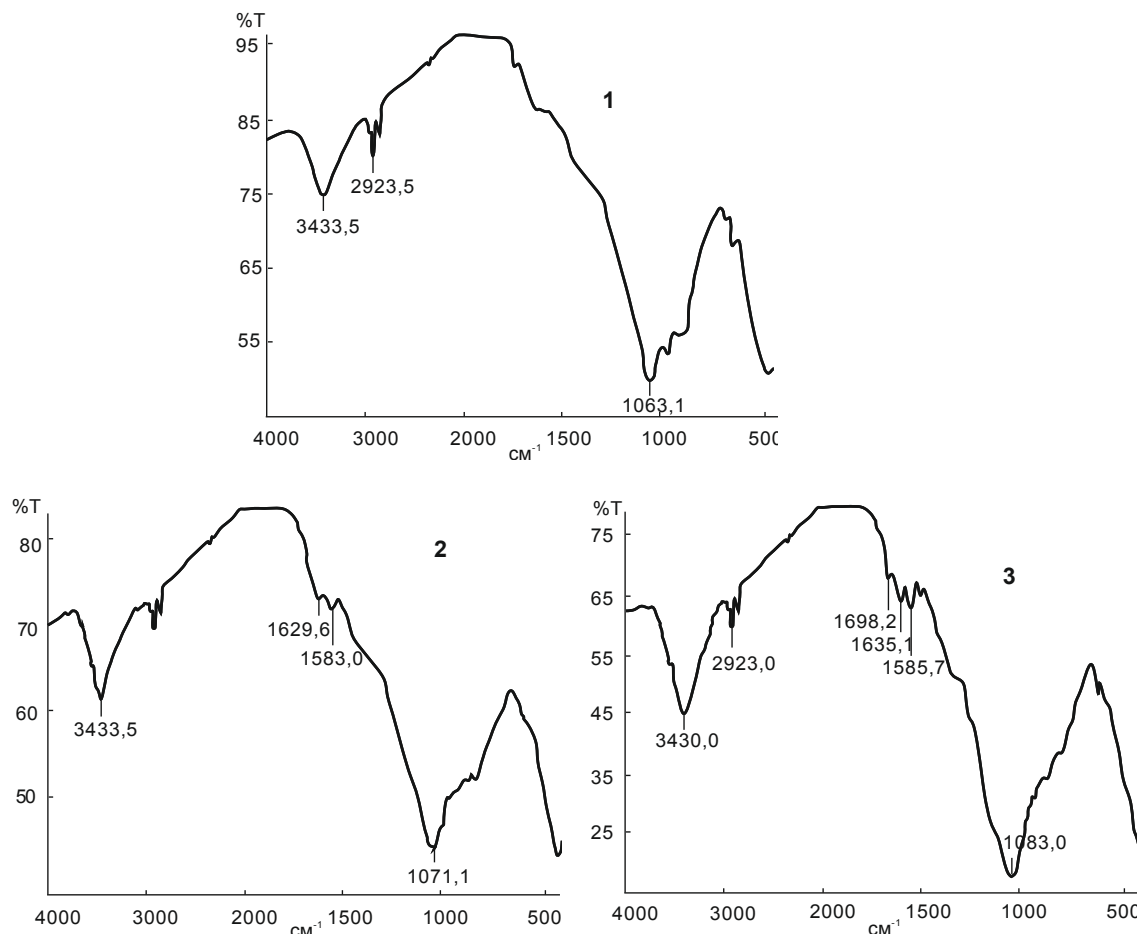
**Химическое модифицирование поверхности шлаков ПФНК и НЗФ.** Исходный шлак (контрольный образец № 1, рис. 1) характеризуется полосами поглощения в области  $1063\text{ см}^{-1}$ , связанными с валентными асимметричными колебаниями силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (табл. 1). Поглощение в области  $3430\text{ см}^{-1}$  вызвано валентными колебаниями молекул воды и основными валентными колебаниями  $\text{OH}$  силанольных групп  $\text{Si}-\text{OH}$ . Присутствие двух кремнийсодержащих групп дает основание предположить, что в условиях спекания шлака протекает термическое дегидроксилирование: силоксановые группы образуются из силанольных при отщеплении воды



Данный процесс захватывает силанольные группы, возмущенные по водороду и кислороду, т.е. связанные водородной связью, поэтому оставшиеся силанольные группы являются преимущественно изолированными. В аморфной части силикатного шлака кремний-кислородные тетраэдры расположены нерегулярно, а образуют открытые или замкнутые цепи с разной степенью напряженности, которая варьирует при нагревании.

ИК-спектры образцов, полученных при обработке паром, водой и сульфатом алюминия, идентичны контрольному образцу (рис. 1, № 1). На

величину максимума поглощения молекул воды ( $3430\text{-}3435\text{ см}^{-1}$ ) характер обработки образца оказывает несущественное влияние. На частично дегидроксилированной поверхности силиката адсорбция воды незначительна, так как силоксановая часть поверхности гидрофобна. Адсорбция воды может протекать на поверхностных силанольных группах с образованием межмолекулярной водородной связи [9].

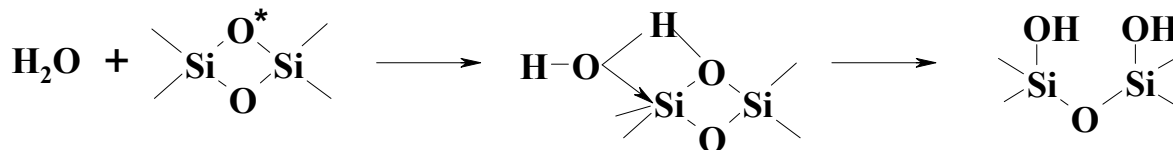


**Рис. 1.** ИК-спектры образцов шлака ПФНК: 1 – исходный шлак; 2 – обработанного гидроксидом натрия; 3 – обработанного серной кислотой. По оси ОХ – волновое число  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ; по оси ОУ – процентное пропускание по отношению к воздуху  $T$ , %

**Таблица 1.** Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах алюмосиликатов

Интерпретация	Положение полосы, $\text{см}^{-1}$	Литература
Деформационные колебания групп ОН силанольных групп	800-870	[9]
Валентные ассиметричные колебания Si-O в напряженных силоксановых мостиках	888	[9] [10]
Валентные колебания связей Si-O	950-1200	[9]
Валентные колебания связей Al-O-Si; Si-O-Si	1000-1150	[11]
Составные и обертоновые колебания связи Si-O	1462	[9]
Деформационные колебания групп ОН адсорбированных молекул воды	1630-1635	[9] [10]
Валентные колебания групп ОН в силанольных группах, возмущенных по водороду	3320-3650	[9] [10]
Валентные колебания групп ОН в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды	3400-3690	[9]

Наличие аморфного состояния вещества и сильное напряжение силоксановых связей делают возможным переход молекулярной адсорбции воды в химическую реакцию регидроксилирования

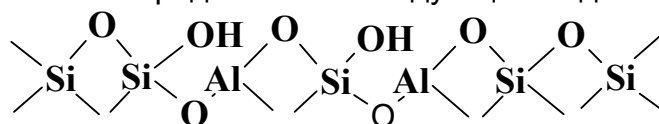


что проявляется в некотором увеличении интенсивности полосы свободных групп Si–OH в ИК-спектрах. Образующиеся при раскрытии напряженных силоксановых связей силанольные группы связаны взаимной водородной связью по водороду и по кислороду, что объясняется переориентацией поверхностных кремний-кислородных тетраэдров, происходящей при высокотемпературном спекании шлаков. Таким образом, на поверхности шлака существуют как свободные, так и связанные поверхностные силанольные группы. Неполное регидроксилирование сильно дегидроксилированных поверхностей шлака ПФНК при обработке водой в обычных условиях уменьшает эффективность данного вида активации шлака.

В образце № 2, обработанном раствором гидроксида натрия, наблюдается усиление деформационных колебаний молекул воды в области  $1629 \text{ см}^{-1}$  и появление пика в области  $1583 \text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к деформационным колебаниям иона гидроксида (табл. 1). В области  $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  изменений не фиксируется, хотя величина пика  $3430 \text{ см}^{-1}$  несколько больше, чем для ранее рассмотренных образцов.

Для образца № 3, выдержанного в растворе серной кислоты, характерно повышение интенсивности валентных колебаний связи Si–O–Si, в области деформационных колебаний молекул воды наблюдается три пика  $1698$ ,  $1635$  и  $1585 \text{ см}^{-1}$ . Появление дополнительного пика является следствием новой координации молекул воды с кристаллической решеткой диоксида. Величина пика  $3430 \text{ см}^{-1}$  наибольшая в сравнении с остальными образцами. Исходя из этого, можно сделать вывод, что обработка серной кислотой является наиболее эффективным методом активации шлака, приводящим к интенсивной гидратации шлака и осуществлению реакций химического модифицирования поверхности силикатов – регидроксилирования при сохранении высокой поверхностной концентрации силоксановых групп.

Металлургические шлаки на основе диоксида содержат примесь в виде оксида алюминия, образующую на поверхности шлаковых частиц электроноакцепторные центры, что вызывает усиление взаимодействия с электронодонорными молекулами. В данном случае структуру поверхности силикатного шлака можно представить в следующем виде:

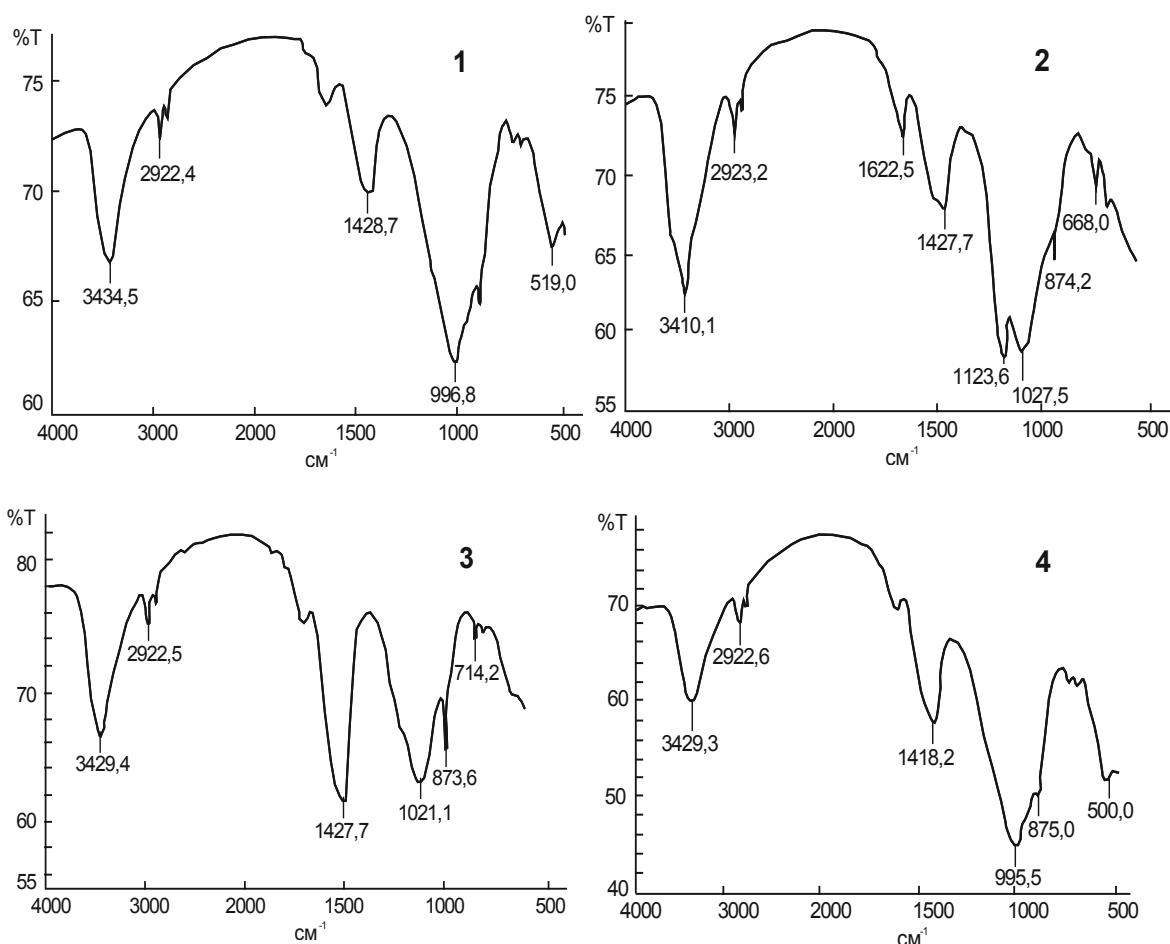


Электроноакцепторные свойства координационно-ненасыщенного алюминия по отношению к адсорбированным молекулам зависят от степени его участия в протонизации соседней гидроксильной группы. Кислотные свойства примесных центров алюминия существенно варьируют в зависимости от условий предварительной обработки шлака, то есть от степени дегидроксилирования его поверхности [9]. Примесные центры могут участвовать в хемосорбции и сильной специфической адсорбции за счет образования комплексов с переносом заряда с органическими молекулами.



Аналогичные процессы дегидроксилирования, регидроксилирования поверхности шлака и поведения примесных центров алюминия прогнозируются для шлака НЗФ производства сплава FeSi, так как его минералогическая природа близка шлаку ПФНК производства сплава FeNi.

**Поверхностные адсорбционные центры на поверхности шлака «АрселорМиттал Кривой Рог».** ИК-спектры шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» во многом подобны таковым для шлака ПФНК без предварительной обработки шлаков и при различных видах активации (рис. 2). Подобно шлаку ПФНК доменный шлак лучше гидратируется в растворах кислот, чему отвечает появление пика  $1622,5 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям групп OH адсорбированных молекул воды (табл. 1). Однако для ИК-спектров гранулированного доменного шлака имеются некоторые отличия по сравнению со спектрами диопсидового шлака. Повышенная поверхностная концентрация гидроксильных групп подтверждается появлением дополнительного пика  $875 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего деформационным колебаниям групп OH силанольных групп (табл. 1); увеличением интенсивности поглощения при  $3433 \text{ см}^{-1}$ . Больше величина пиков ИК-спектров, отвечающих валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si. Кроме того, зарегистрирован дополнительный пик ( $1428,7 \text{ см}^{-1}$ ), вызванный составными и обертовыми колебаниями связи Si–O (табл. 1).



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов шлака «АрселорМиттал Кривой Рог»: 1 – исходный шлак; 2 – активация серной кислотой 3 – активация гидроксидом натрия; 4 – обработка водой

Таким образом, поверхность гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» более гидратирована и гидроксильирована и одновременно характеризуется повышенной концентрацией силоксановых групп и групп Al–O–Si по сравнению с металлургическим шлаком на основе диоксида.

Химическая активация доменного шлака, проведенная различными реагентами, изменяет поверхностную концентрацию функциональных групп и вид ИК-спектров. После проведения кислотной активации (рис. 2, образец № 2) существенно увеличивается интенсивность валентных колебаний групп OH в силанольных группах, возмущенных по водороду и в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды ( $3410,1 \text{ см}^{-1}$ ), появляется четкий пик поглощения, соответствующий деформационным колебаниям групп OH адсорбированных молекул воды ( $1622,5 \text{ см}^{-1}$ ).

Величина пиков поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи Si–O–Si, достаточно велика, хотя снижается для поверхностей шлака, подвергнутых активации реагентами, в ряду:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$ . После кислотной активации несимметричный пик поглощения в области  $1000\text{-}1150 \text{ см}^{-1}$  расщепляется на два:  $1027,5$  и  $1123,6 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении поверхностных групп Al–O–Si. Зарегистрирована высокая интенсивность составных и обертоновых колебаний связи Si–O после щелочной активации (рис. 2, образец № 3), что можно объяснить связыванием ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , образующихся при диссоциации силанольных групп.

Таким образом, все виды активации поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» уменьшают концентрацию силоксановых связей. При оптимальной кислотной активации наблюдается повышенная гидратация и гидроксильирование поверхности. Кислотная активация поверхности вызывает повышение концентрации групп Al–O–Si.

**Заряд поверхности шлаковых частиц и величина электрокинетического потенциала.** Присутствие на поверхности шлаков силанольных групп, диссоциирующих с отщеплением  $\text{H}^+$ , должно определять отрицательный заряд поверхности шлаковых частиц. С целью уточнения заряда частиц и величины электрокинетического потенциала проведен макроэлектрофорез взвесей шлаков. Использованы гранулометрические фракции шлаков  $(1\text{-}6,3) \cdot 10^{-4}$  м. Предполагалось, что частицы имеют условно сферическую форму (сферы или цилиндра) с коэффициентом формы  $k=2\text{-}4$ . Электрокинетический потенциал рассчитывали по формуле

$$\xi = \frac{h \cdot L \cdot \eta}{U \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \tau}, \text{ В,}$$

где  $h$  – перемещение границы взвеси, м, определялось по передней границе, размеры частиц которой составляют  $10^{-4}$  м;  $L$  – расстояние между электродами  $0,205$  м;  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па · с;  $U$  – напряжение постоянного тока  $110$  В;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды  $81,94$ ;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $\tau$  – время перемещения границы взвеси, с.

Частицы взвесей изученных шлаков перемещались к положительному электроду, то есть имели отрицательный заряд. В таблице 2 представлены результаты расчета  $\xi$ -потенциала шлаковых частиц. Разброс значений

$\xi$ -потенциала 1,7-22,2 мВ соответствует средней величине  $\xi$ -потенциала для минеральных взвесей с условно сферическими частицами.

**Таблица 2.** Электрокинетические потенциалы шлаковых частиц

Шлак металлургического комбината	$\tau$ , с	$h$ , м	$\xi$ , мВ
ПФНК	173,8	$1,317 \cdot 10^{-3}$	22,2
НЗФ	255,7	$1,317 \cdot 10^{-3}$	15,09
АрселорМиттал	659,5	$2,633 \cdot 10^{-3}$	11,7

Ранее [12] нами показано, что величина СОЕ шлака ПФНК уменьшается в очень кислых и щелочных растворах по сравнению с областью  $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$ . Данное явление связано с диссоциацией поверхностных групп и варьированием величины заряда поверхности и  $\xi$ -потенциала шлаковых частиц. В кислой области подавляется диссоциация силанольных групп, что уменьшает величину поверхностного заряда. В щелочной области возможно превращение части силанольных групп в силоксановые за счет связывания иона водорода гидроксид-ионами.

**Выводы.** Доказано, что поверхностными адсорбционными центрами шлаковых частиц на основе алюмосиликатов кальция и магния являются гидроксильные и силанольные группы, диссоциация которых обуславливает отрицательный заряд поверхности частиц. Показана целесообразность кислотной активации шлаков, увеличивающей количество адсорбционных центров ОН и Si–ОН. Доказана большая степень гидратации, гидроксильирования и концентрирования силоксановых групп и групп Al–O–Si на поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» по сравнению с металлургическими шлаками на основе диопсида. Наличие примеси алюминия в шлаках придает поверхности силикатов хемосорбционные свойства по отношению к молекулам доноров электронов.

### Список использованной литературы

1. Ляшко И.И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами / И.И. Ляшко // Сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» / УркГНТЦ «Энергосталь». — Харьков: Райдер, 2005. — С. 188–193.
2. Амитан В.Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением / В.Н. Амитан, Н.Н. Потапова. — Менеджер. Вестник ДонГАУ. — 2002. — С. 115–120.
3. Касиков А.Г. Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков // Инженерная экология. — 2002. — № 4. — С. 52–60.
4. Повышение эффективности сорбционной активности ферроникелевых шлаков / Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. [и др.] // Вісник Харківського національного університету. Хімія. — 2010. — № 895. — Вип. 18 (41). — С. 256–259.
5. Изучение условий активации шлакового сорбента / Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н. // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. — 2009. — Вип. 2. — С. 400–406.
6. Повышение эффективности адсорбции - повышение экологической безопасности производственных процессов / Грайворонская И, Хоботова Э., Даценко В., Марченко И. [и др.] // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. — 2011. — Вип. 6, № 944. — С. 98–103.

7. Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / Даценко В.В., Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14. — С. 132–142.

8. Грайворонская И.В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава / И.В. Грайворонская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции, 7-11 июня 2010 г., г. Щелкино, АР Крым: Т. 2. / Укр ГНТЦ "Энергосталь". – Харьков: "НТМТ", 2010. — С. 507–515.

9. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. — М.: Высш. школа, 1986. — 360 с.

10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги / А.Н.Лазарев, А.П.Миргородский, И.С.Игнатьев. — Л., 1975. — 296 с.

11. Стороженко П.А. Синтез алюмоксанилоксанов и высококислотных алюмосиликатов на их основе / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 210–214.

12. Изучение сорбции красителей диопсидовым шлаком в зависимости от кислотности жидкой фазы / Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В. // КАЗАНТИП–ЭКО–2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции, 6-10 июня 2011 г., г. Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т. 2. / Укр ГНТЦ "Энергосталь". – Харьков: "НТМТ", 2011. — С. 333–338.

*Надійшла до редколегії 09.09.2012.*

#### **Е.Б. Хоботова, І.В. Грайворонська ПОВЕРХНЕВІ АДСОРБЦІЙНІ ЦЕНТРИ ШЛАКОВИХ СОРБЕНТІВ**

*Показана наявність гідроксильних і силанольних груп на поверхні шлакових часток. Рекомендована кислотна активація шлаків, що збільшує кількість адсорбційних центрів ОН та Si–ОН.*

**Ключові слова:** шлак, аморфна фаза, адсорбція, органічний фарбник

#### **E. Khobotova, I. Grayvoronskaya SUPERFICIAL ADSORPTION CENTERS OF SLAG SORBENTS**

*The mineralogical composition of metallurgical slag was studied. The possibility of using of slags with diopside as the main mineral constituent in the role of sorbents for water purification has been shown. The slag sorption activity is caused by high content of diopside in amorphous state. The possibility of slag sorption of organic substances was shown. To increase the degree of decreasing the surface, increasing the number of compounds in amorphous state and increase of adsorption capacity of slag, it is necessary to conduct its chemical activation. Optimum conditions for chemical slag activation were defined. It was shown that acid and alkaline slag activation can be used in different regimes of organic dyes sorption. The dependence of quantitative indices from acidity of organic dyes solutions was determined. A presence of hydroxylic and silanolic groups on the surface of slags particles have been shown. The acid activating of slags that increases the amount of adsorption centers OH and Si–OH have been recommended. The large degree of hydration, hydroxylating and concentration of siloxan groups and groups of Al–O–Si on the surface granular slag of «ArselorMittal» as compared to metallurgical slags on the basis of diopside has been shown. The presence of admixture of aluminum in slags gives the surfaces of silicates properties of chemical sorption in relation to the molecules of electron donors.*

**Key words:** slag, amorphous phase, adsorption, organic dyes.

**Хоботова Элина Борисовна** – д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета; г.Харьков, Украина, E-mail: [chemistry@khadi.kharkov.ua](mailto:chemistry@khadi.kharkov.ua)

**Грайворонская Инна Валериевна** – аспирант кафедры химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета; г.Харьков, Украина.

УДК 662.741

**С.В.Горбатко**, канд.техн.наук (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», Донецьк, Україна)

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ВОГNETРИВКОЇ КЛАДКИ ТЕПЛОВИХ АГРЕГАТИВ

*Продовження терміну служби кладки коксових печей у зв'язку із зростанням цін на вогнетриви є актуальним питанням. Новий метод дозволяє відновити кладку в робочій зоні печі. Одним з видів ремонтів є метод відновлення кладки по технології СВВ (високотемпературної взаємодії, що саморосповсюджується), цей метод є відносно новим.*

*Можливість застосування даного методу і сумішей для ремонту вогнетривкої кладки дозволяють вирішити цілий ряд питань у продовженні терміну служби робочої зони камер коксування.*

**Ключові слова:** камери коксування, кладка, динасовий вогнетрив, руйнування, відновлення.

Тривала експлуатація коксових батарей породжує проблему стійкості кладки камер коксування, тому збереження кладки, максимально можливе подовження терміну її служби - вельми актуальне завдання, від успішного вирішення якої залежать найважливіші техніко-економічні показники роботи галузі [1 - 5].

Останні десятиліття у вітчизняній коксохімії та в країнах з розвинутою коксохімічною промисловістю ведуться роботи по вдосконаленню методів і технологій профілактичного ремонту кладки камер коксування, особливо гарячих ремонтів - з метою збільшення стійкості наносимого ремонтного шару, зниження трудових, матеріальних витрат, а також витрат часу на проведення ремонтів.

В активі коксохіміків є значний арсенал методів гарячого ремонту кладки коксових печей і пристроїв для його здійснення. До гарячих ремонтів відносять ремонт, які проводять без виведення печей з експлуатації та відключення від системи обігріву.

Традиційні способи гарячого ремонту - мокре і напівсухе торкретування. Мокре торкретування довгий час було єдиним промисловим способом профілактичного ремонту кладки камер коксування через дешевизну, простоту здійснення, невибагливість обладнання. Однак, недостатня стійкість ремонтного шару, термічні удари, що відбуваються при нанесенні мокрої керамічної суміші на розпечену поверхню кладки, змусили шукати більш досконалі способи здійснення профілактичних ремонтів.



**Рис. 1.** Відновлення кладки камери коксування методом керамічної наплавки

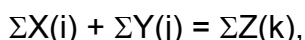
Метод керамічної наплавки теж відноситься до гарячих методів и полягає в тому, що сухий вогнетривкий мертель в суміші з металевих порошком подається струменем кисню на розпечену поверхню кладки [6-12]. Відбувається екзотермічна реакція окислення металеві складової торкрет - маси в кисню. Під дією тепла, що виділяється, вогнетривка частина торкрет - маси розплавляється и разом з продуктами реакції окислення металів заповнює дефекти кладки (рис. 1).

Одним із сучасних видів ремонтів є

метод відновлення кладки по технології СВВ (саморозповсюджуємої високотемпературної взаємодії).

Цей метод вперше був застосований для синтезу тугоплавких неорганічних сполук. Останнім часом коло продуктів СВВ настільки розширився, що їх кількість зараз не піддається точному підрахунку [2, 12]. Цей метод являє собою процес горіння будь хімічної природи, що приводить до утворення цінних у практичному відношенні твердих матеріалів. Серед, здатна реагувати в режимі СВВ, може бути самою різною: твердої, рідкої, газоподібної, змішаної. Важливо лише, щоб остиглий продукт горіння являв собою тверду речовину з корисними експлуатаційними властивостями [1-5].

У самому загальному вигляді схему процесу СВВ представляють в наступному вигляді:



де X (i) - метал у твердому стані (Al, Ti, Zr та ін), Y (j) - неметал в твердому, рідкому або газоподібному стані (C, B, Si, O<sub>2</sub>), Z (k) - продукти синтезу (карбіди, силіциди, оксиди, інтерметаліди).

Своєрідність цих процесів і їх важливі відмітні характеристики в найбільш стислій формі зводять до наступного:

- в якості реагентів, здатних до екзотермічного взаємодії, зазвичай виступають метали (Ti, Ta, Zr, Al та ін.) як пального, і неметали (B, C, Si і ін.) в якості окислювачів;

- в залежності від величини теплових ефектів реакції взаємодії від 600 - 900 кДж/кг для систем з низьким тепловмістом, до значень 2900 - 4250 кДж/кг для систем з високою енергетикою. Температура процесу може змінюватися в дуже широкому діапазоні: від 1100-1400 °K до 3000-3650 °K;

- ініціювання хвилі гетерогенного горіння здійснюється попередніми нагрівом вогнетривкої підкладки (подові плити з динасу) на яку буде наноситься суміш матеріалів до температури 600-900 °C;

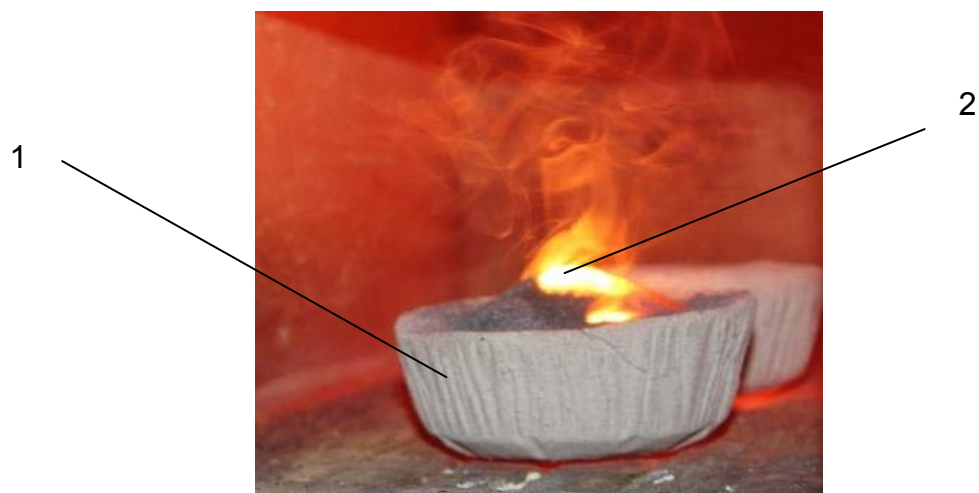
- процес після ініціювання не носить хаотичний характер пожежного типу, має хвильову природу спрямованого характеру, здійснюється в тонкому шарі суміші вхідних реагентів і розповсюджується в суміші по всьому зразку завдяки теплопередачі від гарячих продуктів до холодних верствам речовини. Малий час синтезу (до 1,0 сек.) та високі швидкості нагрівання в хвилі (до 10 град/сек.) вказують на екстремальний тип хімічних процесів. Конфігурація хвилі в одній і тій же системі залежить від параметрів горіння, найважливішим з яких є співвідношення реагуючих компонентів.

Були проведені дослідження декількох складів сумішей для відновлення кладки коксових батарей.

Досліджувана суміш готується простим механічним змішуванням сухих дрібнодисперсних порошоків у певній пропорції, при цьому відсутні складні фізико-хімічних перетворення.

Потім отримана суміш висипається в ємність з кераміки, яка попередньо нагріта до температури 800 – 850°C, проходить ініціація процесів. За рахунок виділення тепла хімічних екзотермічних реакцій відбувається розплавлення вогнетривких компонентів суміші. При охолодженні розплаву, утворюється монолітна структура. На рисунку 2 представлена фотографія на якій видно фронт горіння суміші після ініціювання від стінок нагрітої керамічної ємності.

Було досліджено вплив кількості паливної складової сумішей на поруватість та водопоглинення, також було досліджено уявна щільність отриманих матеріалів. Результати представлені в табл. 1.



**Рис. 2.** Отримання вогнетривкого матеріалу методом високотемпературної взаємодії, що само розповсюджується: 1 – керамічна ємність; 2 – фронт горіння

**Таблиця 1.** Залежність поруватості, водопоглинення та уявної щільності матеріалу від складу суміші

Si+Al, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	ρ, г/см <sup>3</sup>	Водопоглинення, %	Поруватість, %
13,0	3,5	1,98	7,0	14,1
13,5	3,5	1,99	6,3	13,8
14,0	3,5	1,98	5,8	13,5
14,5	3,5	2,0	5,4	12,0
15,0	3,5	2,0	5,5	12,2
15,5	3,5	2,03	5,2	11,0
16,0	3,5	2,03	5,0	12,0

З результатів таблиці можна сказати, що отриманий матеріал при збільшенні вмісту паливних складових стає менш поруватим і наближається за властивостями до динасових вогнетривів.

Також були проведення дослідження залежності теплопровідності матеріалу від наповнювача. Теплопровідність визначали за ГОСТ 12170-85.

В якості наповнювача суміші використовувався кварцовий пісок складу: SiO<sub>2</sub> – 98,50%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,07%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,30%. Зерновий склад був наступний: + 0,4 – 0,02%; + 0,315 – 7,56%; + 0,2 – 82,02%; + 0,16 – 8,70%; + 0,1 – 0,28%.

В результаті проведення експерименту були отримані данні які приведенні у таблиці 2.

**Таблиця 2.** Теплопровідність отриманого матеріалу

Найменування і одиниця виміру	Значення показників в серії вимірювань		
	1	2	3
Температура на гарячій стороні зразка, °C	800±2	1000±2	1200±2
Температура на холодній стороні зразка, °C	235±2	298±2	379±2
Середня температура зразка	518±2	649±2	790±2
Теплопровідність, при середній температурі зразка Вт (м·град)	1,33±0,03	1,42±0,03	1,50±0,03



Теплопровідність отриманого матеріалу задовольняє вимогам для кладки камер коксування. Тому отриманий матеріал можливо рекомендувати для використання для відновлювальних ремонтів кладки камер коксування.

Також до відзначеним вище фізико-хімічними особливостям процесів отримання вогнетривких виробів необхідно додати ряд важливих експлуатаційних характеристик матеріалів, що притаманних технології СВВ.

На відміну від традиційних процесів спікання тугоплавких матеріалів у печах різної конструкції процеси СВВ відбуваються за малий час, вимагають істотно менших витрат енергії, відрізняються високими матеріалоозаощадливими особливостями, і високими екологічними характеристиками. Це виходить з факту повного протікання реакцій, починаючи від вхідних компонентів і до кінцевих продуктів синтезу в конденсованій фазі без виділення шкідливих, газоподібних продуктів реакції.

### Список використаної літератури

1. Кашеев И.Д., Ладыгичев М.Г., Гусовский В.Л. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / Под ред. И.Д. Кещеева. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 400 с.
2. Мержанов А.Г. Физическая химия. Современные проблемы. — М.: Химия, 1987. – 44 с.
3. Сухоруков В. И., Швецов В.И., Чемарда Н.А. Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых батарей. – Екатеринбург.: ВУХИН, 2004. – 483 с.
4. Бронштейн А.П. Новая технология горячих ремонтов кладки печных камер коксовых батарей. Направления развития и внедрения. //Кокс и химия. 1988. № 8. С.18-20.
5. Парфенюк А.С., Вертельник С.П., Котова Е.Д. и др. Причины и закономерности возникновения дефектов блочной кладки коксовых батарей. // Кокс и химия. 1993. № 4. С.19-22.
6. Горбатко С.В. Керамическая наплавка как эффективное средство продления срока службы камер коксования Тез. допов. Міжнародної науково – технічної конференції молодих спеціалістів «Азовсталь – 2006». – Маріуполь: Азовсталь. – 2006. С. 24.
7. Макаров Г.Н. Горячий ремонт кладки коксовых батарей с помощью термитной торкрет-массы. //Кокс и химия.. 1988. № 5. С.13.
8. Патрушев А.Н., Неволшин В.М. Горячие ремонты коксовых печей керамической наплавкой и смесями СВС. // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 16 – 19.
9. Баланов В.Г., Круподер Л.В., Кауфман С.И., Квасов А.В., Волокита Г.И. Метод керамической наплавки для ремонта печных камер коксовых батарей // Кокс и химия.- 1999.-№ 5.-С.16-17.
10. Лобов А. А. Огнеупоры современных коксовых батарей / А. А. Лобов, В. И. Фоменко // Кокс и химия. – 1987. – № 4. – С. 14–21.
11. Мироненко Л.И. Оптимальные методы ремонта печных камер коксовых батарей. //Кокс и химия. 1989. № 6. С.12-15.
12. Левашов Е.А., Рогачев А.С. Юхвид В.И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М.: БИНОМ, 1999. - 176 с.

*Надійшла до редколегії 15.01.2013.*

### **С.В.Горбатко МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВКОЇ КЛАДКИ ТЕПЛОВИХ АГРЕГАТІВ**

*Продление срока службы кладки коксовых печей в связи с ростом цен на огнеупоры является актуальным вопросом. Новый метод позволяет восстановить кладку в рабочей зоне печи. Одним из видов ремонтов является метод восстановления кладки по технологии СВВ (самораспространяющегося высокотемпературного взаимодействия), этот метод является относительно новым.*

*Возможность применения данного метода и смесей для ремонта огнеупорной кладки позволяющие решить целый ряд вопросов в продлении срока службы рабочей зоны камер коксования.*

**Ключевые слова:** камера коксования, кладка, динасовый огнеупор, разрушение, восстановление.



**S.V.Gorbatko MATERIALS FOR RESTORATION REFRACTORY MASONRY THERMAL AGGREGATES**

*The problem about resistance of the brickwork for coke-oven batteries arises during their exploitation. Hence, maximal enlargement of its operation life is of present interest. Successful solution of this problem defines the main technical and economic parameters of the whole heat unit.*

*One of the ways of repairs is the method of the brickwork revitalizing according the technology of self-propagating high-temperature interaction (SHI).*

*For the first time this method was applied for the synthesis of infusible inorganic compounds. SHI method is the combustion action of any chemical nature, which leads to the formation of the valuable solid materials for practical use. The environment, which is capable of reacting in the SHI regime, can be different: solid, gaseous, mixed. The only importance is that the chilled product of combustion should be in solid state with valuable service property.*

*The remarkable characteristics for such processes are the next: combustible components are metals and oxidizing agents are nonmetals. The temperature of the process can vary in very wide range from 1100-1400°K to 3000-3650°K. After initiation the process does not have chaotic fire type, but has directed wave nature.*

*The possibility of application of mentioned method and mixtures is urgent for repairs of blast-furnace brickwork. They will allow solving quite a number of problems connected to enlargement of the operation life for working area of coking chamber.*

**Key words:** *coking chamber, brickwork, siliceous refractory material, destruction, revitalizing.*

**Горбатко Сергей Витальевич** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: sergio\_sv8@bigmir.net

UDC 628.33, 662.74

**I.G. Krutko**, Cand. Sci.(Tech.), Senior Researcher, **Yu.V.Pulnikova** (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University»)

**INTENSIFICATION OF GRAVITATIONAL METHOD OF AMMONIAC WATERS PURIFICATION FROM COAL TAR IMPURITIES**

*Ammoniac waters of coke-chemical production, including ammonia-tar liquor and condensate of primary gas coolers (PGC), are made up more than 50% of total effluent of catching chemical products department. Ammoniac waters contain impurities of aromatic tars and oils (coal tar substances) in the number of 300-2200 mg/l. The presence of tars and oils in ammoniac waters complicates their further processing, reduces the effectiveness of technological processes, contaminates equipment with tar deposits.*

*The gravitational method can not provide effective purification of ammoniac waters from fine disperse tar particles which radius is smaller than 20 microns. Therefore, for enlargement of tar phase particles the coalescence was suggested.*

*In earlier works it was proved that mineral fiber material of diabase group (MFD) leads to increased sizes of disperse particles of coal tars and oils, and redistribution of the fraction in the direction of larger particles. The effect of coalescence is 75-78% depending on the temperature, flow rate, packing density of mineral fiber material.*

*It is shown that preliminary processing of ammoniac water by passing it through a coalescing filter intensifies the gravitational settling of coal tar impurities in the settling tanks.*

*Based on theoretical and experimental studies it is suggested to include a coalescing filter on coke-chemical plants technological scheme of ammoniac water purification from coal tar impurities. In the present technological scheme the process of coalescence is auxiliary. However, due to a coalescing filter high efficiency of ammoniac water purification can be provided. Coalescence method can be attributed as a regenerative method, as during the processes tar water emulsion is separated into two phases, one of which is tar. Recycling of tar can be an additional economic achievement in implementation of this method.*

**Keywords:** *ammoniac water; coal tar water emulsions; mineral fiber material; coalescing filter; gravitational settling; technological scheme; purification.*

Ammoniac waters of coke-chemical production, including ammonia-tar liquor and condensate of primary gas coolers (PGC), are made up more than 50% of total effluent of catching chemical products department. These waters are formed from the moisture of coal mixture and the so-called pyrogenetic moisture. Ammoniac waters contain impurities of aromatic tars and oils (coal tar substances) in the number of 300-2200 mg/l. These waters are low concentrated polydisperse emulsions (coal tar water emulsions) of direct O/W type (amount of tars and oils 0.01 - 0.2%) with high dispersity of tar phase [1-4].

The presence of tars and oils in ammoniac waters complicates their further processing, reduces the effectiveness of technological processes, contaminates equipment with tar deposits. Tars and oils from ammoniac water then flow to biochemical plant and have a negative influence on process of their purification by means of microorganisms.

By dispersion degree the emulsions are divided into fine-dispersed with droplet size of 0,2 - 20 microns, the average dispersed - 20 to 50 microns and coarsely dispersed - more than 50 microns.

The gravitational method of ammoniac waters purification from coarse particles is widespread in the coke-chemical plants due to its simplicity. The main point of this method lies in sedimentation of particles of impurities by gravity. The sedimentation rate of disperse phase particles is dependent on the particle size, the density difference between the disperse phase and the disperse medium, and the viscosity of aqueous phase.

To separate the tar substances from ammoniac water vertical settling tanks of continuous sedimentation are used. Vertical settling tanks are cylindrical in shape (height 5- 8 m and diameter 5-6 m). Movement of brightening water in the tanks is in the vertical direction - from the bottom upwards. Suspended particles are deposited in the upstream. The calculated speed of the upstream usually is 0.2 - 0.5 mm / sec. The height of sedimentation zone is typically 4-5 m. Conditional stay of ammoniac water in the sedimentation zone varies from 2 to 5 hours. Technological scheme of ammoniac water purification includes three vertical settling tanks, 265 m<sup>3</sup> each at a water flow rate 20 to 30 m<sup>3</sup> / h.

The efficiency of vertical tanks is largely determined by coarseness of the deposited particles. Their sedimentation rate depends mainly on the size of particles, as the difference between densities of aqueous and tar phases is small and amounts 141-160 kg/m<sup>3</sup>. Table 1 shows the calculated data of sedimentation rate of tar phase particles of different diameter in ammoniac water while motionless.

**Table 1.** Sedimentation rate of spherical tar particles in ammoniac water

Radius of particles, micron	Sedimentation rate, mm/sec	Time for sedimentation on 10 cm, min
10	0,05	33
20	0,2	8,2
30	0,45	3,7
40	0,8	2,1
50	1,3	1,3
100	5,0	0,33

As the particles of tars and oils accumulate in upward current while mainstream moves at a rate of 0.2 - 0.5 mm/sec, it is obvious that this sedimentation

is possible only when the rate of disperse particles is greater than the mainstream rate of ammoniac water.

The presented data in Table 1 show that in vertical settling tanks ammoniac water can be purified of tar particles with radius larger than 30 microns.

Investigation of fractional composition of ammoniac water tar phase (condensate of PGC) before and after the settling tanks in one of coke-chemical plants (Table 2) showed that in settling tanks are deposited mainly particles with a radius of more than 20 microns.

It is necessary to note that the content of fraction 0-20 microns in the condensate of PGC before purification is larger than in ammoniac water after purification. This can be explained by the fact that sedimentation of polydisperse tar particles accompanied by their agglomeration and the gradual enlargement. The main reason for agglomeration is the gravitational or kinetic coagulation - the collision and coalescence of particles by different rate of sedimentation of particles of different size. Thus, some of the particles with a radius of less than 20 micron is enlarged to a size of more than 20 micron and separated from the aqueous phase. However, in purified ammoniac water the content of tar particle with radius of less than 20 micron is 70 - 81%.

**Table 2.** Fractional composition of ammoniac water tar phase before and after settling tanks

Fraction, micron	Condensate of PGC, sample 1			Condensate of PGC, sample 2		
	Before settling tanks, mg/l	After settling tanks		Before settling tanks, mg/l	After settling tanks	
		mg/l	%		mg/l	%
0-20	148	122	81	132	101	70
>20	1094	28	19	1895	33	30
Total	1242	150	100	2027	134	100

Based on written above it can be concluded that the residual tar particles content in ammoniac water after gravitational purification is determined by concentration of particles less than 20 microns.

Ammoniac waters of coal high temperature pyrolysis, which are coal tar water emulsions, have high dispersion and aggregative stability. Containing of tar particles with a radius of less than 20 microns is 130 - 600 mg/l [1-3].

As shown above, the gravitational method cannot provide effective purification of ammoniac waters from fine disperse tar particle which radius is smaller than 20 microns. Therefore, for enlargement of tar phase particles the coalescence was suggested [3-4].

Coalescence is aggregation of emulsion disperse particles with complete elimination of initially separating surface. This changes the phase-disperse state and leads to enlargement of tars and oils droplets in base emulsion. The system becomes kinetically unstable and quickly segregates.

To change the phase-disperse state of tar water emulsions the coalescence of particles of tars and oils by ammoniac water filtration through a layer of mineral fiber was studied [3-4]. The purpose of infiltrating charging in coalescing filter - enlargement of small emulsified tar droplets, unlike commonplace filters act as holding environment.

The coalescence of coal tars and oils on mineral fiber proceeds as follows. Particles of tars and oils contact with fiber surface and by adhesive interaction form a film on it. Holding the particles depends on particles size, their velocity, and on

stability of tar water emulsion. Gradually, the film thickness increases, the narrow channels between the fibers are filled with tar substances that bind a load into the single hydraulic system. A major influence on thickness of the resulting film has tar substances viscosity and velocity of liquor in the space between fibers. During filtration on this stage the so-called filter charging is completed. When filtering from the top downward the film flow of tar substances comes off the fiber of coalescing material in the form of drops, which are carried by water flow.

Thus, the efficiency of coalescing filter is determined by the overall effect of the molecular-surface and hydrodynamic forces, which depend on the physical and chemical properties of tar water emulsion and mineral fiber, and a liquid flow rate.

In [3-4] shown that the mineral fiber material of diabase group (MFD) provides enlargement of disperse particles of coal tars and oils, and redistribution of the fraction in the direction of larger particles. The effect of coalescence is 75-78% depending on the temperature, flow rate, packing density of mineral fiber material.

In the pilot plant, consisting of coalescing filter and settling tank, a series of experiments concerning coalescence effect of tar particles on the efficiency of gravitational lightening of ammoniac water while motionless. Figure 1 shows the kinetic curves of tars and oils sedimentation while motionless for condensate of PGC before and after filtration through a layer of mineral fiber material of diabase group.

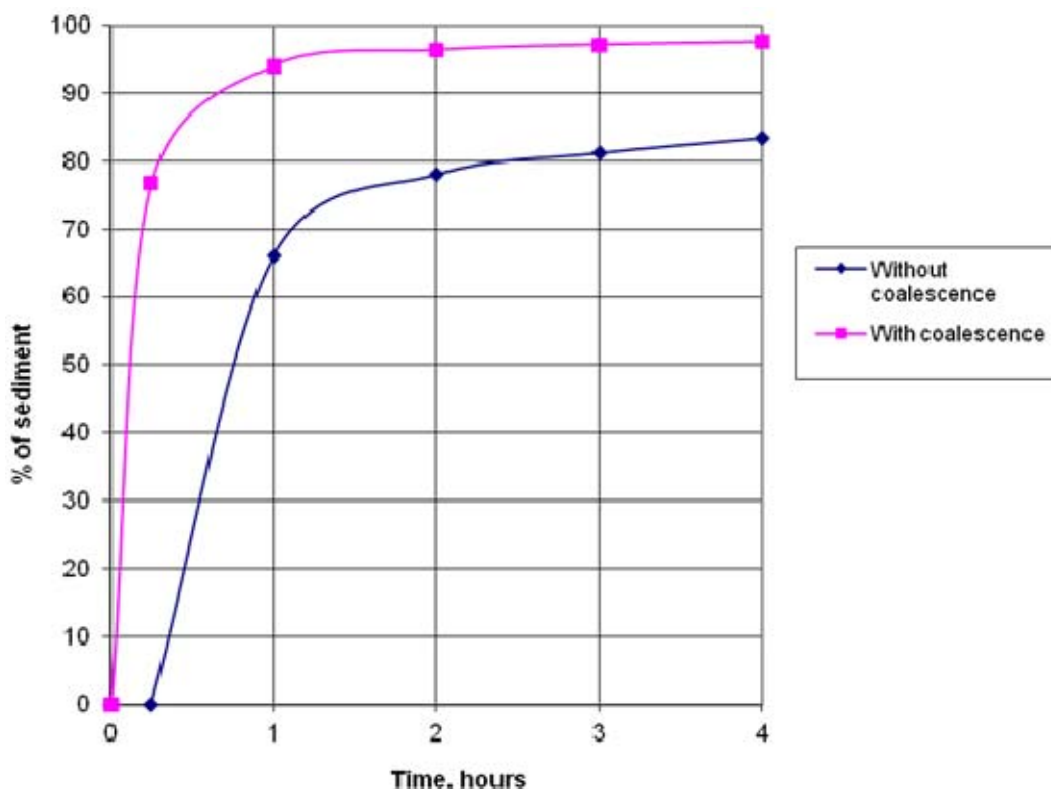
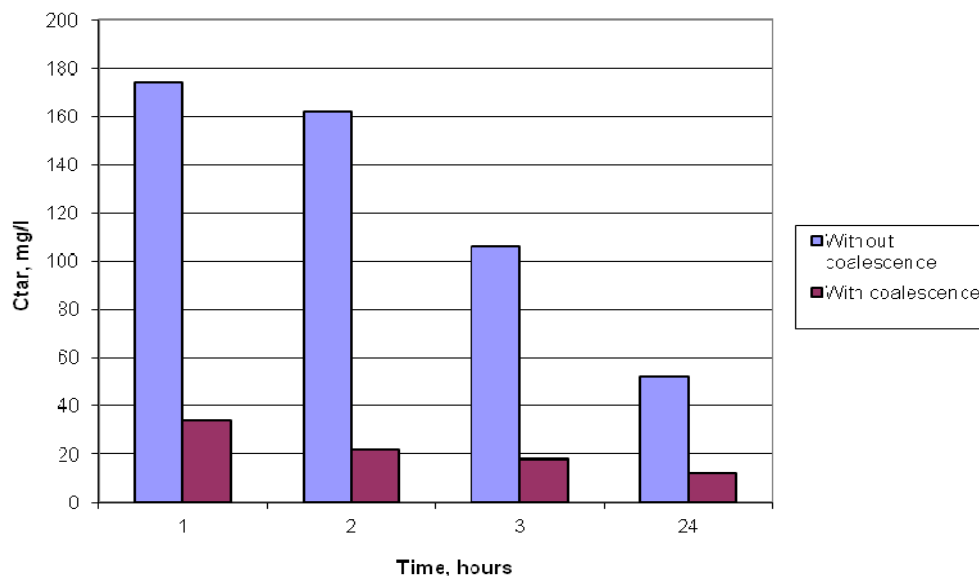


Fig. 1. Kinetic curves of tar particles sedimentation in ammoniac water while motionless

Kinetic curves of sedimentation clearly demonstrate the advantage of preliminary stage of water treatment - the coalescence, after which the efficiency of water purification increases by 18-25%, and is 95-98% depending on the time of settling. This effect is observed as a result of enlargement of tar particles on coalescing material (the coalescence effect is 76.7%, the content of particles with radius > 30 microns - 70%) and to increase of their sedimentation rate.

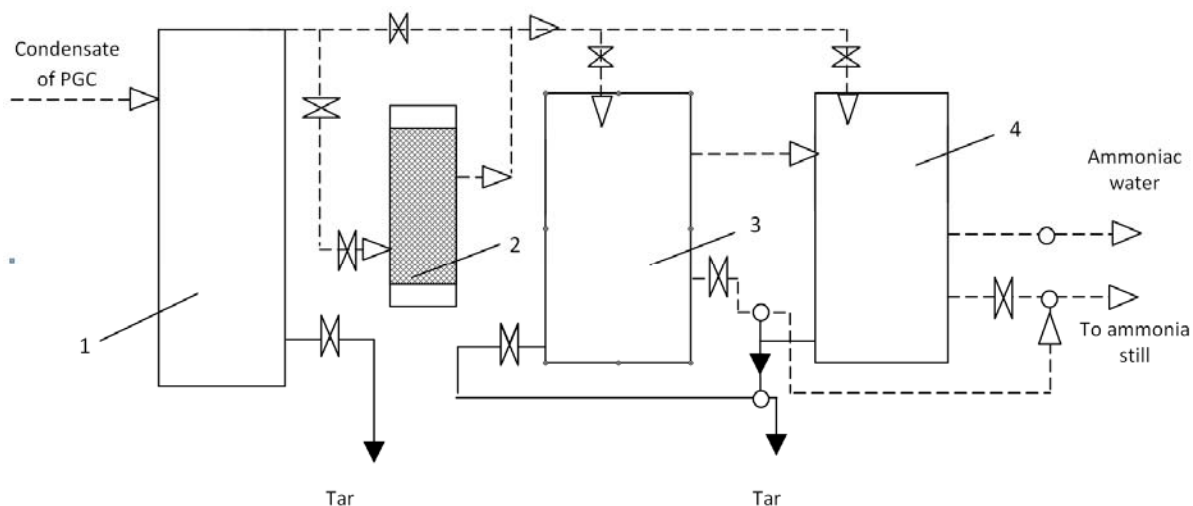
In the diagram (Fig. 2) it is shown that the concentration of impurities of tar substances in purified water, passed through the stage of coalescence is much less than while settlement the base ammoniac water. During ammoniac water settlement (after coalescence) for 1, 2, 3 hours tar particles concentration in the clarified water is 5-7 times lower than in water without pre-treatment, and is respectively 34, 22 and 18 mg / l.



**Fig. 2.** The residual tar particles content in purified ammoniac water after settlement

Pre-treatment of ammoniac water by passing it through a coalescing filter intensifies the gravitational settling of impurities in the settling tanks.

Based on theoretical and experimental studies it is suggested to include a coalescing filter into existing on coke-chemical plants technological scheme of ammoniac water purification from coal tar impurities (Fig. 3).



**Fig. 3.** Technological scheme of ammoniac water purification

The scheme includes three vertical settling tanks 1,3,4 and coalescing filter 2. In the first settling tank the separation of coarse emulsion particles and impurities takes place. Removal of solids before coalescing filter is necessary to prevent its clogging. After separation of solids ammoniac water flows by gravity to a coalescing filter 2, which is filled with mineral fiber material. Fluid movement is from the bottom upwards. Upstream allows to prevent undesirable compaction of load and increasing the hydraulic pressure of filter.

At steady state operation of coalescing filter 2 on the fiber surface, a layer of the disperse phase is formed, and subsequent coalescence of tars and oils droplets flows in the interaction with this layer. Aggregative tar particles are removed from the filter with water flow and are separated in settling tanks 3 and 4. Purified from tar particles ammoniac water comes to processing in an ammonia still.

In the presented technological scheme the process of coalescence is subsidiary. However, due to a coalescing filter high efficiency of ammoniac water purification can be provided. Coalescence method can be attributed to the regenerative method, as during the processes tar water emulsion is separated into two phases, one of which is tar. Recycling of tar can be an additional economic boost for implementation of this method.

Coalescence method is one of the most promising methods for ammoniac water purification from impurities of aromatic tars and oils. In combination with settling tanks the coalescing filter with mineral fiber MFD intensifies the ammoniac water purification by gravitational method.

### References

1. Крутько І.Г.. Дисперсний склад смолистих речовин аміачних вод процесу коксування вугілля/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — № 13(152). — С. 99–105.
2. Крутько І.Г. Компонентний склад смолистої дисперсної фази водних кам'яновугільних емульсій/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — № 14(162). — С. 103–107.
3. Крутько І.Г. Мінеральний волокнистий матеріал як коалесцюючий елемент водних кам'яновугільних емульсій / І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова// Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — № 17(187). — С. 123–126.
4. Крутько І.Г. Коалесценція водних кам'яновугільних емульсій на мінеральних волокнистих матеріалах/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — № 19(199). — С. 138–142.

*Надійшла до редколегії 05.02.2013.*

#### **И.Г. Крутько, Ю.В. Пульникова ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ГРАВИТАЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ АММИАЧНЫХ ВОД ОТ СМОЛИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ**

*Показано, что предварительная подготовка аммиачной воды путем пропускания ее через коалесцирующий фильтр интенсифицирует процесс гравитационного осаждения примесей смолистых веществ в отстойниках.*

*На основании теоретических и экспериментальных исследований предложено включить в существующую на коксохимических заводах технологическую схему очистки аммиачной воды от смолистых веществ коалесцирующий фильтр.*

**Ключевые слова:** *каменноугольные водосмоляные эмульсии, аммиачные воды, минеральный волокнистый материал, коалесцирующий фильтр, гравитационное осаждение, технологическая схема, очистка*

#### **І.Г. Крутько, Ю.В. Пульникова ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ГРАВІТАЦІЙНОГО МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ АМІАЧНИХ ВОД ВІД СМОЛИСТИХ ДОМІШОК**

*Показано, що передчасна підготовка аміачної води шляхом пропускання її через коалесцюючий фільтр інтенсифікує процес гравітаційного осідання домішок смолистих речовин у відстійниках.*

*На основі теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано включити в існуючу на коксохімічних заводах технологічну схему очищення аміачної води від смолистих речовин коалесцюючий фільтр.*

**Ключові слова:** *кам'яновугільні водосмоляні емульсії, аміачні води, мінеральний волокнистий матеріал, коалесцюючий фільтр, гравітаційне осідання, технологічна схема, очищення.*

**Крутько Ирина Григорьевна** – канд.техн.наук, ст.науч.сотр., доцент кафедры «Химическая технология топлива» ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [techlab@ukr.net](mailto:techlab@ukr.net).

**Пульникова Юлия Викторовна** – ассистент кафедры «Химическая технология топлива» ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [yulya\\_karpovich@mail.ru](mailto:yulya_karpovich@mail.ru).

УДК 669.712

**А.А.Клименко** (ООО «Промцемент»), **В.В.Шаповалов**, д-р хим.наук, проф., **Т.В.Колесник**, **Т.В.Шаповалова**, **А.А. Осовская** (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

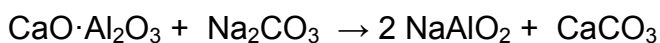
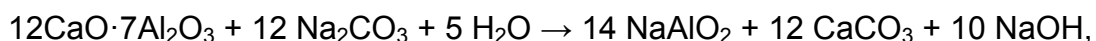
### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ

*Предложена принципиально новая схема процесса карбонизации алюминатных растворов, включающая образование в качестве первичного продукта алюмокарбоната натрия и последующее его превращение в гидроксид алюминия в реакции с алюминатом натрия. Составлена математическая модель процесса, объясняющая причины загрязнения гидроксидом алюминия соединениями натрия.*

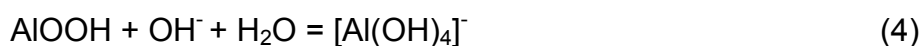
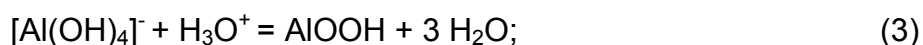
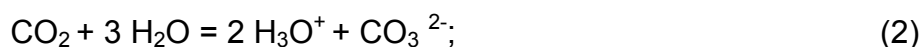
**Ключевые слова:** алюминат натрия, гидроалюмокарбонат, карбонизация, математическая модель

Карбонизация — один из методов, применяемых в практике производства глинозема для разложения алюминатных растворов с целью выделения кристаллической гидроокиси алюминия [1].

При получении глинозема способом спекания с известняком в спеках образуются соединения  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Выщелачивание спеков содовым раствором приводит к разложению алюмокальциевых спеков с переходом глинозема в жидкую фазу в виде алюмината натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ) в соответствии с уравнениями [1, 2]:



Для выделения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  целесообразно применение карбонизации, так как, наряду с гидроокисью алюминия, получается раствор соды, который используется как оборотный раствор. С химической точки зрения процесс карбонизации протекает в несколько стадий [3]. Диоксид углерода сначала расходуется на преодоление буферной емкости с последующим формированием рентгеноаморфной фазы, которая растворяется в избытке каустической щелочи:



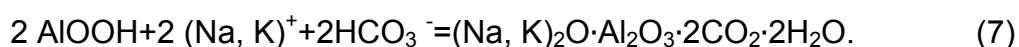
В условиях сопоставимых скоростей образования новых частиц и кристаллизации в твердую фазу выделяется тригидроксид алюминия:



При дальнейшей карбонизации углекислота расходуется на образование в растворе бикарбонатных ионов:



При величинах pH жидкой фазы ниже 10 ед. и увеличения содержания в ней ионов  $\text{HCO}_3^-$  происходит образование алюмокарбонатов щелочных металлов:



На карбонизацию алюминатного раствора, т.е. на течение самого процесса и главным образом — на качество получаемого гидрата окиси алюминия, существенное влияние оказывают следующие факторы: 1) температурные условия; 2) перемешивание; 3) продолжительность (скорость карбонизации); 4) степень (глубина) разложения раствора. В промышленных условиях эти факторы должны сочетаться таким образом, чтобы получаемый гидрат окиси алюминия содержал возможно меньше примесей кремнезема и щелочи, а крупность кристаллов его была такой, чтобы гидратная пульпа хорошо фильтровалась. Если на загрязнение гидроокиси алюминия кремнеземом наиболее существенное влияние оказывает чистота исходного алюминатного раствора, то на загрязнение гидрата щелочью влияет совокупность многих факторов, поэтому природа (происхождение) щелочи в гидроокиси алюминия не столь проста. Примесь щелочи содержится в гидроокиси алюминия, во-первых, в виде так называемой отмываемой щелочи, которая может быть полностью удалена из гидрата кипячением с водой и представляет собой щелочь, адсорбированную гидроокисью из маточного раствора; во-вторых, в виде связанной щелочи (гидроалюмосиликат натрия) и, в-третьих, в виде так называемой межкристалльной щелочи, которая заключена между гранями отдельных кристаллов гидроокиси в агрегатах. Межкристалльная щелочь может быть удалена только при нагревании гидроокиси алюминия до высокой температуры. Примесь щелочи в гидроокиси алюминия, помимо ухудшения качества получаемого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , увеличивает безвозвратные потери.

В основу приведенных в литературе схем процесса карбонизации (аналогичных схеме 1-7) положен факт, что алюмокарбонаты щелочных металлов получают в конце процесса карбонизации и рассматриваются как примесные продукты.

Однако наиболее полное и систематическое исследование влияния разных факторов на процесс карбонизации алюминатных растворов приведенное в [4] (табл. 1-3) показывает, что в большей или меньшей степени получаемый гидроксид алюминия всегда содержит гидроалюмокарбонат натрия.



**Таблица 1.** Влияние температуры карбонизации натриевых алюминатных растворов на образование гидроалюмокарбоната натрия. В исходных растворах (г/л):  $Al_2O_3 = 9.4$ ,  $Na_2O_{\text{к}} = 10.6$ ,  $Na_2O_{\text{у}} = 85.6$ . Концентрация  $CO_2 = 100\%$  [4]

Температура карбонизации, °С	Содержание $Al_2O_3$ (%) в выделяющихся осадках в виде	
	гидроксида алюминия	гидроалюмокарбоната натрия
20	72	28
40	41	59
60	19	81
80	3	97
90	0	100

**Таблица 2.** Влияние продолжительности карбонизации натриевых алюминатных растворов без механического перемешивания на содержание примеси щелочи в гидроксиде алюминия. В исходных растворах (г/л):  $Al_2O_3 = 95-105$ ,  $Na_2O_{\text{о}} = 135-160$ ,  $Na_2O_{\text{к}} = 95-105$ . Температура карбонизации – 80-85 °С. Концентрация  $CO_2$  в газовой смеси - 20% [4]

Продолжительность карбонизации	Содержание $Na_2O$ в гидроксиде алюминия, %
9 час.10 мин.	9.10
12 час.45 мин.	7.67
15 час.30 мин.	4.50

**Таблица 3.** Влияние скорости пропускания углекислого газа на образование гидроалюмокарбоната натрия при карбонизации натриевых алюминатных растворов. Температура карбонизации 90°С [4]

Скорость пропускания 100%-ного $CO_2$ л/час	Продолжительность карбонизации, час.	Состав исходных растворов, г/л			Содержание $Al_2O_3$ , (%) в выделяющихся осадках в виде	
		$Al_2O_3$	$Na_2O_{\text{о}}$ общая	$Na_2O_{\text{к}}$ каустическая	гидроксида алюминия	ГАКН*
78	40 мин.				14	86
34	1.5	25.4	85.6	29.2	42	58
9	6.0				67	33
60	0.5				4	96
30	1.0	17,2	85.6	18,6	28	72
9	6.0				44	56
60	0.25				73	27
30	1.0	9.4	12.7	10.6	91	9
15	2.0				97	3

\*) гидроалюмокарбонат натрия

Анализ данных позволяет сделать следующие выводы:

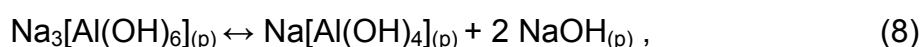
- 1- При карбонизации алюминатных растворов некоторая доля алюминия всегда выделяется в виде гидроалюмокарбоната натрия.
- 2- Увеличение скорости подачи углекислого газа и его концентрации увеличивает долю гидроалюмокарбоната натрия.

3- Увеличение температуры способствует образованию гидроалюмокарбоната натрия [4, 5].

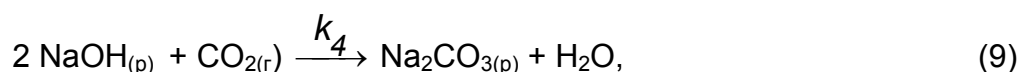
4- Увеличение времени карбонизации уменьшает содержание гидроалюмокарбоната и увеличивает содержание гидроксида алюминия.

Исходя из представлений координационной химии, учитывая, что алюминат натрия является координационным соединением, можно предложить альтернативную схему карбонизации исходящую из того, что первичным продуктом карбонизации является гидроалюмокарбонат натрия, который в дальнейшем взаимодействует со щелочью и алюминатом натрия с образованием гидроксида алюминия. Процесс карбонизации с этих позиций можно представить следующей схемой (индексы (р), (г) и (т) означают раствор, газ, твердое):

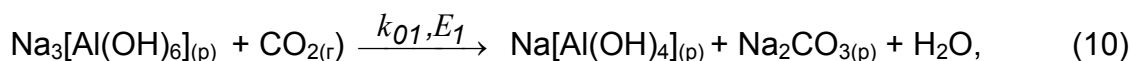
Алюминат натрия в растворе:



Начальный период карбонизации (индукционный период) при котором не наблюдается выпадение осадков гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия:



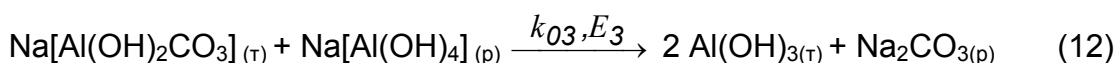
или суммарно:



В растворе равновесие реакции (8), в результате связывания NaOH, смещается в сторону образования  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  и начинается его карбонизация с образованием гидроалюмокарбоната натрия:



Осадок  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]_{(t)}$  взаимодействует с раствором алюмината натрия с образованием гидроксида алюминия:



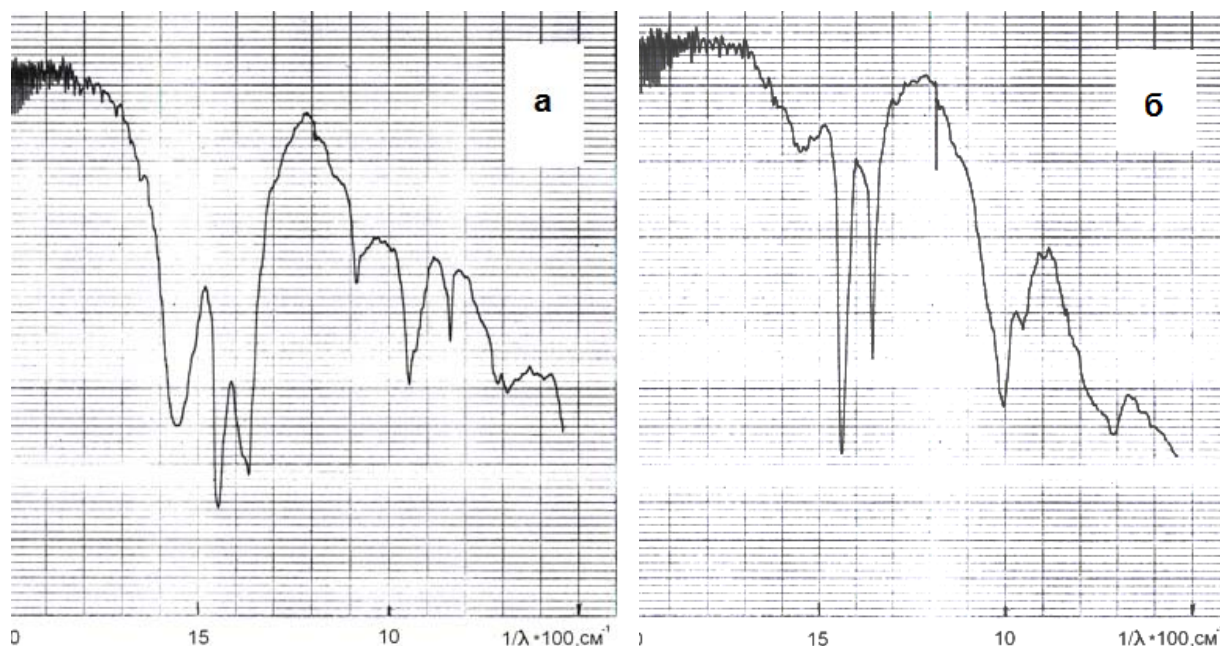
Предложенная схема подтверждается следующими экспериментальными данными:

1. Карбонизация алюминатного раствора имеет время индукции, в течение которого в растворе увеличивается концентрация карбоната натрия, но не происходит выделение из раствора твердых фаз гидроксида и гидрокарбоната алюминия – в растворе протекают реакции (8 - 10).

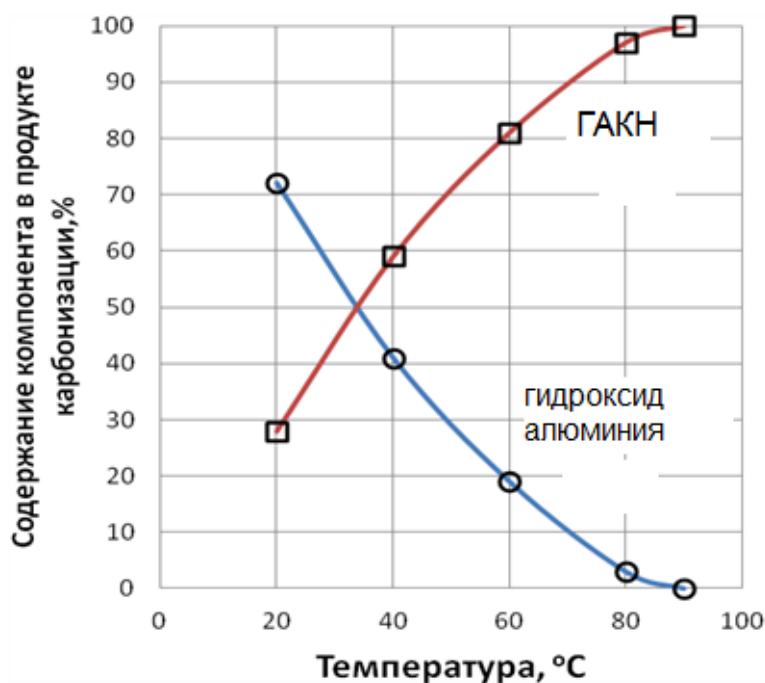
2. Гидрокарбонат натрия может взаимодействовать с алюминатным раствором по реакции (12) с образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , что подтверждается изменением ИК-спектров продуктов, содержащих ГАКН. После воздействия на них алюминатных растворов ИК-спектр продукта идентичен спектру  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 1). Поскольку реакция (12) является гетерогенной (твердое - раствор), то скорость ее будет относительно невелика

3. Образцы осадка после индукционного периода содержат гидроалюмокарбонат натрия. Его количество зависит от условий карбонизации (табл. 1-3) и рис. 2. Это обусловлено протеканием реакции (11). Скорость

последней будет увеличиваться с увеличением концентрации  $\text{CO}_2$ , скорости его подачи (табл.3) и с увеличением температуры (рис.2).



**Рис.1.** ИК-спектры продукта карбонизации алюминатного раствора (а) и продукта его взаимодействия с алюминатным раствором (б). Исходная концентрация раствора перед карбонизацией - 51,6 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость подачи  $\text{CO}_2$  - 0,2 л/мин. (10 % углекислотно-воздушная смесь), время карбонизации 30 мин., температура - 70 °С, содержание ГАКН в гидроксиде алюминия - 35,6 %. Время взаимодействия гидроалюмокарбоната с алюминатным раствором 150 мин.,  $T = 70$  °С, содержание ГАКН в гидроксиде алюминия - 1,1 %



**Рис.2.** Влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия. Используются данные [4]

Схеме (9-12) соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt}y_0 = -k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2$$

$$\frac{d}{dt}y_1 = k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2 - k_2 \cdot y_1 \cdot CO_2 - k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

$$\frac{d}{dt}y_2 = k_2 \cdot y_1 \cdot CO_2 - k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

$$\frac{d}{dt}y_3 = 2 \cdot k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

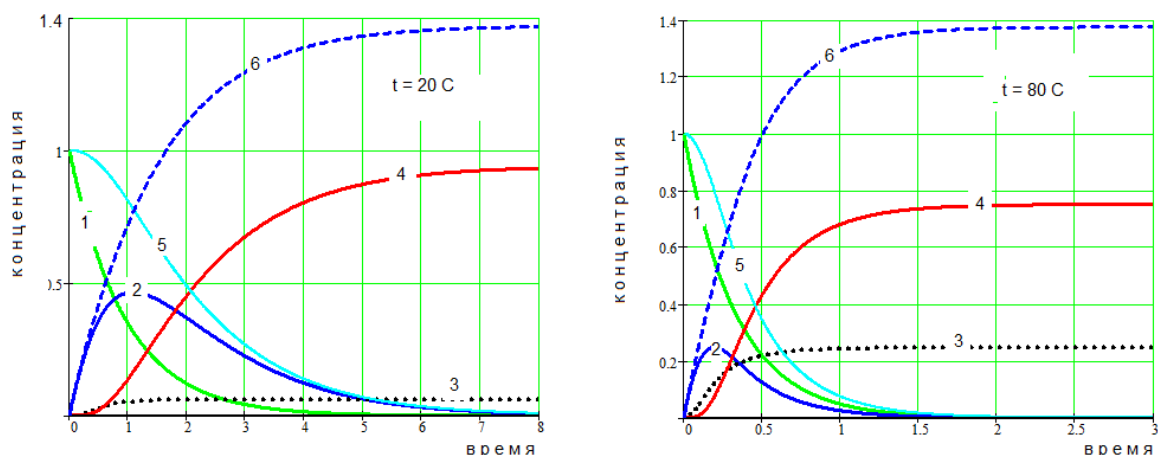
$$\frac{d}{dt}y_4 = -k_4 \cdot CO_2 \cdot y_4^2$$

$$\frac{d}{dt}y_5 = 0.5k_4 \cdot CO_2 \cdot y_4^2 + k_3 \cdot y_1 \cdot y_2 + k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2$$

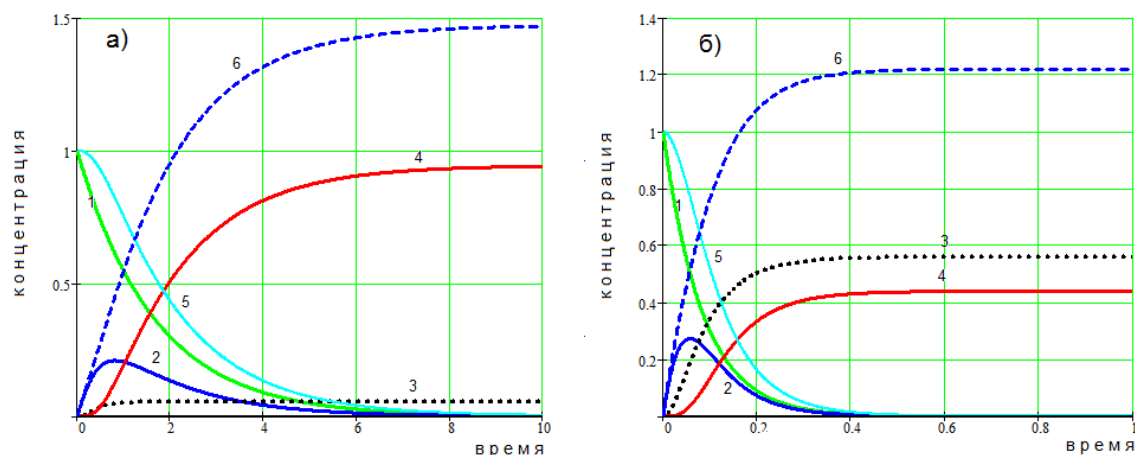
где  $y_0, y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$  – текущие концентрации  $Na_3[Al(OH)_6]$ ,  $Na[Al(OH)_4]$ ,  $Na_3[Al(OH)_2CO_3]$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  соответственно;  $CO_2$  – условная концентрация  $CO_2$ .

Кинетические параметры ( $k_i$ ) гетерогенных реакций (9 - 12) представляют собой некоторые комплексные величины, включающие в себя непосредственно химическое взаимодействие, гидродинамические и теплофизические условия, размер частиц твердой фазы, скорость перемешивания раствора и т.д. По этой причине они могут быть относительно определенными лишь при фиксированных условиях реализации технологического процесса карбонизации алюминатных растворов. По этой причине задача анализа решений приведенной системы уравнений состоит не в получении конкретных численных результатов, а в подтверждении принципиальной возможности правильного отклика предложенной схемы реакций на изменение условий карбонизации.

Результаты расчета в виде формализованных кинетических кривых представлены на рис. 3 и 4.



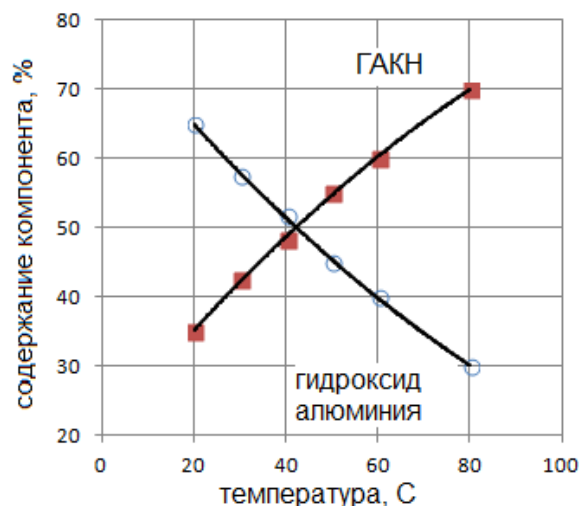
**Рис.3.** Влияние температуры на карбонизацию алюминатного раствора. 1 –  $Na_3[Al(OH)_6]$ , 2 –  $Na[Al(OH)_4]$ , 3 –  $Na_3[Al(OH)_2CO_3]$ , 4 –  $Al(OH)_3$ , 5 – суммарная концентрация  $Al^{3+}$  в растворе, 6 –  $Na_2CO_3$ .  $CO_2 = 0.5$ . ( $k_{01}=1 \cdot 10^3$ ,  $E_1=15000$ ;  $k_{02}=2 \cdot 10^6$ ,  $E_2=36000$ ;  $k_{03}=2 \cdot 10^3$ ,  $E_2=14000$ ;  $k_4=4$ )



**Рис.4.** Влияние скорости  $\text{CO}_2$  на карбонизацию алюминатного раствора. а)  $\text{CO}_2 = 0.1$  б)  $\text{CO}_2 = 2.0$ . Температура  $80^\circ\text{C}$ . 1 –  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ , 2 –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , 3 –  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ , 4 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 5 – суммарная концентрация  $\text{Al}^{3+}$  в растворе, 6 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . ( $k_{01}=1 \cdot 10^3$ ,  $E_1=15000$ ;  $k_{02}=2 \cdot 10^6$ ,  $E_2=36000$ ;  $k_{03}=2 \cdot 10^3$ ,  $E_2=14000$ ;  $k_4=4$ )

Как видно из рис.3, температура карбонизации существенно влияет на соотношение (гидроксид алюминия) : (алюмокарбонат натрия). С повышением температуры доля алюмокарбоната натрия существенно возрастает. С повышением скорости пропускания  $\text{CO}_2$  количество получаемого  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  может превысить количество  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис. 4, б). В то же время (рис.4), уменьшение скорости подачи  $\text{CO}_2$  позволяет выделять из алюминатного раствора преимущественно гидроксид алюминия даже при высокой температуре (рис.4, а).

Расчетные кривые влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната (рис.5) натрия идентичны кривым, построенным на основе экспериментальных данных [4] и представленных на рис.2.



**Рис.5.** Расчетные кривые влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия.  $\text{CO}_2=1.5$ . ( $k_{01}=1 \cdot 10^3$ ,  $E_1=15000$ ;  $k_{02}=2 \cdot 10^6$ ,  $E_2=36000$ ;  $k_{03}=2 \cdot 10^3$ ,  $E_2=14000$ ;  $k_4=4$ )

Таким образом предложенная нами схема химических реакций позволяет принципиально изменить организацию технологического процесса карбонизации алюминатных растворов. Вместо трудно контролируемой одной

стадии карбонизации всего алюминатного раствора, поступающего с отделения выщелачивания, получение гидроксида алюминия можно осуществлять в две хорошо контролируемые стадии. Для этого раствор после выщелачивания глинозема следует разделить на две части. Первую часть раствора необходимо карбонизовать до полного выделения алюминия в виде осадка гидроалюмокарбоната натрия. После отделения осадок смешивается со второй частью алюминатного раствора и в результате реакции (12) превращается в гидроксид алюминия. Образующийся содовый раствор поступает на выщелачивание спека.

### Список использованной литературы

1. Лайнер, А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер. — М.: Металлургия, 1978. — 420 с.
2. Клименко А.А. О возможности получения глинозема из отходов угле- и горнодобывающей промышленности методом спекания бесщелочного сырья с известняком / В.Н. Вечерко, Л.И. Кукоба, В.В. Шаповалов, В.И. Ванин // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 19(199). — С. 151–157.
3. Патент 2197429 (РФ) С01F7/38, С01F7/14 Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Липин В.А., Шмаргуненко А.Н., Беликов Е.А., Кузнецов А.А., Лазарев В.Г., Макаров С.Н 14.11.2000 (43). Дата публикации заявки: 27.09.2002 (45). Опубликовано: 27.01.2003.
4. Ханамирова, А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей / А. А. Ханамирова / Отв. ред. И.З. Певзнер. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. — 243 с
5. Томилов Н.П. Об условиях образования гидроалюмокарбонатов при взаимодействии алюминия с растворами карбонатов щелочных металлов / Н.П. Томилов, А.С. Бергер, А.И. Бойкова // Ж. нерган. химии. — 1969. — Т. 14, № 3. — С. 674–680.

Надійшла до редколегії 11.02.2013.

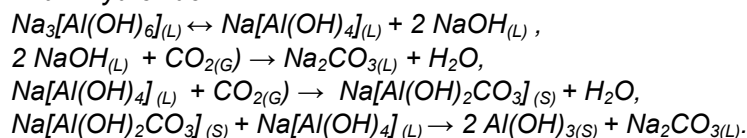
### **А.О.Клименко, В.В.Шаповалов, Т.В.Колесник, Т.В.Шаповалова, А.А. Осовська СТОСОВНО МЕХАНІЗМА ВИДІЛЕННЯ ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІЮ З РОЗЧИНІВ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ**

*Запропонована принципово нова схема процесу карбонізації алюмінатних розчинів, що включає утворення як первинного продукту алюмокарбоната натрію й наступне його перетворення в гидроксид алюмінію в реакції з алюмінатом натрію. Складена математична модель процесу, що пояснює причини забруднення гидроксиду алюмінію сполуками натрію.*

**Ключові слова:** алюмінат натрію, гидроалюмокарбонат, карбонізація, математична модель

### **A. Klimenko, V. Shapovalov, T. Kolesnik, T. Shapovalova, A. Osovskaya TO THE QUESTION ABOUT MECHANISM OF ALUMINUM HYDROXIDE RELEASE OUT OF SODIUM ALUMINATE LIQUIDS**

*Carbonization – one of methods applied in alumina manufacturing practice for decomposition of aluminate solutions to extract the crystal aluminum hydroxide. According to publications in literature, important for understanding carbonization process is the fact that alumocarbonate of alkaline metals may form at the end of the carbonization process and overviewed as admixtures. But the analysis of the data from the publications and our own researches of variable factors influence on the carbonization process of aluminate liquids shows that extracted aluminum hydroxide always contains more or less amount of sodium alumocarbonate. On the basis of conceptions of coordination chemistry and taking into consideration that sodium aluminate is a coordination compound, an alternative scheme of carbonization has been suggested acting on presumption that the basic product of carbonization is sodium alumocarbonate which interacts with alkaline and sodium aluminate forming the aluminum hydroxide:*



*The math model of the process has been developed which can show the reasons of aluminum hydroxide contamination with the compounds of sodium. Our suggested scheme of chemical reaction allows to change the organization of technological process of aluminate solutions carbonization in general.*

**Key words:** sodium aluminate, alumocarbonate, carbonization, math model of the process, aluminum hydroxide.

**Клименко Андрей Александрович** - инженер-технолог ООО «Промцемент», Тел.: (+38099)203 – 95 – 38, E-mail: [sandklm@rambler.ru](mailto:sandklm@rambler.ru).

**Шаповалов Валерий Васильевич** – д-р хим.наук, проф., зав. кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина; тел.: (+38062)910–397, E-mail: [wwshapovalov@gmail.com](mailto:wwshapovalov@gmail.com)

**Колесник Татьяна Викентьевна** – инженер кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина.

**Шаповалова Тамара Викторовна** – ст. препод. кафедры «Природоохранная деятельность», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина.

**Осовская Анастасия Андреевна** – студент, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина; E-mail: [nosovske@mail.ru](mailto:nosovske@mail.ru).

УДК 661.847:669.53546.05:502.1

**Ю.В. Мнускіна**, канд.хім.наук (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

### ВИТЯГ НІКЕЛЮ З ВІДХОДУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТОМ АМОНІЮ

*Досліджено осадження нікелю і цинку з рідкої фази відходу за допомогою сульфату амонію. Вивчено вплив на процес осадження температури процесу, вихідної концентрації іону в розчині, концентрації сірчаної кислоти, також досліджено ефективність осадження сульфатом калію. Визначені оптимальні умови проведення процесу. Досліджено процес співосадження цинку і нікелю сульфатом амонію.*

**Ключові слова:** відходи гальванічного виробництва, нікель, цинк, кобальт, кадмій, сульфат амонію, сульфат калію, подвійна сіль, співосадження цинку і нікелю

В гальванотехніці широко розповсюджені процеси нанесення захисного покриття на поверхню різних металевих виробів, під час яких утворюються відходи з низьким значенням рН. Утилізація відходів гальванотехніки, яка охоплює такі процеси як цинкування, нікелювання та кадмування, є досить складною задачею. Попередня перед скиданням нейтралізація содою цих відходів, що містять в своєму складі цінні компоненти, а саме цинк, нікель, кадмій та інші, дозволяє зменшити негативний вплив на довкілля. Але такий підхід не вирішує головної екологічної проблеми: наявності у них іонів важких металів, що, безперечно, негативно впливають на природні об'єкти. З іншого боку, це втрата коштовних компонентів, що можуть бути використані у промисловості. Тобто, витяг цих металів має переваги як з економічної точки зору, так і з точки зору вирішення природоохоронних проблем [1-4].

Отже, проблема полягає у визначенні способів утилізації відходів електрохімічних і гальванічних виробництв з витягом цінних компонентів: цинку, кадмію, нікелю, міді та кобальту – для їх наступного використання. Метою

проведення даних досліджень є визначення методики переробки відходу гальванічного виробництва підприємства Донецької області для витягу нікелю.

Під час проведення експерименту були використані оксид цинку кваліфікації “х.ч.”, сульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  кваліфікації “х.ч.”, розчини сірчаної кислоти. Процес осадження іонів металів проводився при постійному перемішуванні на магнітній мішалці при температурах 0 і 25°C. Температуру підтримували постійною за допомогою термостату та льодової суміші. Полярнографічний аналіз проводився на універсальному полярнографі ПУ-1 за трьохелектродною схемою. Катодом служив ртутний електрод, що капає, в якості електроду порівняння використовувався хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М4, в якості полярнографічного фону використовували аміачний фон. Осади від рідкої фази відділяли за допомогою центрифуги ЦЛК-1 при швидкості обертання 2000–3000 об/хвил. Аналіз вихідної сировини і проміжних продуктів проводили методами хімічного аналізу, рентгенофазового аналізу і атомно-абсорбційної спектроскопії, останню проводили за допомогою приладу марки С – 115 ПКС.

Елементний хімічний склад зразків відходу відповідає наведеному в табл. 1. Приблизний вміст основних компонентів в осаді, що направляється на кислотне розчинення після промивання водою, термічної обробки та екстракції цинку лугом, наведено в табл. 2.

**Таблиця 1.** Хімічний склад відходу (в.п.п. – втрати після прожарювання)

Масова доля елемента, %							
елемент	<b>Fe</b> 1,38	<b>Pb</b> 0,006	<b>Cu</b> 0,30	<b>Ni</b> 5,90	<b>Al</b> <0,001	<b>Cr</b> 0,0003	<b>Sb</b> 0,026
елемент	<b>SiO<sub>2</sub></b> 0,46	<b>Cl</b> 5,52	<b>K</b> 0,98	<b>Ca</b> 0,55	<b>Na</b> 6,30	<b>Zn</b> 13,20	<b>S</b> 3,50
елемент	<b>Ag</b> <0,0002	<b>Au</b> -	<b>Pt</b> <0,0002	<b>Pd</b> <0,0002	<b>Mo</b> 0,012	<b>Co</b> 0,80	<b>V</b> 0,02
елемент	<b>Mn</b> 0,015	<b>Bi</b> <0,0005	<b>Cd</b> 4,60	<b>Sb</b> 0,05	<b>Sn</b> 0,05	<b>Mg</b> 0,45	<b>В.П.П.</b> 38

**Таблиця 2.** Розрахунковий вміст основних компонентів у сировині після екстракції 90% цинку (у перерахунку на суху речовину)

№	Компонент	Цинк	Кадмій	Нікель	Кобальт	Сума
1	У перерахунку на метал, мас.%	8,2	54,2	18,0	≈ 0,93	81,33
2	У перерахунку на оксид металу, мас.%	10,2	61,9	22,9	≈ 1,13	96,2

Для розділення металів, що входять до складу промитої та прожареної сировини (далі сировина), потрібно переведення їх у розчин. Всі перераховані метали реагують з сірчаною кислотою з утворенням розчинних сульфатів. Виходячи з даних таблиці 2, для розчинення 1 кг осаду необхідно 4355 г або 3820 см<sup>3</sup> 20% сірчаної кислоти. Наведені дані є орієнтовними, так як залежать від вмісту компонентів і з їх зміною можуть декілька варіюватися. В цілому, кількість сірчаної кислоти, що подається на розчинення осаду, не повинна перевищувати величину, яка забезпечує рН розчину на рівні 4-6. Лише в тому випадку забезпечується подальше виділення з розчину кобальту у виді  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Той факт, що сировина цілком розчиняється в кислотах, свідчить про повне переведення коштовних компонентів сировини з нерозчинного стану в розчин.



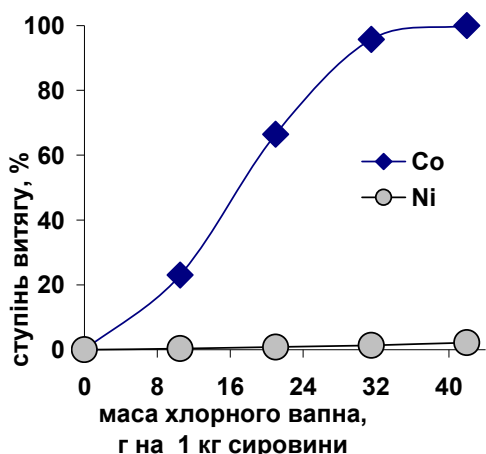
Отже, згідно табл. 2 після вилучення основної кількості цинку найбільший вміст у сировині належить кадмію. Електроекстракція кадмію – процес досить розповсюджений [5, 6]. Запропоновано проводити вилучення кадмію шляхом електролізу сірчанокислового розчину, кадмій виділяється на катоді. Згідно даним полярографії, навіть при проведенні процесу з розчином вихідної сировини з початковим рН=4 в процесі електролізу переважно виділяється кадмій. Чистота кадмію, що виділяється при густині току  $0,03 \text{ A/cm}^2$ , складає 98,7%, основні домішки – мідь, цинк, залізо (табл.3).

**Таблиця 3.** Хімічний склад кадмію електролітичного

Зразок	Масова частка, %						Наважка, г
	Ni	Zn	Cu	Co	Fe	Cd	
1	<0,010	0,340	1,58	0,013	0,105	97,97	0,0760
2	0,003	0,050	1,18	0,005	0,040	98,73	0,2
3	0,003	0,040	1,18	0,005	0,040	98,74	0,2

Відповідно, при попередній очистці від заліза та міді та витягу цинку розчином лугу, чистота кадмію значно підвищується. Слід зауважити, що підвищення щільності току до  $0,06 \text{ A/cm}^2$  на кінцевій стадії електролізу призводить до підвищення ступеню забруднення кадмію цинком (на катоді виділяється метал з співвідношенням  $\text{Cd:Zn} \approx 1:1$ ).

Після витягу кадмію нікель посідає перше місце за вмістом серед компонентів у розчині. Однак процес осадження нікелю супроводжується осадженням кобальту. Розділення цих металів ускладнюється їх подібними властивостями. Тому перед виділенням нікелю доцільно очистити розчин від кобальту - основної домішки при виділенні нікелю. Відомий спосіб витяг кобальту оснований на окисненні розчинних сполук двовалентного кобальту у нерозчинний  $\text{Co(OH)}_3$  при рН близько 5. Зазвичай окиснення проводиться

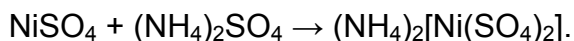


**Рис. 1.** Залежність ступеню витягу металів від маси хлорного вапна. (1 кг відмитої та прожареної сировини розчинено в  $8,74 \text{ dm}^3$  18% сірчаної кислоти)

газоподібним хлором [6]. Використання цієї речовини обмежене правилами безпеки при зберіганні і використанні газоподібного хлору. Нами запропоновано окиснення хлорним вапном, яке додається до розчину або у сухому виді, або у виді суспензії. Ця речовина має переваги з точки зору безпеки. Кількість хлорного вапна залежить від вмісту в ньому активного хлору. При одноразовому додаванні хлорного вапна разом з сполуками кобальту осаджується значна кількість сполук нікелю. При порційному додаванні вапна кількість осаджених сполук нікелю менше, і у цьому випадку кобальт виділяється в більш чистому виді (рис. 1).

Після електроекстракції кадмію і виділення кобальту у виді осаду  $\text{Co(OH)}_3$  основним металом, що міститься у досліджуваному сірчанокислотному розчині, є нікель. Запропоновано виділення нікелю з урахуванням його властивостей як

метала-комплексоутворювача. Осадження нікелю у складі комплексної сполуки сульфатом амонію з розчину сірчаної кислоти відповідає наступній реакції:



Для визначення оптимальних умов проведення процесу досліджено осадження нікелю при різних температурах, вмісту сульфату амонію, різних вихідних концентраціях іону нікелю та різних концентраціях сірчаної кислоти (табл. 4-6).

**Таблиця 4.** Залежність ступеню витягу нікелю від вмісту сульфату амонію при  $C_{\text{вих.}}(\text{Ni}^{2+})=30 \text{ г/дм}^3$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=16,8\%$

Вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>	температура 25°C		температура 0°C	
	Концентрація іону нікелю, г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження Ni, %	Концентрація іону нікелю, г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження Ni, %
0	30	0	30	0
40	28,94	3,5	17,05	43,2
60	23,1	23,0	5,73	80,9
80	18,05	39,8	2,25	92,5
120	10,1	66,4	-	-
160	5,04	83,2	-	-
200	2,65	91,2	-	-
240	1,57	94,8	-	-

**Таблиця 5.** Залежність ступеню витягу нікелю від вмісту сульфату амонію при  $C_{\text{вих.}}(\text{Ni}^{2+})=20 \text{ г/дм}^3$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=16,8\%$

Вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>	температура 25°C		температура 0°C	
	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ , г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження Ni, %	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ , г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження Ni, %
0	20	0	20	0
20	20	0	17,56	12,2
40	-	-	9,02	54,9
60	14,87	25,6	4,34	78,3
80	-	-	2,0	90,0
100	7,08	64,6	-	-
140	3,13	84,4	-	-
180	1,44	92,8	-	-

Таким чином, згідно таблиць 3-4, температура суттєво не впливає на ступінь осадження нікелю, який складає 90-95%, але істотно впливає на кількість сульфату амонію, що необхідна для осадження нікелю. З цієї точки зору 0°C є оптимальною температурою проведення процесу.

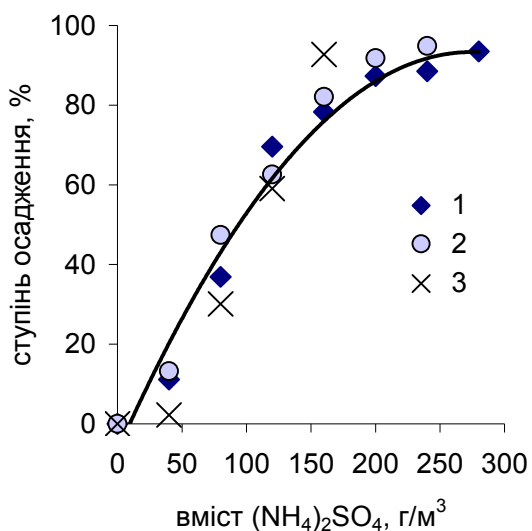
При електролітичному осадженні кадмію у розчині суттєво збільшується концентрація сірчаної кислоти, яка може заважати виділенню нікелю. Тому нами було досліджено осадження іону нікелю сульфатом амонію в залежності від концентрації сірчаної кислоти (табл. 6).

**Таблиця 6.** Залежність ступеню витягу нікелю від вмісту сульфату амонію при температурі 25°C,  $C_{\text{вих.}}(\text{Ni}^{2+})=30 \text{ г/дм}^3$

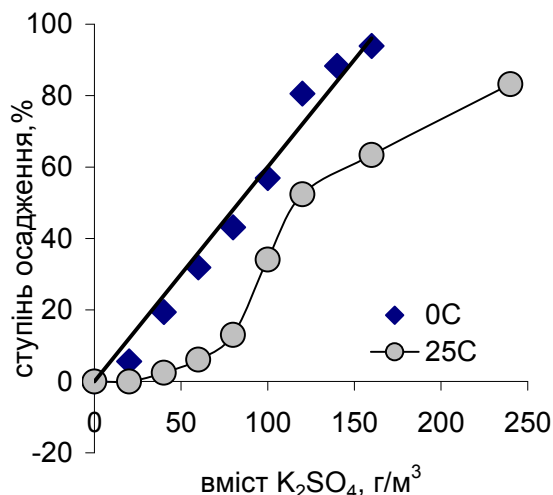
Вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/дм <sup>3</sup>	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)=48\%$		$C(\text{H}_2\text{SO}_4)=32,21\%$		вода	
	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ , г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження $\text{Ni}$ , %	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ , г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження $\text{Ni}$ , %	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ , г/дм <sup>3</sup>	Ступінь осадження $\text{Ni}$ , %
0	30	0	30	0	30	0
40	26,7	11,1	26,05	13,2	29,35	2,2
80	18,9	36,9	15,79	47,4	20,97	30,1
120	9,12	69,6	11,21	62,6	12,26	59,1
160	6,50	78,3	5,37	82,1	2,94	90,2
200	3,80	87,3	2,45	91,8	2,19	92,7
240	3,46	88,5	1,54	94,9	-	-
280	1,94	93,5	-	-	-	-

Згідно рис. 2, концентрація сірчаної кислоти істотно не впливає на ступінь осадження нікелю. У той же час зі збільшенням вмісту кислоти для досягнення бажаного ступеня осадження потрібна більша кількість сульфату амонію.

Досліджено процес осадження нікелю сульфатом калію замість сульфату амонію (рис. 3). Порівняння даних свідчить, що при використанні однієї і тієї ж кількості сульфату калію і сульфату амонію більший ступінь осадження досягається при використанні сульфату амонію.



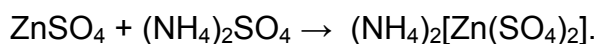
**Рис. 2.** Залежність ступеня осадження нікелю від вмісту  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при різній концентрації сірчаної кислоти. 1 -  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=48\%$ ; 2 -  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=32,21\%$ ; 3 - вода



**Рис. 3.** Залежність ступеню осадження нікелю від вмісту  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Вихідна концентрація іону нікелю  $30 \text{ г/дм}^3$ , концентрація кислоти 16,8%

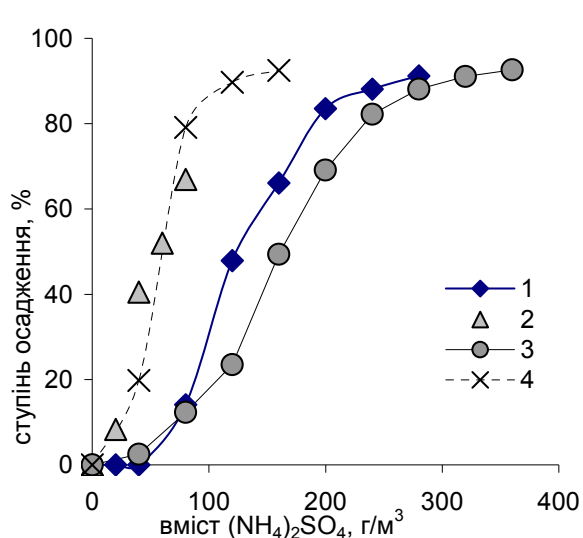
Слід зазначити, що утворення подвійної солі з сульфатом амонію також характерно і для іону цинку. Зважаючи на залишок цинку у сировині після вилужування (табл. 2), можливе співосадження цинку і нікелю. Тому попередньо досліджено процес осадження цинку сульфатом амонію.

Як відомо, сульфат цинку утворює з сульфатом амонію комплексні солі за схемою:

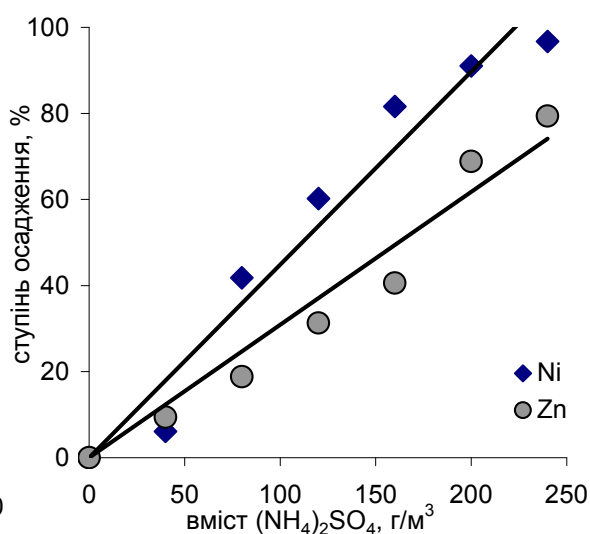


Досліджено вплив температури (25°C і 0°C), вихідної концентрації іону цинку в розчині (30 г/дм<sup>3</sup> і 20 г/дм<sup>3</sup>), кількості (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на осадження іону цинку в 16,8% сірчаній кислоті (рис. 4). Згідно цим даним, температура суттєво не впливає на ступінь осадження цинку, який складає ~90-95%, але від температури суттєво залежить кількість сульфату амонію, при якому цей ступінь досягається (меншій температурі відповідає менша кількість солі).

У осаді після вилукування вміст цинку до нікелю відноситься як ~ 1:3-1:2 (табл. 2). Тому спільне осадження проведено при вихідній концентрації іону нікелю 30 г/дм<sup>3</sup>, а цинку – 10 г/дм<sup>3</sup>, концентрації сірчаної кислоти 16,8% (рис. 5). Отже, при температурі 25°C і вмісті сульфату амонію 240 г/дм<sup>3</sup> ступінь витягу металів складає для нікелю майже 97%, для цинку – 80%.



**Рис. 4.** Залежність ступеню осадження цинку від вмісту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1 - C<sub>вих.</sub>(Zn<sup>2+</sup>)=30 г/дм<sup>3</sup>, t=25°C; 2 - C<sub>вих.</sub>(Zn<sup>2+</sup>)=30 г/дм<sup>3</sup>, t=0°C; 3 - C<sub>вих.</sub>(Zn<sup>2+</sup>)=20 г/дм<sup>3</sup>, t=25°C; 4 - C<sub>вих.</sub>(Zn<sup>2+</sup>)=20 г/дм<sup>3</sup>, t=0°C



**Рис. 5.** Залежність ступеню осадження нікелю і цинку від вмісту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

При спільному осадженні металів утворюється осад, що складається з комплексних солей. У осаді цинк і нікель містяться у співвідношенні Zn: Ni = 1: 4, тому для отримання чистих продуктів постає питання про розділення суміші солей.

Були прийняті спроби розділення твердої суміші солей нікелю і цинку (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O та (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O з використанням розчину луку. При взаємодії з розчином луку сульфати нікелю і цинку утворюють різні сполуки: нерозчинний гідроксид нікелю і розчинні цинкати натрію. Цинк має перейти у розчин, відповідно нікель у тверду фазу. Для цього суміш солей обробляється розчином гідроксиду натрію, відганяється аміак шляхом кип'ятіння. Після екстракції цинку рідка фаза направляється на стадію електролізу цинку, а тверда - на стадію відмивання. Тверда фаза представляє собою гідроксид нікелю Ni(OH)<sub>2</sub>, який є товарним продуктом. У результаті дослідження визначено, що концентрація луку практично не впливає на ступінь вилучення цинку. Встановлено, що після обробки суміші комплексних солей гідроксидом натрію цинк у кількості 25-30% від вмісту нікелю залишається у твердій фазі. Повторна обробка не дозволяє зменшити цю кількість. В результаті проведення ряду дослідів нами запропонована методика відділення цинку з суміші подвійних солей. Для цього суміш солей спочатку розчиняють в мінімальній кількості води, підігривають, а гідроксид натрію додають маленькими порціями.

Тобто, для витягу цинку з суміші подвійних солей необхідні більш м'які умови обробки гідроксидом натрію. Наступними стадіями є відгонка аміаку і центрифугування. За допомогою полярограми встановлено, що цинк витягається, у осаді залишається тільки нікель у вигляді гідроксиду нікелю і може бути товарним продуктом. Цинк після обробки розчином лугу залишається у розчині. Отримання металевого цинку можливо проведенням електролізу.

Таким чином, запропоновані стадії переробки сировини, завдяки яким вдається виділити нікель.

1. Кадмій, що має найбільший вміст в сировині після вилужування цинку, вилучається електролізом сірчаноокислого розчину сировини, при цьому досягається досить великий ступінь чистоти металу.

2. Однією з складних задач є розділення нікелю і кобальту, подібних за властивостями. Цю задачу вирішено окисненням розчинних сполук двовалентного кобальту до нерозчинного  $\text{Co}(\text{OH})_3$  при рН близько 5 хлорним вапном, яке додається порціями до розчину або у сухому виді, або у виді суспензії.

3. Запропоновано проводити осадження нікелю за допомогою сульфату амонію у вигляді комплексної солі. Встановлено, що максимальний ступінь витягу нікелю складає 90-95%, при цьому на нього суттєво не впливає ні концентрація сірчаної кислоти, ні температура проведення процесу. В той же час вказані параметри суттєво впливають на кількість необхідного для осадження сульфату амонію. Встановлено, що при використанні сульфату амонію досягається вищий ступінь осадження, ніж при використанні сульфату калію.

4. Досліджено співосадження цинку і нікелю при витязі з сірчаноокислого розчину. Максимальний ступінь витягу металів складає 97% нікелю і 80% цинку. Для розділення суміші комплексних солей нікелю і цинку необхідні м'які умови обробки її гідроксидом натрію (розчинення в мінімальній кількості води, підігрів, додавання розчину лугу невеликими порціями). Після відгонки аміаку і центрифугування у осаді залишається тільки нікель у вигляді гідроксиду нікелю.

*Автор висловлює подяку професору В.В. Шаповалову за допомогу у проведенні полярографічних досліджень.*

### Список використаної літератури

1. Пат. 195110<sup>(13)</sup> А1 ССРС: МПК<sup>6</sup> С22В19/20, С22В23/06. Способ выделения цинка из никель-кобальтовых растворов/ В. Ф. Борбат, А. В. Буссл, Г. М. Патюков; заявитель и патентообразователь Н В. Ф. Борбат, А. В. Буссл, Г. М. Патюков. — № 1046708/22-1; заявл. 05.01.1966; опубл. 10.03.1969, Бюллетень № 10. — 1 с.

2. Пат. 2368679<sup>(13)</sup> С2. Рос.Федерация: МПК<sup>6</sup> С22В23/00, С22В15/00, С22В3/24. Способ извлечения никеля из растворов или пульп выщелачивания руд/ Агалаков И.П., Яценко И.Э., Калашин А.А., Орлов С.Л., Басков Д.Б.; заявитель и патентообразователь Басков Д. Б. - № 2007132100/07; заявл. 24.08.2007; опубл. 10.03.2008, БИ № 12/2008. — 1 с.

3. Пат. 2271362<sup>(13)</sup> С2. Рос.Федерация: МПК<sup>6</sup> С07F9/38. Способ получения бис(1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната(1-)) никеля(II) / Афонин Е.Г.; заявитель и патентообразователь ФГУП «Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств» — № 2004116653/04; заявл. 01.06.2004; опубл. 10.03.2006, Бюллетень № 7/2006. — 4 с.

4. Запольский, А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. — К.: Техника, 1989. — 199 с.

5. Гамбург, Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. — М.: Техносфера, 2006. — 216 с.

6. Прикладная электрохимия / Н.П. Федотьев, А.Ф.Алабышев, А.Л.Ротинян [и др.] — Л.: Химия, 1984. — 600 с.

*Надійшла до редколегії 11.02.2013.*

**Ю.В. Мнускина ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОТХОДА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

Исследовано осаждение никеля и цинка из жидкой фазы отхода с помощью сульфата аммония. Изучено влияние на процесс осаждения температуры процесса, исходной концентрации иона в растворе, концентрации серной кислоты, также исследована эффективность осаждения сульфатом калия. Определены оптимальные условия проведения процесса. Исследовано процесс соосаждения цинка и никеля сульфатом аммония.

**Ключевые слова:** отходы гальванического производства, никель, цинк, кобальт, кадмий, сульфат аммония, сульфат калия, двойная соль, соосаждение цинка и никеля.

**Ju.V.Mnuskina NICKEL EXTRACTION FROM GALVANIC PRODUCTION WASTES BY MEANS OF AMMONIUM SULFATE**

The galvanic production wastes processing stages to extract nickel are presented. First, cadmium is extracted from a prepared source material. The sufficient purity grade cadmium extraction is carried out through electrolysis of sulfuric acid solution as a source material. The main components of source material after electrolysis are cobalt and nickel as well as zinc. One of difficult tasks is separation of cobalt and nickel since they have much resemblance in their properties. This task was solved by oxidation of soluble two-valent cobalt compound into insoluble  $\text{Co}(\text{OH})_3$  with pH about 5 by means of chloride lime being added in portions as a dry material or suspension. The main source material component – nickel – is proposed to be precipitated by ammonium sulfate resulting in double salt formation. The influence of ammonium sulfate quantity, temperature, initial nickel ion and sulfuric acid concentration on nickel precipitation efficiency was studied. It was ascertained, that the highest nickel extraction rate is ca. 90-95% whereas neither temperature nor sulfuric acid concentration has any sufficient effect on it. At the same time these parameters greatly influence the required ammonium sulfate quantity. It was ascertained, that using ammonium sulfate results in higher precipitation rate compared to potassium sulfate. Since the source material after liquification contains ca. 10% zinc compared to initial content, the zinc extraction process by means of ammonium sulfate was studied. It was ascertained, that zinc ion precipitation rate makes up 90-93%. The zinc and nickel coprecipitation from sulfuric acid solution was studied. The content of zinc in sediment relates to the content of nickel as ~1:3-1:2. Therefore, the coprecipitation with initial nickel ion concentration of 30 g/l and that of zinc 10 g/l was studied. The highest metal extraction rate is reached at ammonium sulfate concentration of 240 g/l and makes up 97% for nickel and 80% for zinc. To separate double salt mixture, the soft conditions of processing with alkali solution are required (first, solution in smallest possible water quantity, heating, adding sodium hydroxide in small portions). After ammonia distillation and centrifugal separation the sediment contains only nickel in form of nickel hydroxide. Zinc remains in solution after the processing with alkali solution. Obtaining metallic zinc is possible through hydrolysis. So, zinc is being removed in two stages: 90% during the first stage through processing with sodium hydroxide, and the remaining 10% through coprecipitation with nickel and further separation by means of sodium hydroxide.

**Key words:** galvanic production wastes, nickel, zinc, cobalt, cadmium, ammonium sulfate, potassium sulfate, double salt, coprecipitation of zinc and nickel.

**Мнускина Юлия Владимировна** – канд.хим.наук, доцент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина; e-mail: [jlmnsk@gmail.com](mailto:jlmnsk@gmail.com).

УДК 662.74: 66.028

**Д.В. Ильченко, С.П. Веретельник**, канд. техн. наук, доцент (ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

**ПУТИ МОДЕРНИЗАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАНИРНОЙ ШТАНГИ**

Рассмотрен вопрос модернизации существующих конструкций планирной штанги для повышения плотности угольной загрузки в камерах коксования. Приведены сравнительные характеристики существующих конструкций планирных штанг.

**Ключевые слова:** планирная штанга, угольная шихта, плотность загрузки, экологическая безопасность, повышение эффективности коксования, обратный выгреб качество кокса.

Планирование угольной загрузки коксовых печей является важной операцией, от которой во многом зависит эффективность дальнейшего процесса коксования угольной шихты.

Полнота и стабильность загрузки коксовых печей являются основополагающими факторами, обеспечивающими высокую производительность и регламентированный обогрев коксовых печей.

Повышение плотности угольной загрузки позволяет увеличить в шихте для коксования долю газовых и слабоспекающихся углей и повысить производительность коксовых печей.

Угольная шихта при загрузке в камере уплотняется неравномерно. Области повышенной плотности располагаются под загрузочными люками, главным образом на поду камеры ( $775-900 \text{ кг/м}^3$  на влажную массу) и в верхнем слое угольной загрузки, уплотняемом при планировании. Наименьшая плотность ( $650-770 \text{ кг/м}^3$ ) угольной загрузки между люками и у дверей камеры.

При одинаковых температурах в отопительных простенках и периоде коксования увеличение плотности загрузки приводит к снижению температуры в осевой плоскости коксового пирога перед выдачей. Однако в связи с усадкой угольной загрузки в первые часы коксования ее насыпная плотность в значительной мере выравнивается, что способствует более равномерному прогреву коксуемой массы по длине и высоте камеры [1].

Увеличение плотности шихты положительно сказывается и на прочности кокса. Повышение плотности достигается путём уменьшения степени измельчения угольной шихты, трамбованием, применением частичного брикетирования, термической подготовки.

Планирование угольной шихты может положительно влиять на эффективность производства кокса при условии, если технология процесса планирования и конструкция планирного устройства и в частности планирной штанги будут удовлетворять следующим требованиям:

- повышение плотности угольной загрузки в верхней части камеры коксования; тем самым будет увеличена разовая загрузка печи, обеспечена равномерная плотность угольной шихты и в итоге улучшение качества кокса и производительности печи;

- уменьшение подпланирного выгреба шихты из камер коксования, что позволит сократить время планирования и, следовательно, газование и пыление при планировании, а также переезды коксовальщика для возврата подпланирной шихты на скип угольной башни;

- конструкция планирной штанги должна учитывать влияние многократных циклических перепадов температур, приводящих к разрушению сварочных швов и короблению элементов штанги, что в итоге потребует затрат на ремонты.

При этом могут быть сокращены затраты машинного времени на обслуживание каждой печи, уменьшение обратного выгреба угольной шихты в бункер, ликвидируются зоны с пониженной плотностью угольной шихты.

Положительный эффект при планировании также может быть достигнут не только традиционными методами предварительной подготовки шихты, но и совершенствованием существующих конструкций планирных штанг для уменьшения обратного выгреба шихты в бункер [2].



Под эффективностью производства кокса понимается повышение производительности печных камер, улучшение качества кокса, снижение удельных затрат на тонну кокса и улучшение экологичности процесса.

Процесс планирования заключается в следующем: на завершающем этапе загрузки камеры коксования под загрузочными отверстиями образуются конусы шихты, в то время как между отверстиями - пустоты. Именно в этот момент и начинается планирование, причем пробовалось много вариантов чередования загрузки из бункеров и режимов движения планирной штанги. Нижние и средние слои угольной шихты уплотняются во время загрузки под действием веса верхних слоев самопроизвольно, без каких-либо дополнительных воздействий, то есть происходит самоуплотнение.

Конструкции штанги уделялось недостаточно внимания для обеспечения повышения плотности загрузки. Главной задачей было обеспечение прочности и долговечности штанги. Поэтому штанга имела простейшую сварную конструкцию равного сопротивления или равного сечения и изготавливалась из относительно дешевых сталей (рис. 1, 2) [3].

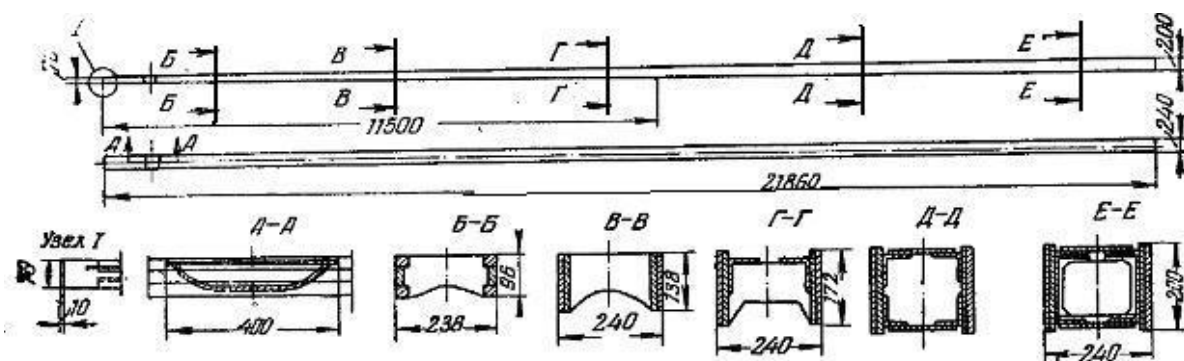


Рис. 1. Планирная штанга равного сопротивления

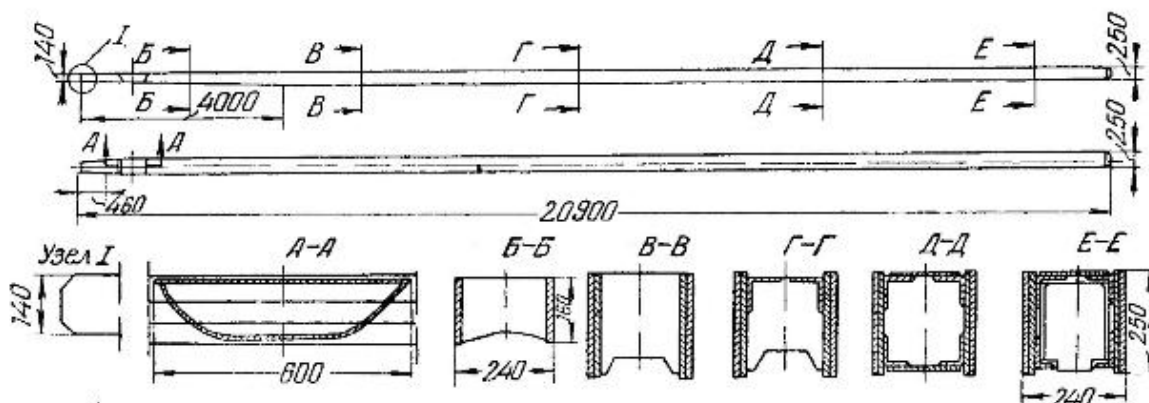


Рис. 2. Планирная штанга равного сечения

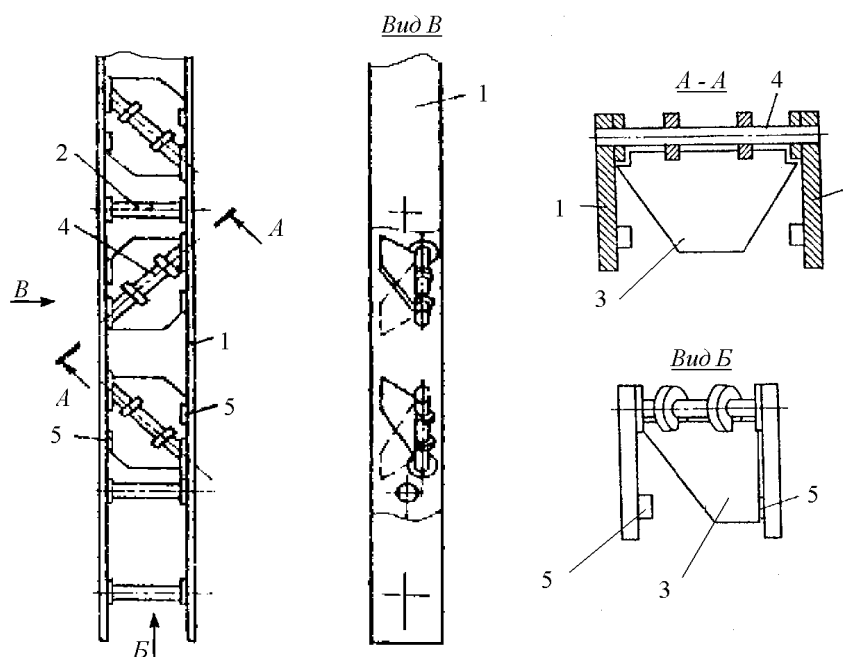
Существующий уровень технического обслуживания снижал долговечность штанги и не позволял эффективно управлять процессом планирования.

Нестабильность плотностных характеристик угольной шихты создает предпосылки неравномерной плотности и прочности коксового пирога, что



повышает вероятность его обвалов и самозаклинивания. Используемые ныне планирные устройства лишь частично решают проблему повышения равномерности и плотности загрузки. Надежность типовых конструкций низка из-за разрушения, прежде всего поперечных перегородок планирных штанг при циклических механических и температурных воздействиях.

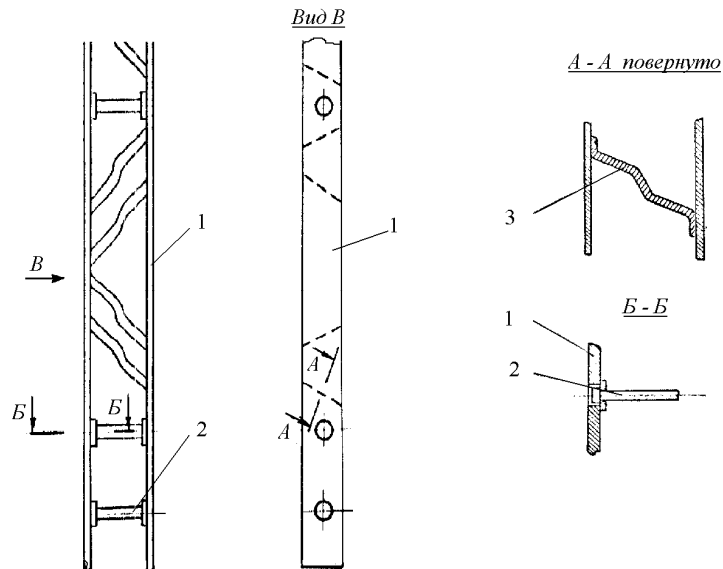
Положительный эффект от применения устройства для разравнивания и уплотнения шихты в коксовой печи достигается благодаря конструкции планирной штанги, приведенной на рисунке 3 и включающей в себя параллельные полосы 1, которые соединены поперечными стержнями 2 и 3, расположенными под углом к направлению движения планирной штанги, обеспечен наклон планирующих перегородок 4. Крепление подобным образом позволяет каждой перегородке воздействовать на шихту в направлениях; вниз – для уплотнения шихты и горизонтально к стенке и вдоль камеры для разравнивания (а.с. №1682378). Такую конструкцию планирного устройства можно отнести к наиболее удовлетворяющим необходимым требованиям для уплотнения угольной загрузки устройствам, повышающим производительность коксовой печи за счет разравнивания и уплотнения верхнего слоя шихты в камере коксования при уменьшении обратного выгреба (рис.3) [4].



**Рис 3.** Планирная штанга (а.с. № 1237693): 1 - параллельные полосы; 2-поперечные стержни; 3-поперечные стержни; 4-планирующие перегородки; 5-упор

Существует другая конструкция планирной штанги, которая включает параллельные полосы, соединённые поперечными стержнями, планирующие перегородки криволинейной формы, закреплённые на полосах (а.с. 1237697) (рис. 4).

С целью повышения надёжности стержни на концах имеют выступы и установлены в отверстиях параллельных полос с зазором, полоски снабжены упорами, закреплёнными на их внутренней поверхности, взаимодействующие с выступами стержней, каждая планирующая перегородка закреплена противоположными торцами на обеих полосах.



**Рис. 4.** Конструкция планирной штанги с перегородками особой формы: 1-параллельная полоска планирной штанги; 2- поперечные стержни; 3-планирующие перегородки

С целью увеличения разовой загрузки шихты в камеру коксования, планирующие перегородки установлены попарно с уклоном к параллельным полосам и образуют между собой в парах угол, расширенный к верхней кромке полосы [5].

Указанные конструкции планирной штанги обладают рядом преимуществ позволяющих управлять процессом загрузки и планирования для уменьшения пылегазовых выбросов в атмосферу при загрузке и коксовании, что тем самым, повышает экологическую безопасность процесса коксования.

### Список использованной литературы

1. Грязнов Н.С. Основы теории коксования / Н.С. Грязнов. — М.: Metallurgy, 1976. — 312 с.
2. Назаров В.И. Техника уплотнения стекольных шихт / В.И. Назаров, Р.Г. Мелконян, В.Г. Калыгин. — М.: Легпромбытиздат, 1985. — 128 с.
3. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. — М.: Metallurgy, 1982. — 360 с.
4. А.С. СССР N 1237693, МПИ С 10В 37/02 Заявка № 4943829/04. Заявл.10.06.1991 Устройство для разравнивания и уплотнения шихты в коксовой печи. Парфенюк А. С., Веретельник С. П., Сербин Д. Ю., Хромов Н. А., Телешев Ю. В.
5. А.С. N 1237697 СССР, МКИ С10В 37/02. Заявка N 3815626. Заявл. 26.11.84; Оpubл. 15.06.86, Бюл. N 22. Планирная штанга. Парфенюк А.С., Веретельник С.П., Хромов Н.А., Булатов А.А., Шубин В.С., Власов Г.А., Романенко Е.П.

Надійшла до редколегії 27.02.2013

### **Д.В. Ильченко, С.П. Веретельник ШЛЯХИ МОДЕРНІЗАЦІЇ КОНСТРУКЦІЙ ПЛАНІРНОЇ ШТАНГИ**

*Розглянуто питання модернізації існуючих конструкцій планирної штанги для підвищення щільності вугільного завантаження в камерах коксування. Наведено порівняльні характеристики існуючих конструкцій планирних штанг.*

**Ключові слова:** планирна штанга, вугільна шихта, щільність завантаження, екологічна безпека; підвищення ефективності коксування; зворотний вигріб; якість коксу.

**D.V. Ilchenko, S.P. Veretelnik THE WAYS OF DESIGN MODERNIZATION OF LEVELING ARMS**

*The question of upgrading existing constructions of leveling arms to increase the density of the coal loading in the coking chambers. Comparative characteristics of existing constructions of leveling arms.*

*Planning for the coal loading coke ovens is an important operation which largely depends on the effectiveness of the further process of coke production.*

*Under the production efficiency of coke oven productivity meant cameras, improving the quality of coke, reducing the coke cost per ton and improves the environmental performance of the process.*

*The planning process consists of the following: in the final stage of the boot under the boot of coking chamber holes are formed cones of charge while the holes are named void. It was at this moment and begins planning for and has tried many variations of alternating loading of the bunkers, and driving modes leveling arm. Previously the construction boom has been neglected in terms of increasing the density of loading. The main objective was to ensure strength and durability of the rod. Therefore, the bar was simple, cooked and made of relatively cheap steel. The low level of maintenance and reduced durability of the bar did not allow any way to control the planning process.*

*Plan for coal blend can have a positive direct impact on the efficiency of the coke production provided the technology planning process and design leveling device and in particular leveling arm will meet the necessary requirements. The effect of increasing the density will intensify substantially when using at boot time in the furnace chamber of special design leveling devices.*

**Keywords:** *leveling arms; coal blend; load density; environment; improving coking reverse raked; quality coke.*

**Ильченко Дарья Васильевна** – аспирант каф. «Машины и аппараты химических производств» (МАХП), ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Б.Хмельницкого 106, 83015, г. Донецк-15, Украина, (+38062) 301-03-16, [ldv197@mail.ru](mailto:ldv197@mail.ru)

**Веретельник Святослав Петрович** – канд. техн. наук, доцент, проф. каф. «Машины и аппараты химических производств», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Б.Хмельницкого 106, 83015, г. Донецк-15, Украина, тел. (+38062) 301-03-16, [vsp@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:vsp@feht.dgtu.donetsk.ua).

УДК 665.765-404.9:621.892.8

**Ю.В. Велігорська, О.О. Папейкін, канд. тех. наук, Л.В. Железний, канд. хім. наук, (Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА"), М.В. Борисенко, канд. хім. наук, ст.наук.співроб., (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України)**

**БУДОВА СТРУКТУРНОГО КАРКАСУ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛЕОМАСТИЛ**

*Для створення технології виготовлення нового класу високотемпературних мастил до складу їх загусника крім карбонату кальцію додано ПАР природного походження, а саме, кальційові мила жирних кислот. Ці мастила отримали загальну назву "олеомастила". В даній роботі представлені результати досліджень будови структурного каркасу та трибологічних властивостей олеомастил, виготовлених із застосуванням стеарату та олеату кальцію в якості органічного компоненту надлужного загусника.*

**Ключові слова:** *олеомастила, жирні кислоти, надлужний загусник, трибологічні характеристики, протизнощувальні та антифрикційні властивості.*

У промисловості і на транспорті все ширшого застосування знаходять прості та комплексні надлужні сульфонатні мастила. Загусники цих мастил являють собою нанодисперсії карбонату кальцію, стабілізовані алкіл-арілсульфонатами кальцію. Термін надлужний використовують у нафтохімії для означення дисперсій, що вміщують надлишок гідроксиду металу, понад того, який необхідний для нейтралізації диспергуючого агента - сульфокислоти.

Прості сульфонатні мастила відрізняються високими захисними та адгезійними властивостями. Однак низький рівень об'ємно-механічних властивостей та недостатня антиокиснювальна стабільність звужують область застосування цих мастил. В основному прості надлужні сульфонатні мастила застосовують як антикорозійні покриття. Комплексні надлужні мастила відрізняються механічною та колоїдною стабільністю, мають високі трибологічні характеристики, але потребують застосування відповідних додатків для покращення захисних та антиокиснювальних властивостей.

Через широке застосування надлужних кальційових сульфонатів, фенатів і саліцилатів як миючих та диспергуючих присадок до моторних олів їх світове виробництво невпинно зростало. Однак, в останній час намітилася стійка тенденція до заміни, де це можливо, ПАР, вироблених з нафтохімічної сировини, на ПАР природного походження. Підвищена зацікавленість до сільськогосподарської сировини, зокрема олій та жирів для промислових потреб є відповіддю на нестабільність нафтового ринку, економічні проблеми та екологічні негаразди, пов'язані з низькою біорозщеплюваністю синтетичних продуктів нафтохімії.

Процес сульфонування, який використовують для виготовлення нафтових сульфонатів кальцію, вважається небезпечним для довкілля. Утилізація залишків від такого процесу завжди потребує суттєвих витрат. Тому закриття установки сульфонування на НПЗ "Martinez Refinery" компанії "Shell" в 2003 році, ставить під сумнів перспективність постачання нафтових сульфонатів і передрікає майбутню тенденцію заміни ПАР нафтового походження продуктами олеохімії [1].

На наш погляд, перспективним є розроблення нового покоління високотемпературних мастил, складовою загусника яких є речовини, що отримуються з відновлювальної природної сировини. Нами розпочаті науково-дослідні роботи зі створення технології виготовлення мастил, до складу загусника яких крім карбонату кальцію входять ПАР природного походження — кальційові мила жирних кислот. Ці мастила отримали загальну назву "олеомастила".

В даній роботі представлені результати досліджень будови структурного каркасу та трибологічних властивостей олеомастил, виготовлених із застосуванням стеарату та олеату кальцію в якості органічного компоненту загусника.

На думку деяких дослідників [2], елементарними частинками структурного каркасу простих сульфонатних мастил є міцели та надлужні надміцелярні утворення карбонату (неорганічна складова) і сульфонату кальцію (органічна складова). Загусник комплексних мастил має більш складну будову. До сульфонату та карбонату кальцію додається низка неорганічних та органічних сполук, які створюють мастило нового якісного рівня.

Специфічних властивостей сульфонатним мастилам надають ультрадисперсні речовини, утворені в процесі карбонатації в інвертних мікроемульсіях. Станом на сьогодні існує декілька поглядів на перебіг процесу карбонатації та утворення структури надлужних мастил.

Автори [3] вважають, що на початковій стадії процесу карбонатації в метанольно-водній фазі міцел-реакторів за максимальної концентрації солюбілізованого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  утворюється карбонат кальцію у формі фатериту. Зі зниженням концентрації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і поступовим збільшенням реакційної води на поверхні фатеритного ядра починають формуватися кальцитні пелюстки, які збираються у пакети. На поверхні позитивно зарядженого ектокальцитного

карбонатного ядра в нанореакторі формується компенсуючий гідроксидний шар ( $\text{OH}^-$ ). Поступово відбувається молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливорозчинними ПАР.

Однак в інших роботах [4] стверджується, що, оскільки наноемульсійний реактор є системою високодинамічною, то будь-яке переміщення ультрадисперсних частинок твердої фази з емульсії в олеофазу маловірогідне. Автором висловлене припущення, що після досягнення певного розміру адсорбційно-сольватного шару емульсії, відбувається його миттєва перебудова з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому може сприяти підвищена сорбційна активність  $\text{CaCO}_3$  і здатність ПАР утримуватись на його поверхні за рахунок хімічних зв'язків.

Викладені в роботах [2,3] уявлення щодо дифузії метанолу в олійну фазу, сольобілізації ПАР молекулами  $\text{CH}_3\text{OH}$ , дифузійного перенесення сольобілізованої ПАР у водно-метанольну фазу та дифузії міцел надлужного сульфонату кальцію в олійну фазу, на думку автора [4], не відображають суті перебігу процесів, не пояснюють механізму утворення колоїдних дисперсій в реальних умовах з високою концентрацією різних поліморфних модифікацій  $\text{CaCO}_3$  та їх вплив на фізико-хімічні і експлуатаційні властивості надлужних тиксотропних систем.

Ним пропонується інше бачення перебігу процесу карбонатації з утворенням незвичної двохшарової міцели: "гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар". У малоконцентрованих розчинах гідрофільні групи ПАР, зв'язані з водою, метанолом і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  водневими зв'язками, утворюють об'ємне гідрофільне ядро, а їхні довгі вуглеводневі ланцюги  $\text{C}_9\text{...C}_{40}$  – формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ароматичного кільця через схильність його, завдяки  $\pi$ -зв'язкам, до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ).

В міцелі в процесі карбонатації утворюється карбонат кальцію у формі фатериту. Після досягнення певної величини, яка визначається природою ПАР, концентрацією води і метанолу, за підвищеної концентрації води починається утворення кальцитних пелюсток. Водночас ГЛШ збагачується водним розчином гідроксиду кальцію і метанолом, функція якого полягає в додатковому ущільненню адсорбційно-сольватного шару при забезпеченні його проникненості для  $\text{CO}_2$ . Завдяки цьому саме у ГЛШ формується пакет кальцитних «пелюсток».

Автор [4] вважає, що поза межами міцели нанодисперсний  $\text{CaCO}_3$  утворюватися не може. Ним же запропонована кохлеатна модель будови загусника надлужних мастил, коли в умовах високої концентрації ПАР, в об'ємі вуглеводневого розчину утворюється суцільна двовимірною гексагональна смектична чи пластинчата нематична фаза, паралельні шари якої згортаються в сигароподібні радіально замкнуті утворення — кохлеати.

Автор [5] пояснює перетворення емульсії сульфонату кальцію у оливі до тиксотропної системи після карбонатації утворенням певного типу карбонату кальцію, диспергованого в сульфонаті.

Як відомо, карбонат кальцію існує в чотирьох модифікаціях, одна аморфна і три кристалічні різновиди: кальцит, фатерит і арагоніт. Сульфонатне

мастило містить переважно кристалічний карбонат кальцію у формі кальциту з кінцевим розміром часточок в діапазоні від 150 аж до 5000 Å. Ці часточки кальциту складаються з тонких пластинок. Зміну реологічних властивостей системи при появі у ній кальциту автор [5] пояснює високим ступенем асоціації між цими паралельними пластинками.

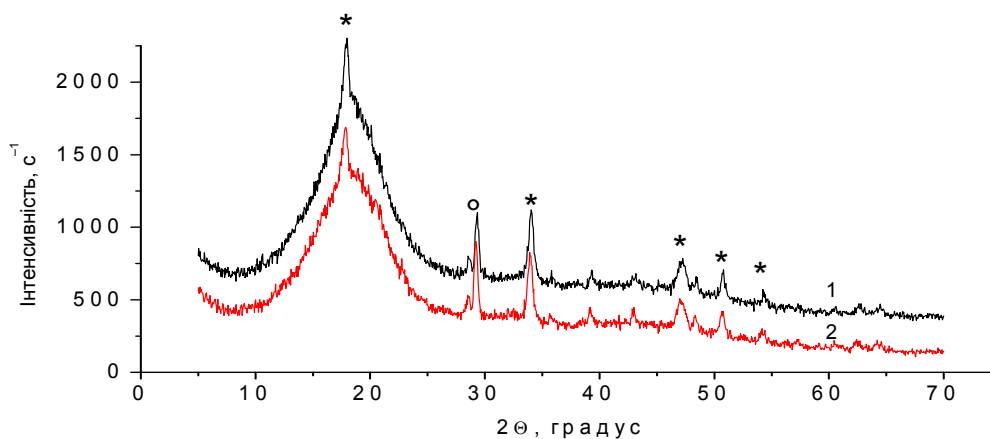
За даними досліджень [1] карбонат кальцію, утворений у процесі карбонатації, у надлужних комплексних карбоксилатних мастилах існує виключно у фатеритній кристалічній формі. Відомо, однак, що фатерит є майменш стабільним поліморфом карбонату кальцію і дуже рідко зустрічається у природі [6].

Як доводять автори [7], рН середовища при карбонатації є найбільш важливим фактором, що стосується поліморфізму карбонату кальцію. Фатерит є головним продуктом в діапазоні рН між 8,5 та 10,0. Кальцит є домінантним продуктом за величини рН вище за 12.

При виготовленні комплексних сульфонатних мастил процес синтезу карбонату кальцію відбувається при надлишковій кількості  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що необхідна для подальшої нейтралізації кислот-комплексоутворювачів. Такий перенасичений лужний розчин, мабуть, сприяє швидкому утворенню саме кальцитної форми  $\text{CaCO}_3$ .

Для встановлення форми існування карбонату кальцію в олеомастилах застосовували методи рентгенофазового аналізу (РФА) та ІЧ-Фур'є спектроскопії. Дифрактограми одержували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром у відбитих променях і геометрією фокусування рентгенівських променів по Бреггу-Брентано. ІЧ спектри олеомастил в інтервалі  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  реєстрували за допомогою ІЧ спектрометра з перетворенням Фур'є Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Мاستила наносили у вигляді тонкої плівки на віконце кювети з КВг.

Дифрактограми олеомастил на стеараті та олеаті кальцію, зображені на рис. 1, у незначній мірі відрізняються в залежності від мастила. Дифракційні рефлекси відповідають кристалічним фазам карбонату кальцію (кальциту) (JCPDS # 86-2341) та гідроксиду кальцію (JCPDS # 84-1267). Домінантним дифракційним рефлексом кальцитної кристалічної форми  $\text{CaCO}_3$  є пік при  $29,13^\circ$ . Інші дифракційні піки відносяться до  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  –  $17,78, 28,42, 33,85, 47,08$  та  $50,84^\circ$ . Масовий вміст  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , розрахований з використанням програми Match! V.1.9a, складає для мастила на олеаті кальцію 53/47, а на стеараті кальцію 59/41.

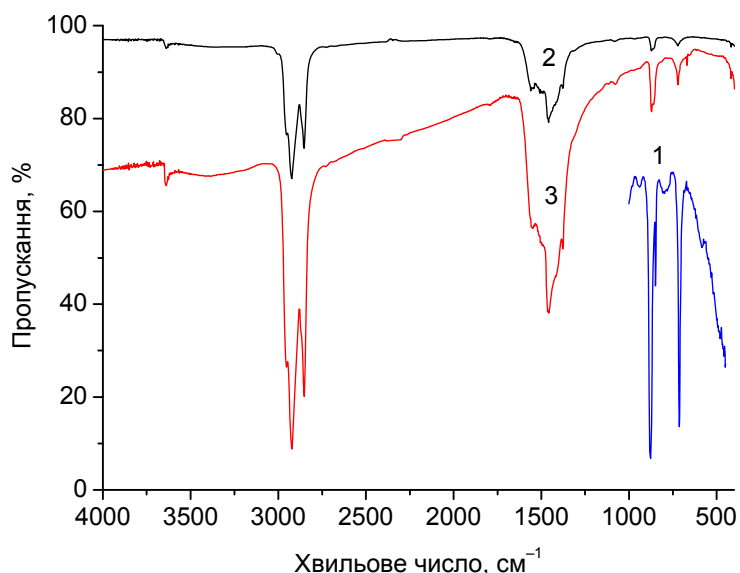


**Рис.1.** Дифрактограми олеомастил на олеаті (1) та стеараті кальцію (2). \* –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o –  $\text{CaCO}_3$  кальцит

Дисперсійне середовище, нафтова олива, є причиною появи широкого дифракційного гало при  $2\Theta=10-25^\circ$ .

Дифракційні рефлекси, характерні для фатериту та арагоніту, на рис. 1 не спостерігаються.

Для встановлення форми існування карбонату кальцію в олеомастилах залучали також методика ІЧ-Фур'є спектроскопії. ІЧ-спектри олеомастил представлено на рис. 2, свідчать про майже повну ідентичність складу мастил.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри порошку кальциту (1) та олеомастил на олеаті (2) і стеараті (3) кальцію

Найявніша смуга поглинання в області  $3643\text{ см}^{-1}$  в ІЧ спектрах пов'язана з валентними коливаннями ОН-групи в гідроксиді кальцію. Смуги поглинання при  $2950-2850\text{ см}^{-1}$  та в області  $1500\text{ см}^{-1}$  відносяться до валентних та деформаційних коливань аліфатичних СН-груп. Особливу зацікавленість викликає положення піків в області  $850-880\text{ см}^{-1}$ . Ця область в спектрі відповідає різним формам карбонату кальцію [8]. Смуги поглинання в області  $858-862\text{ см}^{-1}$  характеризує аморфний карбонат кальцію. Пік в області  $880-885\text{ см}^{-1}$  відповідає кальцитній формі карбонату кальцію. Пік в області  $875-877\text{ см}^{-1}$  – фатеритній.

В ІЧ-спектрах олеомастил на олеаті і стеараті кальцію в області  $850-880\text{ см}^{-1}$  спостерігаються дві смуги з частотами  $872$  та  $860\text{ см}^{-1}$ , перша з них не вписується в запропоновані вище інтервали [8]. В ІЧ-спектрі порошку кальциту, цілеспрямовано записаному для прояснення ситуації, спостерігаються смуги з частотами  $878$  та  $848\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 1), що також не вписуються в запропоновані інтервали для кальциту. Тому викликає сумнів в використанні даної методики для ідентифікації модифікацій карбонату кальцію.

В той же час РФА беззаперечно вказує на існування тільки двох кристалічних фаз кальциту та гідроксиду кальцію. Методика синтезу  $\text{CaCO}_3$  основана на взаємодії дисперсії гідроксиду кальцію з вуглекислим газом в нафтовій оливі. Зважаючи на це, не викликає сумніву, що неорганічна фаза загусника представляє собою композит типу ядро-оболонка. Ядро – це  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а оболонка – карбонат кальцію у формі кальциту.

Це явище подібне тому яке, спостерігають у системах надлужних сульфонатних мастил, де кальцит є домінуючою кристалічною формою [5], та відмінне від того, що має місце у карбоксилатних мастилах, де присутній виключно фатерит [1].

Надлужні сульфатні мастила виявляють високі змащувальні властивості [9]. Автор [4] пояснює це кохлеатною міцелярною будовою. На його думку, кохлеати в зоні тертя, орієнтуючись гідрофільною поверхнею до поверхні металу чи інших гідрофільних поверхонь тертя, заповнюють на них найменші нерівності нанодисперсним карбонатом кальцію з формуванням міцної граничної плівки. За низьких навантажень стійкість граничного шару забезпечує нанодисперсний кальцит у формі “пелюсток”. За високих – кохлеат розгортається в міру збільшення навантажень. При цьому кальцитні міцелярні агрегати не руйнуються [2,3], а за необхідністю вивільняються з кальцитних пелюсток з утворенням ефективних захисних плівок типу “риб’ячої луски” [9].

На рис. 3 наведені трибологічні характеристики олеомастил у порівнянні з товарним комплексним сульфатним мастилом Total Ceran HV (Франція).

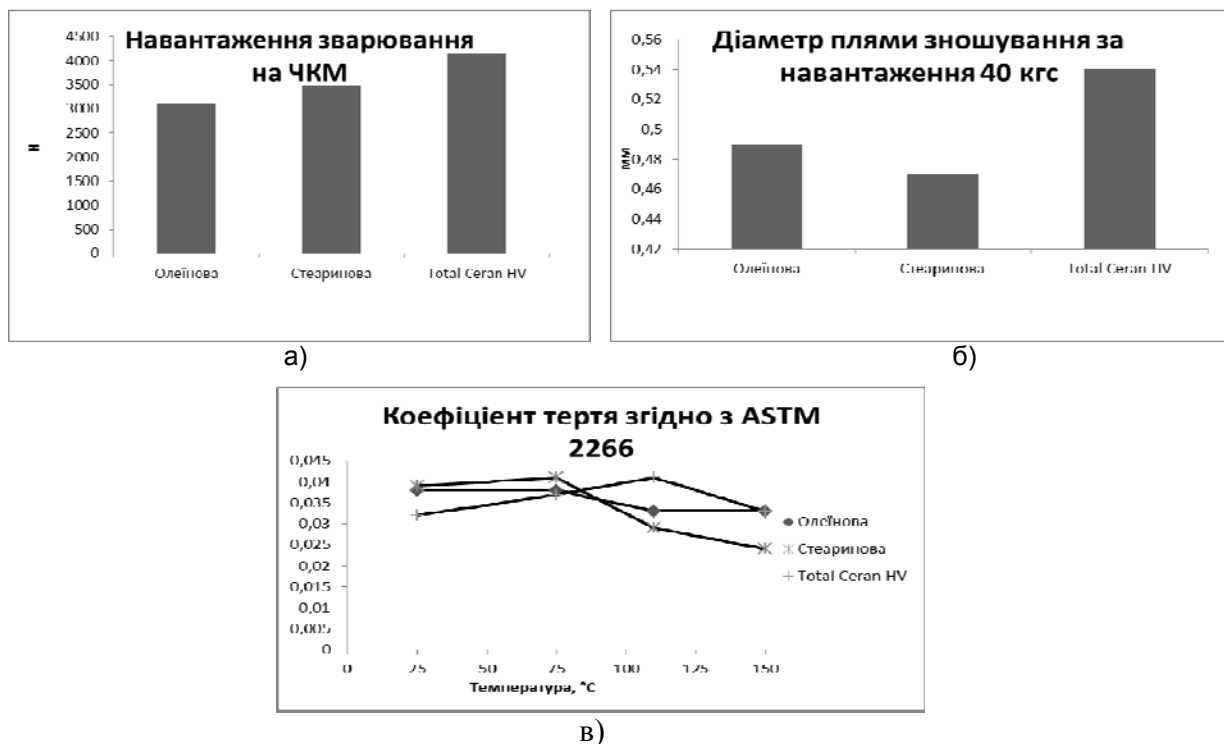


Рис. 3. Трибологічні характеристики олеомастил

Показник навантаження зварювання ( $P_z$ ) визначено на чотирикульковій машині тертя за ГОСТ9490. Значення  $P_z$  (рис.3, а) для всіх мастил перевищує 3000 Н, що свідчить про їхні високі антизадирні властивості. Треба відмітити, що для досягнення певного рівня  $P_z$  у складі мастил застосовують сірковмісні добавки або наповнювачі. Часто це негативно позначається на антикорозійній чи антиокиснювальній стійкості мастила. Така тенденція виявлена, наприклад, у сульфатних мастилах, що містять сірку у складі компонентів загусника. Тому в товарних комплексних сульфатних мастилах типу Ceran HV обов’язково присутні інгібітори корозії та окиснення.

В олеомастилах високі значення  $P_z$  досягнуто тільки за рахунок системи загусника без введення поліфункційних додатків.

Протизношувальні (діаметр плями зношування) та антифрикційні (коефіцієнт тертя) властивості олеомастил визначено за методикою ASTM D 2266. Випробування проводилися на машині тертя типу Falex FB Wear Test Machine. Характеристики мастил досліджені за наступними параметрами чотирьохкулькової пари тертя:



- частота обертання – 1200 хв<sup>-1</sup>;
- навантаження – 392 Н (40 кгс);
- температура випробування – 25°C та додатково – 75, 110 і 150°C;
- термін випробування – 1 год.

Характеристика протизношувальних властивостей мастил, а саме, діаметр плями зношування (Scar Diameter, D4Bs) – усереднене значення діаметра плям зношування сталевих куль. На рис.3б наведені значення D4Bs при 25°C. Видно, що цей показник у олеомастил мінімальний і переважає D4Bs мастила Total Ceran HV.

В якості характеристики антифрикційних властивостей мастил вимірювали величину коефіцієнта тертя (Coefficient of Friction,  $f$ ) – середнє значення, усталене протягом останніх 10 хв. випробування на чотирьохкульковій парі тертя. На рис.3в показано залежність коефіцієнта тертя від температури. Як свідчать результати випробувань, коефіцієнт тертя олеомастил достатньо низький у всьому діапазоні температур, а відповідно до ASTM D 2266 – особливо низький (0,024) для мастила на стеариновій кислоті при 150°C. За температур, вищих 120°C, олеомастила за антифрикційними характеристиками переважають комплексні сульфатні мастила.

Згідно з встановленою нами сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок типу ядро-оболонка їх можна уявити собі як групу мініатюрних кульок. Ці кульки можуть розділяти дві металічні поверхні за наявного відносного руху між ними, легко посуватися вздовж поверхні тертя, забезпечувати їй захист та запобігати прямому контакту між поверхнями, ефективно зменшувати тертя та зношування, що підтверджується результатами наших досліджень.

### Висновки

1. Започатковано розроблення нового покоління високотемпературних антифрикційних мастил, складовою загусника яких є речовини, що отримуються з відновлювальної природної сировини.
2. Методом рентгенофазового аналізу та ІЧ-Фур'є спектроскопії встановлено, що в олеомастилах загусник представляє собою композит типу ядро-оболонка, причому оболонка представлена виключно кальцитною модифікацією карбонату кальцію.
3. За рівнем трибологічних характеристик олеомастила відповідають необхідному рівню для антифрикційних мастил і не поступаються кращим представникам надлужних комплексних сульфатних мастил, до складу яких введені пакети багатофункційних додатків.
4. Оскільки олеомастила не містять додатків, усі їхні позитивні властивості забезпечуються системою загусника.

### Список використаної літератури

1. Zhang R. Development and characterisation of high performance overbased calcium oleate complex grease / R. Zhang // Eurogrease, 2009. — № 4. — P. 15–24.
2. Kobylyansky E.V. Lubricating Properties of Thixotropic Systems Based on Overbased Calcium Sulphonate / Kobylyansky E.V., Mishchuk O.A., Ishchuk Yu.L. // Lubrication Science. — 2004. — V. 16, No. 3. — P. 293–302.
3. Кобилянський Є.В. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтшулер // Катализ и нефтехимия. — 2005. — № 13. — С. 1–8.
4. Поп Г.С. Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемulsії / Г.С. Поп // Катализ и нефтехимия. — 2012. — № 20. — С. 35–37.
5. Muir R.J. High performance calcium sulfonate complex lubricating grease / R.J.Muir // NLGI Spokesman. — 1988. — Vol. 52, № 4/ — P. 140–146.
6. Sawada K. The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates / Sawada K. // Pure and Applied Chemistry. — 1997. — Vol. 69, № 5. — P. 921–928.

7. Tai C.Y., Chen F.B. Polymorphism of CaCO<sub>3</sub> precipitated in a constant-composition environment / C.Y.Tai, F.B.Chen // AIChE Journal. — 1998. — Vol. 44, № 8. — P. 1790–1798.

8. Пат. 0092404 США, МКИ C10M 129/26. Overbased metal carboxylate complex grease and process for making: Пат. 0092404 США, МКИ C10M 129/26 R.Zhang (US), J.I.Ford (US), M.E.Hopkins (US); OMGAMERICAS, INC., Westlake (US). — № 12/995680; Заявл. 22.04.2009; Опубл. 28.12.2010, НКИ 508/460. — 9 с.

9. Macwood W. Calcium Sulfonate Complex Grease. The Next Generation Food Machinery Grease. Annual General Meeting / Macwood W., Muir R., Dunn W. // NLGI Spokesman. — 2003. — V. 67, No. 2. — P. 17–23.

Надійшла до редколегії 05.04.2013.

**Ю.В.Велигорская, А.А.Папейкин, Л.В.Железный Н.В.Борисенко СТРОЕНИЕ СТРУКТУРНОГО КАРКАСА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛЕОСМАЗОК**

*Для создания технологии производства нового класса высокотемпературных смазок в состав их загустителя кроме карбоната кальция добавлены ПАВ природного происхождения, а именно кальциевые мыла жирных кислот. Эти смазки получили общее название "олеосмазки". В данной работе представлены результаты исследования строения структурного каркаса и трибологических характеристик олеосмазок, полученных с использованием стеарата и олеата кальция в качестве органического компонента сверхщелочного загустителя.*

**Ключевые слова:** олеосмазки, жирные кислоты, карбонат кальция, сверхщелочной загуститель, трибологические характеристики.

**Ju. Veligorskaya, O. Papeikin, L. Zhelezny, N. Borysenko THE CONSTRUCTION OF THE STRUCTURAL FRAME AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OLEOGREASES**

*To create the technology of oils into the composition of thickener which, besides calcium carbonate are surfactants of natural origin - calcium soaps of fatty acids. These oils have a common name "oleogreases."*

*This paper presents the results of researches of the construction of the structural frame and tribological properties oleogreases made by using calcium stearate and oleate of calcium as the organic component thickener.*

*To ascertainment a form of the existence of calcium carbonate in oleogreases are used methods of X-ray diffraction analysis (XRD), IR spectroscopy and diffraction pattern are obtained on an automatic diffractometer. The obtained results show that diffraction reflections corresponding crystalline phases of calcium carbonate (calcite) and calcium hydroxide. At the same time, XRD indicates the existence of only two crystalline phases calcite and calcium hydroxide.*

*Overbased sulfonate greases exhibit high lubricating properties. Index welding load (Pw) is defined by four-ball machine of friction GOST9490 and has high value for all greases, indicating their high extreme pressure properties. Antiwear (diameter spots wear) and antifricition (coefficient of friction) properties of oleogreases are determined by the method of ASTM D 2266. Index diameter spots wear in oleogreases is minimal, while both temperature above 120 °C, oleogreases for antifricition characteristics predominate complex sulfonate greases.*

*In accordance with our established spherical crystal structure of nanoscale particles such as core-shell can be imagined as a group of tiny balls. These balls can separate two metal surfaces by existing relative motion between them, easily move along the surface of friction, ensure its protection and prevent direct contact between the surfaces, effectively reduce friction and wear, which are demonstrated by the results of our researches.*

**Key words:** oleogreases, fatty acids, calcium carbonate, overbased thickener, tribological properties.

**Велигорская Юлия Владимировна** – ведущий инженер отдела смазок, ГП «Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА», Киев, Украина, e-mail: [veligorskaya21@mail.ru](mailto:veligorskaya21@mail.ru)

**Папейкин Алексей Александрович** – канд. тех. наук, ведущий научный сотрудник, ГП «Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА», Киев, Украина, e-mail: [oleksaop@gmail.com](mailto:oleksaop@gmail.com)

**Железный Леонид Витальевич** – канд. хим. наук, заведующий отделом смазок, ГП «Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА», Киев, Украина, e-mail: [leonid\\_zhelezny@mail.ru](mailto:leonid_zhelezny@mail.ru)

**Борисенко Николай Васильевич** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник заведующий отделом оксидных нанокмозитов, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: [borysenko@yahoo.com](mailto:borysenko@yahoo.com).

UDC 546

**E.I.Volkova**, Cand. Sci.(Chem.), **V.V.Priedsyky**, Dr. Sci.(Chem.), Prof.  
(Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University»,  
83001 Donetsk, Ukraine)

### CARBON NANOTUBES AND THEIR PROPERTIES IN THE COURSE IN NANOMATERIALS FOR ENGINEERING STUDENTS

*The article describes the sequence of presentation of the basic concepts and achievements of nanotechnology, nanomaterials types, the core technologies of their formation, methods of investigation of nanostructures, the basic physical and chemical properties of nanomaterials, the latest advances in the use of nanomaterials and nanotechnologies in various branches of engineering.*

*In the lecture course, students are introduced to the basic concepts and ideas of nanotechnology and nanomaterials, their classification and basic properties, methods of nanostructures' forming.*

*In the theoretical material of the lecture course the latest achievements in the field of nanomaterials are considered with the focus on graphene, carbon nanotubes and fullerenes. All of these materials are constructed with carbon atoms. Listeners' attention is drawn to the fact that certain special arrangement of carbon atoms can drastically change the properties of the material if created with the specific arrangement of atoms. A necessary condition for such a review is appropriate schematic arrangement of atoms.*

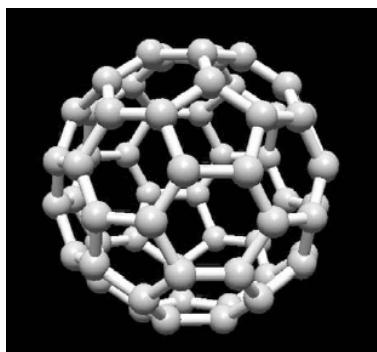
*Lecture material is related to the latest developments in nanotechnology, and is divided into teaching units in line with some of the brightest main results obtained in such critical areas as nanotechnology: nanobiology, nanomaterials, nanochemistry, nano, nanoengineering, nanoelectronics, nanoenergetika, nanotechnology safety.*

**Key words:** nanotechnology, nanotube, nanostructure, fulleren, engineering education.

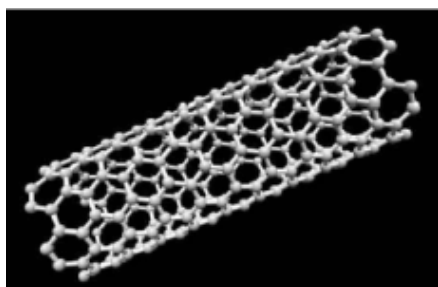
A course in nanotechnology and nanomaterials is now systematically read for engineering students attaining a master degree at Donetsk national technical university. The aim of the course is to give central concepts and ideas of nanotechnology, show various kinds of nanomaterials and their classification, study their specific physical and chemical properties, and also the most important methods of their fabrication and investigation.

A special interest among nanomaterials belongs to such carbon materials as fullerenes, graphene and nanotubes. The students' interest is drawn to the fact that all these materials are formed from only one element.

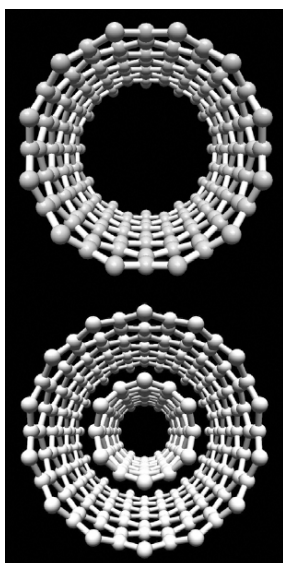
Carbon nanotubes (CNTs) were discovered in 1991 by Sumio Iijima of the NEC laboratory in Tsukuba, Japan, during high-resolution transmission electron microscopy (TEM) observation of soot generated from the electrical discharge between two carbon electrodes. The discovery was accidental, although it would not have been possible without Iijima's excellent microscopist skills and expertise. What Iijima was, in fact, studying were C<sub>60</sub> molecules, also known as *buckminsterfullerenes*, previously discovered by Harold Kroto and Richard Smalley during the 1970s. Kroto and Smalley found that under the right arc-discharge conditions, carbon atoms would self-assemble spontaneously into molecules of specific shapes, such as the C<sub>60</sub> molecule (see Figure 1).



**Figure 1.** Bucky ball: C<sub>60</sub> molecule (computer simulation)



**Figure 2.** Graphite sheet wrapped into a cylinder to form a carbon nanotube (CNT)



**Figure 3.** Single-walled and multiwalled carbon nanotubes

However, as shown by Iijima's discovery, under different experimental conditions, carbon atoms can instead self-assemble into CNTs.

CNTs are cylindrical molecules with a diameter ranging from 1 nm to a few nanometers and length up to a few micrometers. Their structure consists of a graphite sheet wrapped into a cylinder (see Figure 2). Depending on the processing conditions, CNTs can be either single-walled or multiwalled (see Figure 3).

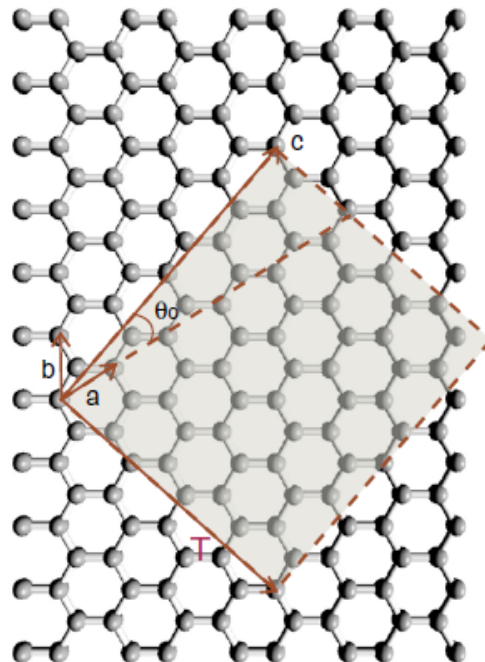
Single-walled nanotubes (SWNTs) may be metallic or semiconductor, depending on the orientation of the hexagonal network with respect to the nanotube long axis, a property known as *chirality*. In particular, CNTs can be classified by a chiral vector, given by

$$C = na + mb$$

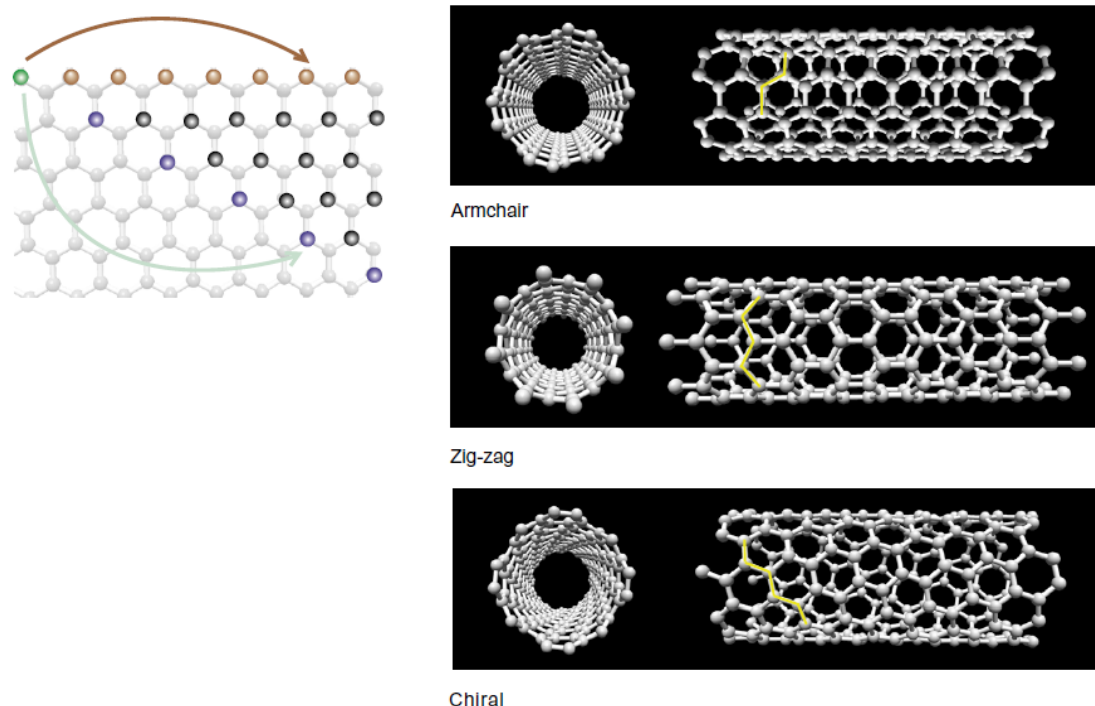
where  $a$  and  $b$  are unit vectors and  $n$ ,  $m$  are chiral vector numbers that characterize the orientation of the hexagons in a corresponding graphene sheet (see Figure 4). In this configuration, the magnitude of the chiral vector  $C$  is the circumference of the nanotube, and its direction relative to the unit vector  $a$  is the chiral angle  $\theta_0$ . The translation vector  $T$  defines the nanotube unit cell length, which is thus perpendicular to  $C$ . These parameters describe the way in which the graphite sheets are rolled up to form a tube structure. In this regard, three types of CNTs are possible: armchair, zigzag, or chiral (see Figure 5). An armchair nanotube is formed when  $n = m$ . In Figure 5 this occurs when the green atom matches the blue atom. The zigzag nanotube forms when  $m = 0$  (the green atom matches the red atom).

The chiral type occurs when the chiral vector numbers ( $n$ ,  $m$ ) can assume any integer values and the chiral angle is intermediate between 0 and 30 (Figure 5). Among these three different types, armchair SWCNTs are metals, those with  $n-m = k$  ( $k$  is an integer) are semiconductors with a small band gap, and the remainder are semiconductors with a band gap that is inversely proportional to the CNT diameter.

Carbon nanotubes exhibit various unique properties, such as the ability to withstand large stresses with little elastic deformation (Young's modulus = 1000 GPa), the capacity to endure enormous tensile stresses (30 GPa), and the aptitude of exhibiting superior current densities ( $10^9 \text{ A/cm}^2$ ) and thermal conductivity (6000 W/mK). These two latter properties are due to the nearly 1-D electronic structure in metallic SWNTs and multiwalled nanotubes (MWNTs), which leads to ballistic transport, and the ease by which phonons propagate along the nanotube, respectively.



**Figure 4.** Graphene sheet rolled into a cylinder described by unit vectors  $a$  and  $b$ , chiral angle  $\theta_0$ , chiral vector  $C$ , and translation vector  $T$ . The figure represents a (4,2) nanotube, where the shaded area is one unit cell. (Adapted from Barry J. Cox and James Hill, University of Wollongong, Australia)



**Figure 5.** Chirality in nanotubes, describing the way in which the graphite sheets are rolled up to form a particular tube structure.

So far, researchers around the world have been devising several methodologies to synthesize carbon nanotubes. The most common methods are the arc-discharge technique and chemical vapor deposition. These methods have seen significant improvements over the years, but they still suffer from (1) low yield, (2) very high cost, (3) difficulty in tuning the diameter of the nanotubes, and (4) difficulty in producing a single type of CNT without impurities. Table 1 shows some of the advantages and disadvantages of these current methods.

**Table 1.** Advantages and Disadvantages of Widely Used Techniques to Synthesize CNTs

Method	Type of Nanotubes	Diameter	Length	Advantages	Disadvantages
Laser vaporization	SWNT	1-2 nm	-	Few defects, good size control	Very expensive
Arc discharge	SWNT/MWNT	0.6-1.4 nm/10 nm	Short	Easy to produce, few defects	Random sizes, short length
CVD	SWNT/MWNT	0.6-4 nm/10-240 nm	Long	Easy to produce	Usually MWNT, defects

Although these techniques have been the subject of considerable research, there are still many questions with respect to the processing variables that may condition the formation and growth of CNTs. Some noteworthy parameters that seem to affect the production of CNTs are temperature, pressure, and the type of catalyst used. As an alternative to the methods shown in Table 1, one other route for generating CNTs that could become promising in the near future is the process of metal dusting. Simply, metal dusting is the disintegration of metallic alloys by corrosion, which is initiated by exposure of pure metals or metallic alloys to strongly



carburizing atmospheres. The result of the decomposition is a mixture of metal particles and carbon nanostructures. The great advantages of this catalytic route are that carbon nanotubes can be produced at moderate temperatures (around 650–750°C) in large volumes as well as low cost and their structure can be tailored by the catalytic properties of the metal or alloy selected. However, this method still requires further investigation».

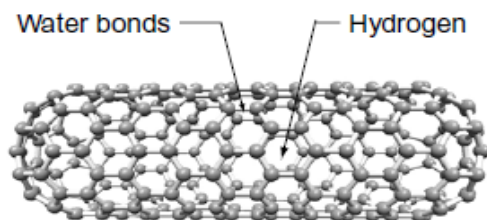
Analyzing the structure of fullerene molecules, it is interesting to mention the analogy with filigree building constructions by the American R.B.Fuller. Such spherical molecules have much free space inside and may serve as reservoirs for various purposes, e.g. reservoirs of hydrogen molecules, which is very interesting in energetics.

However, these methods may dissolve some of the CNTs, cause structural damage to CNTs, or be unable to remove large particle aggregates. In addition, these purity-driven techniques tend to be very expensive.

Nevertheless, due to these outstanding properties, carbon nanotubes are likely to play a vital role in various areas, such as nanocomposites, nanoelectronics, hydrogen storage, field emission devices, and nanosensors. The area of nanocomposites is perhaps the first area where CNTs will have a commercial impact. Due to the outstanding modulus and tensile strength resulting from the covalent bonds between the carbon atoms, CNTs are one of the strongest materials known. In addition, CNTs exhibit a high aspect ratio. Therefore, CNTs are ideal as a reinforcement phase. In recent years, good progress has been made in developing CNT-based nanocomposites. In fact, several investigations have shown important enhancements in mechanical, electrical, and thermal properties of nanocomposite materials. However, significant challenges still remain—for example, tailoring the uniformity of dispersion within the matrix, controlling the alignment of CNTs, and making sure that there is a good interfacial bond between the CNTs and the matrix. Furthermore, due to the high cost of CNTs, particularly of pure SWCNTs, the addition of CNTs has been restricted to about 5% in weight.».

Specifically, the U.S. Department of Energy (DOE) has set the technological benchmark to 6.5 wt% (ratio of hydrogen to storage material). Currently, these hydrogen levels can be achieved by using gaseous and liquid hydrogen.

However, gaseous hydrogen occupies large volumes, whereas liquid hydrogen requires cryogenic containers, which drastically increase the system's overall cost.



**Figure 6.** Carbon nanotubes (CNTs) for hydrogen storage

Solid-state hydrogen is thus the most promising route for hydrogen storage. Several publications have reported very high hydrogen storage capabilities in CNTs, ranging from 10 wt% to less than 0.1 wt% (see Figure 6). These experiments have been performed at ambient pressure and temperature, high pressure and room temperature, and cryogenic temperature.

However, many of these experiments have been difficult to reproduce. This has been attributed to several factors, such as a large variation in the type and purity of CNTs tested as well as some difficulties in the characterization procedure. In addition, the mechanisms of hydrogen adsorption and the nature of chemical interaction have not yet been understood. Although some researchers claim that the

major portion of hydrogen absorption is due to trapping sites, namely dangling bonds, with energies between 4.4 eV and 2.3 eV, depending on the trapping site, others argue that hydrogen trapping sites in carbon-related materials are either a result of physisorption (0.1 eV) or chemisorption (2–3 eV). Currently, the number of hydrogen trapping sites available under normal conditions is not sufficient to fulfill the goals set by DOE».

The material of the lecture about contemporary achievements of nanotechnology should be divided into didactic units in accordance with bright results in such important fields as nanobiology, nanoelectronics, nanoenergetics, nanotechnology for safety etc.

«In the area of nanoelectronics, CNTs have been sought as the new generation of interconnect structures as well as field-effect transistors.

Interconnects, which carry the electrical signals between transistors, are currently made of copper, but as electronic circuits continue to shrink, copper interconnects will suffer from overheating.

Conventional metal wires can typically exhibit current densities of  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> until resistive heating becomes a problem. On the other hand, because of the nearly one-dimensional electronic structure of CNTs, electronic transport in metallic SWNTs occurs ballistically along the nanotube length, allowing the conduction of high currents with no heating. In fact, current densities up to  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> have been observed in SWCNTs. This is because the electronic states are confined in the directions perpendicular to the tube axis. As a result, the remaining conduction path occurs along the tube axis. Due to the lack of phonon and/or impurity scattering perpendicular to the tube, CNTs behave as 1-D ballistic conductors.

Field-effect transistors (FETs), a type of transistor used for weak signal amplification, are currently made from silicon. However, these devices are still a few hundred nanometers in size. The use of CNTs with sizes less than 1 nanometer in

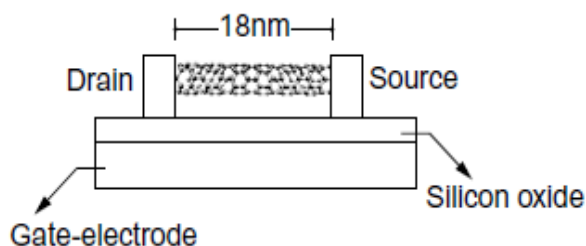


Figure 7. Typical field-effect transistor (FET)

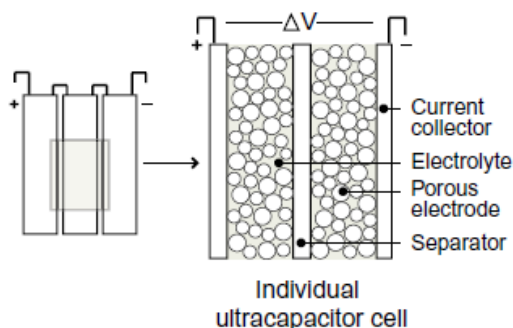
diameter would allow more of these switches to be part of a chip. In an FET, the current flows through a CNT with semiconductor properties along a path called the *channel*. At one side of the channel is a gold electrode called the *source*; at the other side of the channel is a gold electrode called the *drain* (see Figure 7). When a small voltage is applied to the silicon

substrate, which acts as a gate in FETs, the conductivity of the CNT can change by more than a million times, allowing a FET to amplify a signal. Still in the area of nanoelectronics, a more challenging idea is to build entire electronic circuits out of CNTs, making use of their metallic and semiconducting properties. In this case, semiconducting CNTs are aligned on an insulator substrate, whereas metallic CNTs are placed above in close proximity to the bottom layer. By controlling the current, the top CNTs can be made to contact the bottom CNTs, producing a metal-semiconductor junction that acts as a switch.

Another application for CNTs is in the area of fuel cells and batteries, both for storage purposes. In the case of fuel cells, CNTs have been sought to store hydrogen,

particularly for automotive applications, where hydrogen should be contained in small volumes and weights, yet enabling reasonable driving distances (500 Km).

Another area in which CNTs can potentially be of great interest is the field of supercapacitors. This is because CNTs exhibit high porosity, large specific surface area, high electrical conductivity, and chemical stability. In a conventional capacitor,

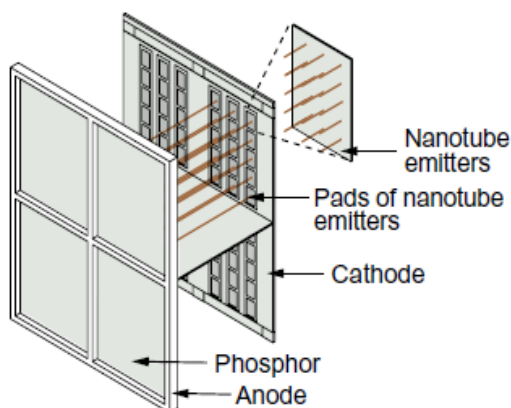


**Figure 8.** Schematic of a supercapacitor

energy is typically stored by the transfer of electrons from one metal electrode to another metal electrode separated by an electronically insulating material. The capacitance depends on the separation distance and the dielectric material inserted between electrodes. In the case of a supercapacitor, there is instead an electrical double layer (see Figure 8). Each layer contains a highly porous electrode suspended within an electrolyte.

An applied potential on the positive electrode attracts the negative ions in the electrolyte, whereas the potential on the negative electrode attracts the positive ions. A dielectric material between the two electrodes prevents the charges from crossing between the two electrodes. If the electrodes are made of CNTs, the effective charge separation is about a nanometer, compared with separations on the order of micrometers for ordinary capacitors. This small separation, combined with a large surface area, is responsible for the high capacitance of these devices (one to two orders of magnitude higher than conventional capacitors). In addition, although it is an electrochemical device, no chemical reactions are involved, allowing the ultracapacitor to be rapidly charged and discharged hundreds of thousands of times. Supercapacitors employing multiwalled carbon nanotube electrodes have already achieved a capacitance ranging from 18 to 250 F/g.

Field emission is another area in which CNTs can prove particularly useful. As previously discussed, the concept of field emission involves the application of an



**Figure 9.** Flat-panel display

electrical field along the CNT axis to induce the emission of electrons from the end of the tube. So far, the research has been directed toward using SWCNTs and MWCNTs for flat-panel displays and lamps. In the case of flat-panel displays, used in televisions and computer monitors, an electric field directs the field-emitted electrons from the cathode, where the CNTs are located, to the anode, where the electrons hit a phosphorus screen and emit light (see Figure 9). The area of flat-panel displays has attracted a good deal of attention from the industrial community, including Motorola and Samsung, which

have produced several prototypes. Despite the potential market for this application, the current technology still suffers from several problems that are not easy to solve, such as the development of low-voltage phosphorus.



Obviously, once the technical problems are surpassed, the advantages of CNTs with respect to conventional liquid crystal displays are significant, in particular high brightness, a wide angle of view, and low power consumption. The technology for CNT-based lamps is imilar to the one used for flat-panel displays, comprising a front glass covered with the phosphor coating and a back cathode glass that includes the CNTs. CNT-based lamps are attractive because they are mercury-free while maintaining high efficiency and long lifetime».

After considerations of another obvious cases from various branches of nanoscience and technology the lecturer gives to students quite complete general picture of present-day achievements in nanotechnology.

### References

1. Ashby M.F. Nanomaterials, Nanotechnologies, and Design / M.F. Ashby, P.J. Ferreira, D.L. Shodek Burlington. — Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2009. — 540 p.
2. Edelstein A. S. Nanomaterials: Synthesis, properties and applications / A. S. Edelstein and R. C. Cammarata. — Institute of Physics, 1996.
3. A. N. Goldstein Handbook of nanophase materials / A. N. Goldstein. — CRC Press, 1997.
4. Hasono H. Nano materials from research to applications / H. Hasono, Y. Mishma, H. Takezoe, and K. J. D. Mackenzie. — Elsevier, 2006. — 419 p.
5. Koch C. C. Nano structured materials: Processing properties and applications / C. C. Koch. — Noyes Publications, 2002.
6. Lumley R. Nanoengineering of metallic materials / R. Lumley and A. Morton. — Nanostructure control of materials. — 2006. — P. 219–247.
7. Menzies S. / S. Menzies and D. P. Anderson. — J. Electrochem. Soc. — 1990. — V. 137. — P. 440.
8. Nazarov A. A. Handbook of nano science, engineering and technology / A. A. Nazarov and R. R. Mulyukov. — CRC Press, 2003. — 416 p.
9. C. P. Poole, Jr. Introduction to nano technology, Wiley-Interscience / C. P. Poole, Jr., and F. — J. Owens. — 2003. — 212 p.
10. Tench D. M. Metall / D. M. Tench and J. T. White. — Trans. A. — 1975. — V. 15. — P. 2039.
11. Weertman J. R. Mechanical properties, in: Nano materials: Synthesis, properties and applications / J. R. Weertman and R. S. Averbach. — Ch. 13, Institute of Physics, A. S. Edelstein C. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, 1953.
12. Edelstein A. S. Nanomaterials: Synthesis, properties and applications / A. S. Edelstein and R.C. Cammarata. — Institute of Physics Publishing, 2001.
13. Dupas C. Nanoscience: Nanotechnologies and nanophysics / C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani Springer, 2007.
14. C. P. Poole, Jr. Introduction to nanotechnology / C. P. Poole, Jr., and F. J. Owens John Wiley & Sons, 2003.
15. Kelsall R. Geoghegan Nanoscale science and technology / R. Kelsall, I. Hamley, and M. Geoghegan. — John Wiley & Sons, 2005.
16. Ajayan P. M. Nanocomposite science and technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. — Braun Wiley-VCH, 2003.
17. Koo J. Polymer nanocomposites / J. Koo. — McGraw-Hill, 2006.

*Надійшла до редколегії 07.09.2012.*

### ***Е.И.Волкова, В.В.Приседский УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ИХ СВОЙСТВА В КУРСЕ «НАНОМАТЕРИАЛЫ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ***

*В статье изложена последовательность представления основных понятий и достижений нанотехнологии, видов наноматериалов, основных технологий их формирования, методов исследования наноструктур, основных физических и химических свойств наноматериалов, современных достижений в применении наноматериалов и нанотехнологий в различных отраслях техники.*

В лекционном курсе студенты знакомятся с основными понятиями и представлениями нанотехнологии и наноматериалов, классификацией и их основными свойствами, методами формирования наноструктур.

В теоретическом материале лекционного курса при рассмотрении современных достижений в области наноматериалов, в первую очередь, основное внимание обращено на графен, углеродные нанотрубки и фуллерены. Все эти материалы созданы на основе атомов углерода. Внимание слушателей обращено на то, что определенное специальное расположение атомов углерода позволяет коренным образом изменить свойства материала, созданного с таким расположением атомов. Необходимым условием такого рассмотрения является схематическое изображение соответствующих расположений атомов.

Материал лекции, связанной с современными достижениями нанотехнологий, разбит на дидактические единицы в соответствии с некоторыми, наиболее яркими основными результатами, полученными в таких важнейших отраслях нанотехнологий как: нанобиология, наноматериалы, нанохимия, наномедицина, наноинженерия, наноэлектроника, наноэнергетика, нанотехнологии для безопасности.

**Ключевые слова:** нанотехнология, нанотрубка, наноструктура, фуллерен, инженерное образование.

#### **О.І.Волкова, В.В.Приседський ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ В КУРСІ «НАНОМАТЕРІАЛИ» ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІНЖЕНЕРНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ**

У статті викладена послідовність представлення основних понять і досягнень нанотехнології, видів наноматеріалів, основних технологій їх формування, методів дослідження наноструктур, основних фізичних і хімічних властивостей наноматеріалів, сучасних досягнень в застосуванні наноматеріалів і нанотехнологій у різних галузях техніки.

У лекційному курсі студенти знайомляться з основними поняттями та уявленнями нанотехнології і наноматеріалів, класифікацією та їх основними властивостями, методами формування наноструктур.

У теоретичному матеріалі лекційного курсу при розгляді сучасних досягнень в області наноматеріалів, в першу чергу, основна увага звернена на графен, вуглецеві нанотрубки і фулерени. Всі ці матеріали створені на основі атомів вуглецю. Увагу слухачів звернено на те, що певне спеціальне розташування атомів вуглецю дозволяє докорінно змінити властивості матеріалу, створеного з таким розташуванням атомів. Необхідною умовою такого розгляду є схематичне зображення відповідних розташувань атомів.

Матеріал лекції, пов'язаної з сучасними досягненнями нанотехнологій, розбитий на дидактичні одиниці у відповідності до деяких, найбільш яскравих основних результатів, отриманих в таких найважливіших галузях нанотехнологій як: нанобіології, наноматеріали, нанохімія, наномедицина, наноінженерія, наноелектроніка, наноенергетика, нанотехнології для безпеки.

**Ключові слова:** нанотехнологія, нанотрубка, наноструктура, фулерен, інженерна освіта.

**Приседский Вадим Викторович** – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua).

**Волкова Елена Ивановна** – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры общей химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [a.volkov@mail.ru](mailto:a.volkov@mail.ru).

### РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ АВТОРОВ сборника «Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія»

Рукопись статьи предоставляется в напечатанном виде на одном из трех языков: русском, украинском или английском, пронумерованных с первой до последней страницы. Кроме того, предоставляется электронная копия статьи на лазерном диске.

В соответствии с требованиями ВАК Украины (Бюл. ВАК України, 2003. — №1. — С. 2) статья должна включать: постановку проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами; анализ литературных источников; выделение нерешенных ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья; формулировка целей статьи (постановка задачи); изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных научных результатов; выводы и перспективы дальнейших разработок в данном направлении.

Структура статьи:

- УДК;
- фамилии и инициалы авторов, ученая степень, звание;
- полное наименование организации;
- название статьи;
- краткие аннотации на русском и украинском языках, и расширенная **до 2500** знаков английская аннотация;
- ключевые слова на русском, украинском и английском языках (до 15 слов);
- текст (**без размещенных по тексту рисунков**);
- список библиографических ссылок;
- на отдельных страницах рисунки и подписи к рисункам;
- на отдельной странице **русский, английский и украинский вариант ФИО авторов, названия статьи, аннотаций, ключевых слов.**

Таблицы, набранные в редакторе Word, размещаются по тексту. На полях рукописи карандашом отмечается место рисунков.

Текст должен быть отпечатан через один интервал на одной стороне листа бумаги формата А4 (210x297 мм), шрифт Arial, размер шрифта 12 пт. Поля страниц: левое и правое — 2,5 см, верхнее и нижнее — 2 см. Не допускаются отклонения от стандартных приемов набора в редакторе Word: лишние и жесткие пробелы, искусственные переносы, смещение шрифтов, уплотнение или разрежение шрифта и т.п.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ (СТ СЗВ 1052—78).

**Уравнения и формулы.** Все математические уравнения должны быть набраны в редакторе формул Word. Все символы элементов в химических формулах и математические символы ( $\lim$ ,  $\sin$ ,  $\exp$  и т.д.) набираются прямым шрифтом. Физические величины ( $R$ ,  $T$ ,  $E_A$ ,  $k$  и т.д.) набираются курсивным шрифтом, цифры — прямым. Цифровые коэффициенты и индексы в химических формулах набираются прямым шрифтом, буквенные – курсивом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится справа в круглых скобках.

Все вновь встречающиеся величины в уравнениях и формулах должны

быть пояснены с указанием их размерности ("где  $x$  – расстояние от оси, м; ...").

**Таблицы.** Таблицы нумеруются и размещаются непосредственно по тексту. Заголовки таблиц и граф необходимо писать с максимально допустимой краткостью, но полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке к таблице в скобках. Все строки таблиц должны быть пронумерованы в соответствующей колонке. Следует обратить внимание на правильность текста и его набора в головке таблицы. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней. Не допускается представление в таблицах больших необработанных массивов экспериментальных данных.

**Иллюстрации.** Рисунки должны быть представлены в распечатанном из соответствующих графических файлов виде, а в электронном виде сохранены как отдельные файлы.

Надписи в поле рисунка следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок.

Фотографии должны быть четкими и контрастными.

Подписи к рисункам на отдельной странице должны быть максимально краткими. Все иллюстрации должны быть пронумерованы в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи, и номерами привязаны к подрисуночным подписям. На распечатках рисунков следует обозначить его порядковый номер, фамилию автора, название статьи.

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

Библиографический список составляют в соответствии с ДСТУ ГОСТ 7.1:2006 «Система стандартов по информации, библиотечной и издательской деятельности. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления»

• **К рукописи необходимо приложить:**

- сопроводительное письмо от организации, где выполнена работа;
  - выписку из протокола заседания Ученого совета организации (либо Акт экспертизы) с выводом о возможности опубликования материалов статьи в открытой печати;
  - рецензию на статью;
  - данные об авторах — фамилия, полное имя и отчество, место работы, контактные телефоны (домашний, рабочий, мобильный), адрес для переписки, E-mail.
- Отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору экземпляр статьи.
  - Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего сборника является основанием для отклонения представляемых статей.