

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение
«Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15)

В журнале публикуются результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии, в том числе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, направленному синтезу органических соединений, процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии, физико-химическим основам получения новых материалов.

Главный редактор:

Елохов Александр Михайлович, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Редакционный совет

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д-р хим. наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.

Ашихмина Тамара Яковлевна, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, Вятский государственный университет, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров.

Балакирев Владимир Федорович, д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН, Заслуженный деятель науки и техники РФ, Лауреат Государственной премии РФ, Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург.

Введенский Александр Викторович, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж;

Данилов Вячеслав Петрович, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва.

Долганов Александр Викторович, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск.

Ильин Константин Кузьмич, д-р хим. наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов.

Ким Дмитрий Гыманович, д-р хим. наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск.

Майстренко Валерий Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Башкирский государственный университет, Уфа.

Решетников Сергей Максимович, д-р хим. наук, профессор, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Сайкова Светлана Васильевна, д-р хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Красноярск.

Сафармамдзода Сафармамд Муборакишо, д-р хим. наук, профессор, Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан.

Стрельников Владимир Николаевич, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь.

Улахович Николай Алексеевич, д-р хим. наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань.

Шкляев Юрий Владимирович, д-р хим. наук, профессор, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Редакционная коллегия

Дегтев Михаил Иванович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Зубарев Михаил Павлович, канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кистанова Наталья Сергеевна, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кудряшова Ольга Станиславовна, д-р хим. наук, профессор, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь

Леснов Андрей Евгеньевич, д-р хим. наук, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Мазунин Сергей Александрович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Масливец Андрей Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Машевская Ирина Владимировна, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Шейн Анатолий Борисович, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Шуров Сергей Николаевич, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Издание включено в национальную информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Подробные сведения о журнале, его редакционная политика и условия публикации размещены на интернет-сайте <http://press.psu.ru/index.php/chem>

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство ПИ № ФС 77-66772 от 08.08.2016 г.

Founder: Perm State University (15, Bukirevst., Perm, 614990, Russia)

The journal publishes the results of original research and reviews on the main areas of chemistry, including the physico-chemical analysis of multicomponent systems, targeted synthesis of organic compounds, processes of metal ions complexation with organic ligands, electrochemical processes and corrosion protection, physical and chemical foundations synthesis new materials.

Chief Editor:

Aleksandr M. Elokhov, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Editorial Board:

Yaroslav G. Avdeev, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Tamara Ya. Ashikhmina, Doctor of Engineering Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kirov, Russia.

Vladimir F. Balakirev, Doctor of Chemical Science, Professor, Corresponding member of RAS, Advisor of RAS, Honored Worker of Science and Technology of Russia, Laureate of the State Prize of the Russia, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.

Aleksandr V. Vvedenskii, Doctor of Chemical Science, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia.

Vyacheslav P. Danilov, Doctor of Chemical Science, Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia.

Aleksandr V. Dolganov, Candidat of Chemical Science, Associate Professor, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia.

Konstantin K. Il'in, Doctor of Chemical Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Saratov State University, Saratov, Russia.

Dmitriy G. Kim, Doctor of Chemical Science, Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.

Valery N. Maistrenko, Doctor of Chemical Science, Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia.

Sergei M. Reshetnikov, Doctor of Chemical Science, Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russia.

Svetlana V. Saykova, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

Safarmamad M. Safarmamadzoda, Doctor of Chemical Science, Professor, Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan.

Vladimir N. Strel'nikov, Doctor of Engineering Science, Professor, Corresponding member of RAS, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Nikolay A. Ulakhovich, Doctor of Chemical Science, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Yuriy V. Shklyayev, Doctor of Chemical Science, Professor, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Editorial Staff:

Mikhail I. Degtev, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Mikhail P. Zubarev, Candidat of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Natalya S. Kistanova, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Olga S. Kudryashova, Doctor of Chemical Science., Professor, Natural Science Institute of Perm State University, Perm, Russia.

Andrey E. Lesnov, Doctor of Chemical Science, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Sergey A. Mazunin, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Irina V. Mashevskaya, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

Sergey N. Shurov, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

The journal is included in national information and analytical system «Russian Science Citation Index» (RISC).

Detailed information about the journal, its editorial policy and requirements for publication are provided at the website <http://press.psu.ru/index.php/chem>

The journal was registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media (Roskomnadzor). The certificate ПИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

П.К. Мельникова, Н.С. Кистанова, О.С. Кудряшова

Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия на осаждение дигидрата сульфата кальция 175

С.А. Денисова, А.Е. Леснов

Влияние поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики комплексов скандия с эриохромцианином R 184

М.П. Красновских, А.В. Ширинкин, И.Г. Мокрушин

Конфигурационно-изомерный состав каучуков: определение методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C 193

К.В. Шадрин, В.В. Пантелеева, А.Б. Шейн

Пассивация дисилицида хрома в кислых средах 202

CONTENTS

P.K. Melnikova, N.S. Kistanova, O.S. Kudryashova The influence of sodium carboxymethylcellulose and sodium chloride on the precipitation of calcium sulfate dihydrate	175
S.A. Denisova, A.E. Lesnov Influence of surfactances on the spectrophotometric characteristics of scandium complexes with eriochromcyanine R	184
M.P. Krasnovskikh, A.V. Shirinkin, I.G. Mokrushin Configuration and isomeric composition of rubbers: determination by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy	193
K.V. Shadrin, V.V. Panteleeva, A.B. Shein Passivation of chromium disilicide in acidic media	202

УДК: 544.421.3

DOI:10.17072/2223-1838-2021-3-175-183

П. К. Мельникова¹, Н. С. Кистанова¹, О. С. Кудряшова²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,²Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова, Пермь, Россия**ВЛИЯНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

Исследовано влияние ингибитора кристаллизации – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 (КМЦ-1000) на осаждение сульфата кальция из его пересыщенных растворов, содержащих 0,7 и 1,5 моль/л хлорида натрия, при 25 °С. Эффективность ингибирования КМЦ-1000 установлена по результатам комплексонометрического титрования кальция в процессе спонтанной кристаллизации из 0,15 моль/л растворов сульфата кальция. Обнаружен синергетический эффект при совместном присутствии КМЦ-1000 и NaCl. Индукционный период кристаллизации дигидрата сульфата кальция из растворов, содержащих 0,5 г/л КМЦ-1000 и 0,7 моль/л хлорида натрия, увеличивается от 100 (без NaCl) до 630 мин. При концентрации 0,1 г/л КМЦ-1000 и 0,7 и 1,5 моль/л хлорида натрия 0,15 моль/л растворы сульфата кальция стабильны в течение 60 и 32 мин соответственно. Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что сульфат кальция осаждается в форме дигидрата.

Ключевые слова: сульфат кальция; гипс; ингибиторы кристаллизации; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы

Поступила в редакцию 01.09.2021; принята к публикации 15.09.2021

P.K. Melnikova¹, N.S. Kistanova¹, O.S. Kudryashova²¹Perm State University, Perm, Russia²Perm State Agrarian-Technological University, Perm, Russia**THE INFLUENCE OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND SODIUM CHLORIDE ON THE PRECIPITATION OF CALCIUM SULFATE DIHYDRATE**

The inhibition of gypsum was investigated at 25 °C in aqueous 0,7 and 1,5 mol/l NaCl solutions by sodium carboxymethylcellulose (CMC-1000, with the degree of polymerization of 1000 units). The efficiency of inhibition was estimated from measurements of the calcium concentration in the supersaturated calcium sulfate solutions (0,15 mol/l) during the precipitation process by the standard procedure of complexometric titration. It was observed that the presence of NaCl exhibits synergistic effect on the performance of CMC-1000. In the presence of CMC-1000 at 0,5 g/l inhibitor concentration and sodium chloride at 0,7 mol/l concentration induction time, preceding the formation of the gypsum, increases from 100 (without NaCl) to 630 min. Induction times at 0,1 g/l CMC-1000 and sodium chloride at 0,7 and 1,5 mol/l concentrations are 60 and 32 min respectively. The results of X-ray powder diffraction indicated that dihydrate calcium sulfate and sodium chloride present in solid phase.

Keywords: calcium sulfate, gypsum, inhibitors of crystallization, sodium carboxymethylcellulose

Received 01.09.2021; accepted 15.09.2021

© Мельникова П.К., Кистанова Н.С., Кудряшова О.С., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная

В природе известны процессы, приводящие к герметизации пористых горных пород, трещин и стыков грунтовых образований [1–4]. Осаждение карбоната кальция, гипса обеспечивает стабильное уплотнение в течение длительного времени. Копирование природных процессов для направленного снижения проницаемости пористых водоносных горизонтов может быть решением ряда экологических проблем. Новая технология, основанная на формировании искусственных водонепроницаемых барьеров, позволит уменьшить или остановить проникновение морской воды в прибрежных районах, снизить уровень грунтовых вод при строительстве фундаментов, туннелей, при разработке карьеров, строительстве резервуаров подземных вод, а также восстановить загрязненные территории путем иммобилизации или инкапсуляции тяжелых металлов [5–7]. Тампонажные растворы на основе цемента или полимеров заполняют пустоты, трещины в горных породах и последующий процесс схватывания приводит к уплотнению грунта. Напротив, при закачивании пересыщенного раствора малорастворимой соли в скважину взаимодействие его с материалом породы приводит к деактивации ингибитора. Растворы становятся нестабильными, происходит спонтанная кристаллизация с послойной герметизацией во всем объеме порового пространства.

На процесс кристаллизации сульфата кальция из растворов существенное влияние оказывает степень пересыщения [8–10], температура [11–13], ионная сила раствора [14–16], а также природа и концентрация ингибитора [17–21]. Ингибиторы не увеличивают растворимость соли, но влияют на кинетику кристал-

лизации, процесс зародышеобразования и рост кристаллов. Молекулы полимера блокируют центры роста кристаллов, предотвращая таким образом спонтанную кристаллизацию соли. В настоящее время отсутствуют какие-либо убедительные представления о механизме ингибирования процесса кристаллизации. Многочисленные исследования показывают, что наиболее эффективными ингибиторами кристаллизации гипса являются полимерные молекулы [22–28], содержащие карбоксильные группы, фосфорсодержащие полиэфиры. В работах [27–29] показано, что присутствие ионов магния, кадмия, железа, хрома способствует торможению реакции осаждения дигидрата сульфата кальция. Обнаружено, что присутствие хлорида натрия в растворах усиливает ингибирующее действие неорганических и органических добавок.

В настоящей работе исследовано влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия на осаждение гипса из пересыщенных растворов сульфата кальция при 25°C.

Объекты и методы исследования

В работе использованы сульфат натрия марки «хч» и безводный хлорид кальция марки «ч», дистиллированная вода $n_D^{25} = 1,3325$, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 (КМЦ-1000).

Содержание ионов кальция в растворе определяли титриметрическим методом с ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в хлоридно-аммиачном буферном растворе с $pH = 10$ [30]. Для стандартизации ЭДТА использован 0,05 моль/л раствор хлорида цинка, приготовленный растворением точной навески

металлического цинка в разбавленной хлороводородной кислоте [31].

Пересыщенные растворы сульфата кальция готовили смешиванием равных объемов (50 мл) эквимольных (0,3 моль/л) растворов хлорида кальция и сульфата натрия. КМЦ-1000 (0,1 и 0,5 г/л) и NaCl (0,7 и 1,5 моль/л) предварительно добавляли к раствору сульфата натрия. Исследование проводили при 25°C, температуру исходных и рабочего растворов поддерживали с точностью ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) с помощью циркуляторного термостата LOIPLT-300 с внешним охлаждением.

В процессе осаждения соли через определенные промежутки времени из колбы отбирали аликвоты объемом 2 мл и определяли содержание ионов кальция комплексометрическим методом. Момент начала кристаллизации регистрировали по снижению концентрации ионов кальция в растворе. На кривой осаждения дигидрата сульфата кальция (см. рисунок) горизонтальный участок соответствует периоду зародышеобразования. Постепенное снижение концентрации свободных ионов кальция указывает на рост сформировавшихся зародышей. Индукционный период кристаллизации ($\tau_{\text{инд.}}$) гипса устанавливали по наклону линейного участка кривой роста кристаллов. Состав кристаллизующейся твердой фазы определяли на дифрактометре D8 Advance ECO Bruker.

Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние КМЦ-1000 и хлорида натрия на ингибирование процесса кристаллизации сульфата кальция из 0,15 моль/л растворов. Результаты исследования сведены в таблицу. Каждый эксперимент повторяли три раза. Для растворов, содержащих 0,5 г/л КМЦ-

1000, добавление хлорида натрия приводит к увеличению индукционного периода кристаллизации гипса в 6 раз со 100 минут (без NaCl) до 630 минут (при концентрации хлорида натрия 0,7 моль/л). В растворах с концентрации хлорида натрия 1,5 моль/л время удерживания ионов кальция в присутствии 0,5 г/л КМЦ-1000 превышает 12 часов. Для растворов, содержащих 0,1 г/л карбоксиметилцеллюлозы зависимость индукционного периода кристаллизации от содержания хлорида натрия слабо выражена, время удерживания ионов кальция в растворе 60 мин отвечает концентрации хлорида натрия 0,7 моль/л.

Таблица

Влияние хлорида натрия и КМЦ-1000 на индукционный период кристаллизации дигидрата сульфата кальция*

С(КМЦ-1000), г/л	С(NaCl), моль/л	$\tau_{\text{инд.}}$, мин
0,1	-	< 15
0,1	0,7	60
0,1	1,5	32
0,5	-	100
0,5	0,7	630
0,5	1,5	>720

*концентрация CaSO_4 в растворе 0,15 моль/л

На рисунке представлены кривые спонтанной кристаллизации гипса из пересыщенных растворов, содержащих 20,4 г/л сульфата кальция, КМЦ-1000 и хлорид натрия. Как видно из графиков, КМЦ-1000 замедляет не только скорость зародышеобразования (горизонтальный участок), но и скорость роста кристаллов. С увеличением концентрации ингибитора в 5 раз угол наклона прямолинейного участка (кривой роста кристаллов) уменьшается.

Обнаружен синергетический эффект, который наблюдается в растворах сульфата каль-

ция при совместном присутствии карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия. Эффективность КМЦ-1000 как ингибитора кристаллизации можно объяснить наличием в полимерной цепи большего числа карбоксильных групп, которые способны не только связывать ионы кальция в комплексы, но и адсорбироваться на поверхности зародышей кристаллов, блокируя их дальнейший рост. Присутствие хлорида на-

трия в растворе увеличивает до некоторого предельного значения растворимость сульфата кальция за счет снижения активности ионов кальция и сульфат-ионов в растворе.

В составе осадка, образующегося в процессе спонтанной кристаллизации, методом рентгенофазового анализа, определен дигидрат сульфата кальция (гипс) с примесью хлорида натрия.

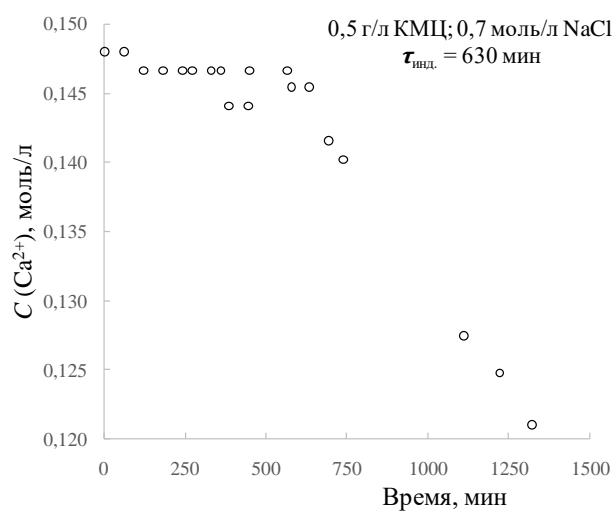
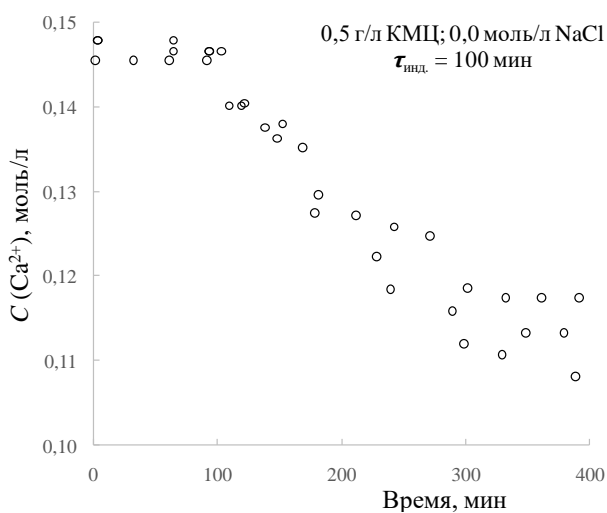
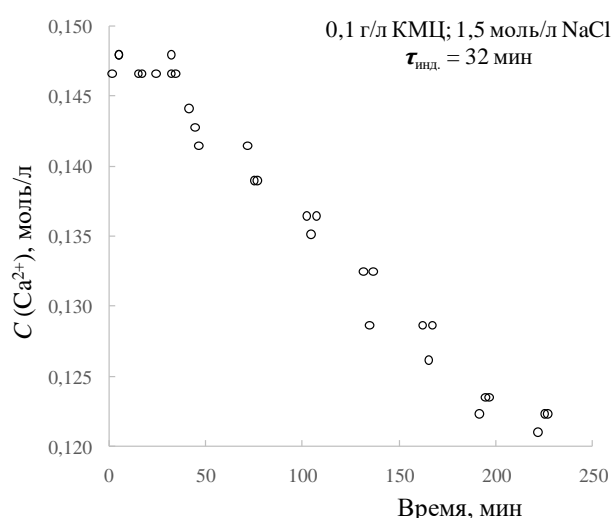
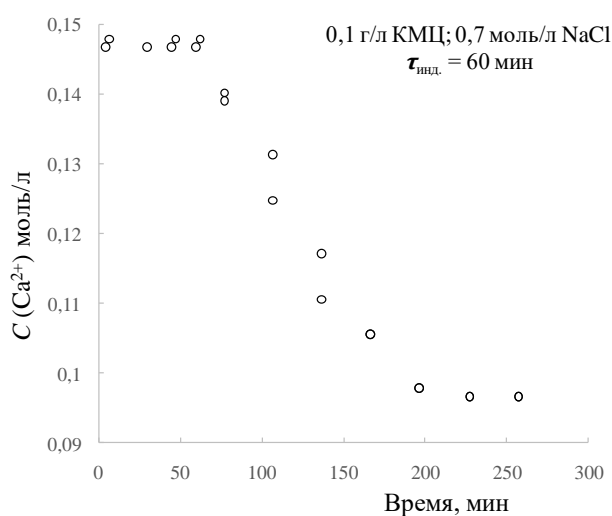


Рис. Спонтанная кристаллизация дигидрата сульфата кальция в присутствии ингибитора кристаллизации КМЦ-1000 и хлорида натрия

Таким образом, выполненные исследования показали, что КМЦ-1000 является достаточно хорошим ингибитором кристаллизации сульфата кальция. Несомненным преимуществом

является то, что эффективность процесса ингибирования возрастает в растворах, содержащих хлорид натрия. Это позволяет использовать пересыщенные растворы сульфата каль-

ция при тампонировании пород в районах калийных рудников.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АА-АА-А20-120081990070-9).

Список литературы

1. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 582 с.
2. *Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А., Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А.* Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, №3. С. 536–541.
3. *Максимович Н.Г.* Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров // Горный журнал. 2007. № 4. С. 77–78.
4. *Каймин Е.П., Захарова Е.В., Константинова Л.И., Зубков А.А., Данилов В.В.* Использование кремневой кислоты для создания противифльтрационной завесы в песчаном горизонте // Геология. 2007. № 2. С. 137–142.
5. *Ziegenbalg G.* Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes // *Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology.* 2005. V. 52. P. 341–358.
6. *Chen T., Chen P., Montgomerie H., Hagen T.* New product development for oil field application // *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches.* Amsterdam, 2015. P. 223–238.
7. *Ziegenbalg G.* Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants // 10th International Mine Water Association Congress. Karlsbad, Czech Republic. P. 55–58.
8. *Freyer D., Voigt W.* Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄ – based salts // *Monatshefte für Chemie.* 2003. Vol. 134. P. 693–719.
9. *Fu H., Guan B., Jiang G., Yates M.Z., Wu Z.* Effect of supersaturation on competitive nucleation of CaSO₄ phases in a concentrated CaCl₂ solution // *Crystal Growth & Design.* 2012. V. 12. P. 1388–1394.
10. *Ziegenheim Sz., Peintler G., Palinko I., Sipos P.* The kinetics of the precipitation of gypsum, CaSO₄·2H₂O, over a wide range of reactant concentration // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis.* 2020. V. 131. P. 75–88.
11. *Lancia A., Musmarra D., Prisciandaro M.* Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation // *AIChE Journal.* 1999. V. 45. P. 390–397.
12. *Klepetsanis P.G., Dalas E., Koutsoukos G.* Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 1534–1540.
13. *Bock E.* On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30°C, 40 °C, and 50°C // *Canadian journal of chemistry.* 1961. V. 39. P. 1746–1751.
14. *Sheikholeslami R., Ong H.W.K.* Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and cal-

- cium sulfate at salinities up to 1.5 M // Desalination. 2003. V. 157. P. 217–234.
15. *Hamdona S.K., Hadad O.A.* Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions // Desalination. 2008. V. 228. P. 277–286.
16. *He S., Oddo J.E., Tomson M.B.* The inhibition of gypsum and barite nucleation in NaCl brines at temperatures from 25 to 90°C // Applied Geochemistry. 1994. V. 9. P. 561–567.
17. *McCartney E.R., Alexander A.E.* The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate // Journal of Colloid Science. 1958. V. 13. P. 383–396.
18. *Weijnen M.P.C., Rosmalen G.M.* The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum // Desalination. 1985. V. 54. P. 239–261.
19. *Zhao Y., Jia L., Liu K., Gao P., Ge H., Fu L.* Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid) // Desalination. 2016. Vol. 392. P. 1–7.
20. *Chauhan K., Kumar R., Kumar M., Sharma P., Chauhan G.S.* Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium inhibition // Desalination. 2012. V. 305. P. 31–37.
21. *Hasson D., Shemer H., Sher A.* State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. P. 7601–7607.
22. *Lioliou M.G., Paraskeva C.A., Koutsoukos P.G., Payatakes A.C.* Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 303. P. 164–170.
23. *Amjad Z., Landgraf R.T., Pen J.L.* Calcium sulfatedihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2014. V. 3. P. 35–47.
24. *Кистанова Н.С., Леонтьев П.Ю., Кудряшова О.С.* Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида на осаждение сульфата кальция. // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, № 3. С. 203–211.
25. *Rabizadeh T., Peacock C.L., Benning L.G.* Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation? // Mineralogical Magazine. 2014. V. 78(6). P. 1465–1472.
26. *Akyol E., Öner M., Barouda E., Demadis K.D.* Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization // Crystal Growth & Design. 2009. V. 9. P. 5145–5154.
27. *Ahmed S.B., Tlili M.M., Amami M., Amor M.B.* Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the NaCl–MgCl₂–CaSO₄–H₂O system // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. P. 9554–9560.
28. *Hamdona S.K., Nessim R.B., Hamza S.M.* Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions // Desalination. 1993. V. 94. P. 69–80.
29. *Driessche A.E.S., Kellermeier M., Benning L.G., Gebauer D.* Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram. New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials. Springer. 2017. P. 227–256.
30. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
31. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1978.

References

1. Perelman, A.I. (1989), *Geokhimiya* [Geochemistry], Vyshcha Shkola, Moscow, Russia. (In Russ.).
2. Bayurova, Yu.L., Nesterov, D.P., Korneva, E.A., Svetlov, A.V., Makarov, D.V. and Masloboyev, V.A. (2013), "Iskusstvennyye geokhimicheskiye baryery dlya resheniya ekologicheskikh i tekhnologicheskikh zadach", *Vestnik MGTU*, vol. 16, no. 3, pp. 536–541. (In Russ.).
3. Maksimovich, N.G. (2007), "Ochistka stochnykh vod rossypanykh mestorozhdeniy s pomoshchyu mekhanicheskikh geokhimicheskikh baryerov", *Gornyy Zhurnal*, no. 4, pp. 77–78. (In Russ.).
4. Kaymin, E.P., Zakharova, E.V., Konstantinova, L.I., Zubkov, A.A., and Danilov, V.V. (2007), "Ispolzovaniyekremnevoykisloty dlya sozdaniyaprotivofiltratsionnoy zavesy v peschanomgorizonte", *Geologiya*, no. 2, pp. 137–142. (In Russ.).
5. Ziegenbalg, G. (2005), "Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes", in Tsang, C. and Apps, J.A. (ed.), *Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 341–358.
6. Chen, T., Chen, P., Montgomerie, H. and Hagen, T. (2015), "New product development for oil field application", in Amjad, Z. and Demadis, K.D. (ed.), *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*, Amsterdam, Netherlands, pp. 223–238.
7. Ziegenbalg, G. (2008), "Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants", *Proceedings of the 10th International Mine Water Association Congress*, Karlsbad, Czech Republic. pp. 55–58.
8. Freyer, D. and Voigt, W. (2003), "Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts", *Monatshefte für Chemie*, vol. 134, pp. 693–719.
9. Fu, H., Guan, B., Jiang, G., Yates, M.Z. and Wu, Z. (2012), "Effect of supersaturation on competitive nucleation of CaSO_4 phases in a concentrated CaCl_2 solution", *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 1388–1394.
10. Ziegenheim, Sz., Peintler, G., Palinko, I. and Sipos, P. (2020), "The kinetics of the precipitation of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, over a wide range of reactant concentration", *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, vol. 131, pp. 75–88.
11. Lancia, A., Musmarra, D. and Prisciandaro, M. (1999), "Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation", *AIChE Journal*, vol. 45, pp. 390–397.
12. Klepetsanis, P.G., Dalas, E. and Koutsoukos G. (1999), "Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate", *Langmuir*, vol. 15, pp. 1534–1540.
13. Bock, E. (1961), "On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C, and 50°C", *Canadian journal of chemistry*, vol. 39, pp. 1746–1751.
14. Sheikholeslami, R. and Ong, H.W.K. (2003), "Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M", *Desalination*, vol. 157, pp. 217–234.

15. Hamdona, S.K. and Hadad, O.A. (2008), "Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions", *Desalination*, vol. 228, pp. 277–286.
16. He, S., Oddo, J.E. and Tomson, M.B. (1994), "The inhibition of gypsum and barite nucleation in NaCl brines at temperatures from 25 to 90 °C", *Applied Geochemistry*, vol. 9, pp. 561–567.
17. McCartney, E.R. and Alexander, A.E. (1958), "The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate", *Journal of Colloid Science*, vol. 13, pp. 383–396.
18. Weijnen, M.P.C. and Rosmalen, G.M. (1985), "The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum", *Desalination*, vol. 54, pp. 239–261.
19. Zhao, Y., Jia, L., Liu, K., Gao, P., Ge, H. and Fu, L. (2016), "Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid)", *Desalination*, vol. 392, pp. 1–7.
20. Chauhan, K., Kumar, R., Kumar, M., Sharma, P. and Chauhan, G.S. (2012), "Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium inhibition", *Desalination*, vol. 305, pp. 31–37.
21. Hasson, D., Shemer, H. and Sher, A. (2011), "State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 7601–7607.
22. Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. and Payatakes, A.C. (2006), "Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 164–170.
23. Amjad, Z., Landgraf, R.T. and Pen, J.L. (2014), "Calcium sulfatedihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend", *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 3, pp. 35–47.
24. Kistanova, N.S., Leontyev, P.Yu. and Kudryashova, O.S. (2019), "Vliianienatrievoi soli karboksimetilcellulozi i poliakrilamida na osajdenie sulfata kaltsiya", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 203–211. (In Russ.).
25. Rabizadeh, T., Peacock, C.L. and Benning, L.G. (2014), "Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation?", *Mineralogical Magazine*, vol. 78(6), pp. 1465–1472.
26. Akyol, E., Öner, M., Barouda, E. and Demadis, K.D. (2009), "Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization", *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 5145–5154.
27. Ahmed, S.B., Tlili, M.M., Amami, M. and Amor, M.B. (2014), "Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the NaCl–MgCl₂–CaSO₄–H₂O system", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 9554–9560.
28. Hamdona, S.K., Nessim, R.B. and Hamza, S.M. (1993), "Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions", *Desalination*, vol. 94, pp. 69–80.
29. Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G. and Gebauer, D. (2017), "Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram", in Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G., Gebauer, D. (ed.), *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solu-*

tion Precursors to Solid Materials, Springer, Switzerland, pp. 227–256.

30. Shvarcenbah, G. and Flashka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration], Himiya, Moscow. (In Russ.).

31. Rabinovich, V.A. and Havin, Z.Ya. (1991), *Kratkii himiechskii spravochnik* [Short Chemical Handbook]. Himiya, Leningrad. (In Russ.).

Об авторах

Полина Константиновна Мельникова, студент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. natalya.kistanova@gmail.com

Наталья Сергеевна Кистанова, кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. natalya.kistanova@gmail.com

Ольга Станиславовна Кудряшова, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, лаборатория биогеохимии техногенных ландшафтов, Естественнонаучный институт, Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. профессор, кафедра химии, Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова 614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23. oskudr@psu.ru

About the authors

Polina K. Melnikova, Student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990 natalya.kistanova@gmail.com

Natalya S. Kistanova, Candidate of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990 natalya.kistanova@gmail.com

Olga S. Kudryashova, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Chief Researcher, Laboratory of Biogeochemistry of Technogenic Landscapes, Institute of Natural Sciences Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990. Professor, Department of Chemistry, Perm State Agro-Technological University. 23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia, 614990 oskudr@psu.ru

Информация для цитирования:

Мельникова П.В., Кистанова Н.С., Кудряшова О.С. Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и хлорида натрия на осаждение дигидрата сульфата кальция // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 3. С. 175–183. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-175-183.

Melnikova P.V., Kistanova N.S., Kudryashova O.S. *Vliyaniye natriyevoy soli karboksimitiltsetlyulozy i khlorida natriya na osazhdeniye digidrata sul'fata kal'tsiya* [The influence of sodium carboxymethylcellulose and sodium chloride on the precipitation of calcium sulfate dihydrate], Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021, vol. 11, no. 2, pp. 103–113. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-175-183.

УДК: 542.422.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-184-192

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия³Пермский государственный аграрно-технологический университет, Россия

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ С ЭРИОХРОМЦИАНИНОМ R

Изучено влияние поверхностно-активных веществ различного типа на комплексообразование ионов скандия с эриохромцианином R. По спектрам светопоглощения красителя и комплексов с ионами металлов без ПАВ и в присутствии катамина АБ, оксифоса Б и синтанола ДС-10 при различных значениях рН и концентрациях ПАВ определены оптимальные условия комплексообразования. Присутствие катамина АБ вызывает bathochromic сдвиг максимума светопоглощения комплекса, увеличивает контрастность фотометрической реакции и значение коэффициента экстинкции. Методами насыщения и изомольярных серий определен состав комплексов в отсутствие и в присутствии катамина АБ, введение которого увеличивает мольное соотношение Sc : эриохромцианинR в комплексе с 1:2 до 1:3. Методом Бабко определены условные константы устойчивости комплексов, построены градуировочные графики, рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения. Оксифос Б оказывает негативное влияние на спектрофотометрические характеристики комплексов. Синтанол ДС-10 практически не оказывает влияния.

Ключевые слова: эриохромцианинR, катамин АБ, оксифос Б, синтанол ДС-10, скандий

Поступила в редакцию 18.08.2021; принята к публикации 06.09.2021

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹Perm State University, Perm, Russia²Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia³Perm State Agro-technological University, Perm, Russia

INFLUENCE OF SURFACTANCES ON THE SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF SCANDIUM COMPLEXES WITH ERIOCHROMCIANINE R

The effect of various types of surfactants on the complexation of scandium ions with eriochromecyanine R. The optimal conditions were determined from the light absorption spectra of the dye and complexes with metal ions without surfactants and in the presence of catamine AB, oxyphos B and syntanol DS-10 at various pH values and surfactant concentrations complexation. The presence of catamine AB causes a bathochromic shift in the maximum of light absorption of the complex, increases the contrast of the photometric reaction and the value of the extinction coefficient. The composition of the complexes in the absence and in the presence of catamine AB was determined by saturation and isomolar series methods. It also increases the molar ratio of Sc: eriochromecyanine R in the complex from 1:2 to 1:3. The conditional stability constants of the complexes were determined by Babko's method, calibration curves were constructed, and the coefficients of molar light absorption were calculated. Oxyphos B has a negative effect on the spectrophotometric characteristics of the complexes. Syntanol DS-10 has practically no effect.

Keywords: eriochrome cyanine R, catamine AB, oxyphos B, syntanol DS-10, scandium

Received 18.08.2021; accepted 06.09.2021

©Денисова С.А., Леснов А.Е., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons Attribution («Атрибуция») 4.0 Всемирная

Вопросы повышения контрастности, чувствительности и селективности спектрофотометрических реакций имеют весьма актуальное значение. Одним из способов улучшения метрологических характеристик спектрофотометрического анализа является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2]. В присутствии ПАВ изменяются реакционная способность, протолитические и таутомерные свойства, экстрагируемость, растворимость органических реагентов и их комплексов с ионами металлов. Благодаря этим свойствам различные типы ПАВ нашли применение в методах разделения и концентрирования [3].

В настоящее время химической промышленностью выпускается широкий ассортимент технических ПАВ, представляющий собой смесь гомологов. На их основе был предложен ряд экстракционных систем, позволяющий извлекать достаточно широкий круг ионов металлов [4]. К преимуществам использованных ПАВ можно отнести низкую стоимость и малую токсичность. В большинстве случаев в процессе извлечения ионов образуется прозрачный экстракт, что создает благоприятные предпосылки для разработки гибридных экстракционно-фотометрических методик анализа [5–10].

Изучение влияния ПАВ различного типа на комплексообразование ионов скандия с ксиленовым оранжевым показало, что в ряде случаев удается существенно улучшить спектрофотометрические характеристики комплексов. В присутствии катамина АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) наблюдался существенный батохромный сдвиг на 129 нм, почти в три раза увеличилось значение оптической плотности. Присутствие ПАВ вызывало изме-

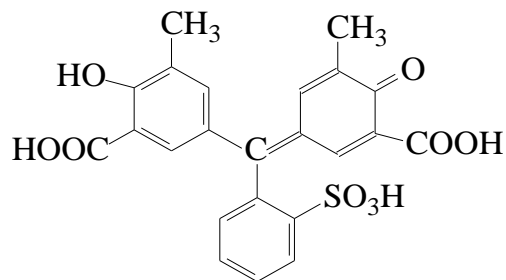
нение соотношения Sc : реагент с 1:1 до 1:2 [11].

Ранее было показано, что ПАВ влияют на комплексообразование ионов алюминия и железа (III) с эриохромцианином R. Оксифос Б оказывает негативное влияние на спектрофотометрические характеристики комплексов. Синтанол ДС-10 практически не влияет, а катамин АБ вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения комплекса, увеличивает контрастность фотометрической реакции и значение коэффициента экстинкции, а также увеличивает мольное соотношение металл : реагент в комплексе с 1:2 до 1:3 [12].

В связи с этим представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования скандия с эриохромцианином R.

Объекты и методы исследования

Эриохромцианин R (ЭХЦ) (2''-Сульфо-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота):



является трифенилметановым красителем, который хорошо известен как реагент для фотометрического определения ряда элементов [13]. Исходный $2,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор готовили растворением точной навески в воде, подкисленной HCl до pH 2, раствор $2,13 \cdot 10^{-4}$ – разбавлением исходного раствора и подкислением до pH 2. Сульфат скандия $Sc_2(SO_4)_3$, 0,1 моль/л раствор, готовили растворением точной навески в воде. Растворы с концентрацией 34,1 мкг/мл и 17,05 мкг/мл готовили по-

следовательным разбавлением исходного раствора. В работе использовали буферные растворы с рН 1,56 (263 мл 0,2 моль/л раствора HCl и 500 мл 0,2 моль/л раствора KCl довели до 1000 мл дистиллированной водой); ацетатно-аммонийные буферные растворы с рН: 2,44; 3,46; 3,91; 5,25; 6,15; 7,45; 7,93; 9,14; 9,56; 10,13; уротропиновый буферный раствор с рН 4,65 (14 г уротропина, CH₃COOH (конц.) до нужного значения рН (~14–15 мл) и довели до 500 мл дистиллированной водой).

В работе использовались ПАВ:

Катамин АБ: катионное поверхностно активное вещество [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₂CH₂C₆H₅]Cl, где n = 10–18, алкилбензилдиметиламмоний хлорид, прозрачная жидкость бесцветного или светло-желтого цвета. *Состав, %*: основного вещества – 48; третичных аминов – 0,6; солей и третичных аминов – 1,8 (ТУ 9392-003-48482528-99), ПДК = 0,1 мл/л [14]. Раствор с концентрацией 0,13 моль/л готовили растворением 47,8 г технического ПАВ в 1 л дистиллированной воды, растворы 0,026 моль/л, 0,013 моль/л и 0,0013 моль/л готовили последующим разбавлением из 0,13 моль/л раствора.

Оксифос Б: анионное поверхностно активное вещество [C_nH_{2n+1}O(C₂H₄O)_m]₂POOK, n=8–10, m=6 калий бис(алкилполиоксоэтилен)-фосфат, вязкая непрозрачная жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета с плотностью 1,065 г/см³, хорошо растворима в воде. *Состав*: основное вещество 98%, калий 3,0–5,5%; фосфор 2,0–3,5%; Fe 0,05%; влага 1,0%, малотоксичен (ТУ 2484-344-05763441-2001).

Синтанол ДС-10: неионный оксиэтилированный ПАВ (C_nH_{2n+1}O(CH₂CH₂O)₁₀H, где n=10–18, моноалкилполиэтиленгликоль), белая или желтоватая паста, хорошо растворимая в

воде. *Состав*: основное вещество – 99,0%, вода – 0,5%, зольность – 0,2%, железо – 0,005% (ТУ 6-14-864-88), малотоксичен (IV класс опасности), ЛД₅₀ = 3,9±0,6 г/кг, ПДК = 20 мг/л [15].

Изучение влияния ПАВ на спектрофотометрические характеристики ионов скандия с эриохромцианином R проводили в мерных колбах на 25 мл, при соблюдении следующего порядка сливания растворов: вводили раствор реагента, добавляли 3 мл соответствующего буферного раствора, раствор соли металла, нужное количество ПАВ. После этого довели объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и снимали спектры или измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента на спектрофотометре СФ-2000.

Для определения состава комплекса Sc с ЭХЦ в присутствии катамина АБ методом насыщения, в мерные колбы на 25 мл вносили от 1 до 18 мл 2,13·10⁻⁴ моль/л раствора ЭХЦ, 3 мл буферного раствора с рН 6,15, 1 мл раствора скандия (7,59·10⁻⁴ моль/л), 3 мл 1,3·10⁻³ моль/л раствора катамина АБ и довели дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность растворов измеряли в кюветах толщиной 1,0 см при λ=619 нм и строили график зависимости оптической плотности раствора от соотношения компонентов.

Для определения состава комплекса Sc с ЭХЦ в присутствии катамина АБ методом изомолярных серий, в мерные колбы на 25 мл вносили от 1,17 до 2,86 мл 2,13·10⁻⁴ моль/л раствора ЭХЦ, 3 мл буферного раствора с рН 6,15, от 1,87 до 0,4 мл раствора скандия (3,8·10⁻⁴ моль/л), 3 мл 1,3·10⁻³ моль/л раствора катамина АБ. Измеряли оптическую плотность в кюветах толщиной 0,5 см при λ=619 нм и

строили график зависимости оптической плотности от соотношения ЭХЦ :Sc, по которому находили соотношение компонентов.

Для определения констант устойчивости комплекса скандия с ЭХЦ методом Бабко[16] в отсутствие и присутствии катамина АБ, в мерную колбу на 25 мл вносили 3 мл $2,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора ЭХЦ, 3 мл буферного раствора с рН 6,15, 0,8 мл $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора скандия и доводили до метки дистиллированной водой (в случае присутствия ПАВ добавляли 3 мл $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ). Затем брали аликвоту полученного раствора и разбавляли в мерных колбах на 25 мл в 6 раз и в 10 раз, предварительно добавляя по 3 мл буферного раствора с рН 6,15. Затем фотометрировали исходный раствор в кювете толщиной 0,5 см, разбавленный в 6 раз раствор – в кювете толщиной 3 см, разбавленный в 10 раз – в кювете толщиной 5 см.

Для расчета коэффициентов молярного светопоглощения и определения диапазона концентрации выполнения закона Бэра строили градуировочные графики, для чего в ряд мер-

ных колб на 25 мл вносили 2 мл ЭХЦ ($2,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3 мл буферного раствора с рН 6,15, соответствующее количество раствора скандия (от 0,25 до 2,0 мл) с концентрацией 17,05 мкг/мл, 3 мл раствора катамина АБ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и доводили объем дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента в кюветах на 0,5 см на спектрофотометре ЮНИКО 1201.

Результаты и их обсуждение

Оптимальным для комплексообразования скандия с ЭХЦ является интервал рН от 6 до 6,5 [17]. Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов со скандием при различных значениях рН представлены в табл. 1.

При рН ~5 контрастность реакций низкая, в среде близкой к нейтральной (6,15–7,47) она увеличивается за счет гипсохромного сдвига λ_{\max} реагента. Дальнейшее увеличение рН приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения комплекса и уменьшению его оптической плотности за счет поглощения реагента. Наибольшая интенсивность светопоглощения комплекса наблюдается при рН 6,15.

Таблица 1

Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов с со скандием при различных значениях рН ($C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Sc}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл; $l = 1$ см)

рН	λ_{\max} ЭХЦ	$A_{\lambda_{\max}}$ ЭХЦ	λ_{\max} ЭХЦ–Sc	$A_{\lambda_{\max}}$ ЭХЦ–Sc
	на фоне воды		на фоне реагента	
5,02	458	0,59	533	0,28
6,15	432	0,73	531	0,40
7,47	420	0,81	531	0,18
8,30	433	0,76	417	0,09

Спектры поглощения ЭХЦ и его комплексов со скандием в присутствии катамина АБ регистрировали при различных значениях рН и концентрациях ПАВ (рис. 1, табл. 2). Ком-

плексообразование скандия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ приводит к батохромным сдвигам и увеличению контрастности цветных реакций с 99 до 194 нм.

Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов со скандием при различных значениях pH и концентрациях катамина АБ ($C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Sc}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ М; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл; $l = 1$ см)

pH	$C_{\text{кат}}$, моль/л	λ_{max} , нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
		ЭХЦ–Kat	ЭХЦ–Kat	ЭХЦ–Sc–Kat	ЭХЦ–Sc–Kat
5,02	$1,0 \cdot 10^{-3}$	451	0,46	615	2,74
6,15	$5,2 \cdot 10^{-5}$	448	0,45	630	0,47
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	421	0,63	615	2,86
	$5,2 \cdot 10^{-3}$	448	0,47	589	0,18
7,47	$1,0 \cdot 10^{-3}$	420	0,74	617	2,58
8,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	420	0,74	622	0,23

Введение в систему небольших концентраций ПАВ ($<10^{-4}$ моль/л) не дает улучшения спектрофотометрических характеристик комплексов, растворы не стабильны, наблюдается образование взвешенных частиц.

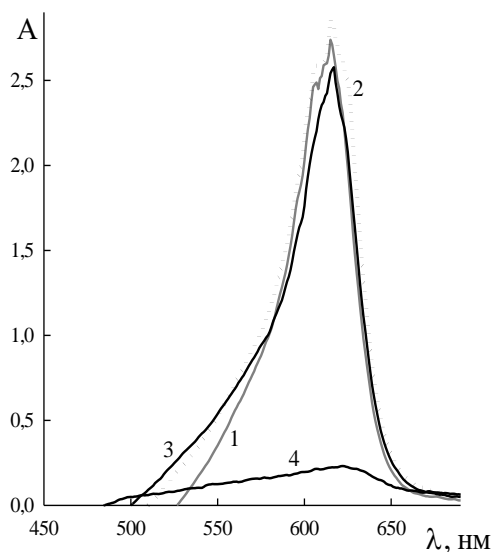


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов ЭХЦ – Sc – Kat, снятые на фоне красителя при различных значениях pH:

1 – 5,02; 2 – 6,15; 3 – 7,47; 4 – 8,30

($C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Sc}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $C_{\text{кат}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$; $l = 1$ см)

Оптимальный интервал pH комплексообразования в системе ЭХЦ – Sc – Kat составляет от 6 до 6,5. Стабильность растворов, батохромный сдвиг (с 531 до 615 нм) и значительное

увеличение оптической плотности комплексов наблюдается при введении катамина АБ в концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что примерно в три раза превышает ККМ.

Методами изомолярных серий и насыщения установлено соотношение R :Sc в комплексах, полученных в двойной системе и в присутствии катамина АБ. Установлено, что при pH 6,15 в системе ЭХЦ–Sc присутствуют комплексы состава 2:1, а в системе ЭХЦ–Sc–Kat число координированных лигандов увеличивается до трех.

При pH 6,15 построены градуировочные графики определения скандия в двойной системе (I) и в присутствии катамина АБ (II). Методом наименьших квадратов рассчитаны уравнения (C_{Sc} , мкг/25 мл):

$$(I) A = 0,040 \cdot C_{\text{Sc}} + 0,067 \quad (R^2 = 0,999, l = 2,0 \text{ см};$$

$$C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } \lambda = 531 \text{ нм});$$

$$(II) A = 0,068 C_{\text{Sc}} - 0,058 \quad (R^2 = 0,999, l = 0,5 \text{ см};$$

$$C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } C_{\text{кат}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\lambda = 615 \text{ нм}).$$

Рассчитанные по градуировочным графикам значения коэффициентов молярного светопоглощения и определенные методом разбавления Бабко константы устойчивости комплексов (β') представлены в табл. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение КПАВ –катамина АБ в двойную систему приводит к существенному улучшению оптических характеристик цветной реакции ЭХЦ с ионами скандия.

Изучено влияние ряда ионов металлов на определение скандия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ. Определению 9,91 мкг Sc^{3+} в объеме 25 мл ($C_{эхц} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{кат} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 615$ нм; $l = 0,5$ см) не мешают ионы щелочных металлов, 4-кратные мольные избытки ионов Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , 2-кратные избытки Zn^{2+} , равные количества Al^{3+} , мешают более, чем 0,5-кратные мольные избытки ионов La^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} .

Проведенные аналогичные исследования с анионным ПАВ – оксифосом Б и неионным ПАВ – синтанолом ДС-10 показали на отсутствие каких-либо положительных эффектов при сравнении оптических характеристик комплексов Sc с ЭХЦ в двойной системе и в присутствии ПАВ. Введение небольших концентраций синтанола-ДС-10 незначительно увеличивает оптическую плотность комплексов, сдвигов λ_{max} не наблюдается. Присутствие оксифоса Б оказывает негативное влияние, уменьшая интенсивность поглощения комплексов, что, по-видимому, связано с образованием более прочного соединения скандия с оксифосом Б [18].

Таблица 3

Спектрофотометрические характеристики комплексов ЭХЦ – Sc и ЭХЦ – Sc – Кат (рН=6,15)

Комплекс	λ_{max} , нм	$\Delta \lambda$, нм	ϵ	β'
ЭХЦ – Sc	531	99	$2,7 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{15}$
ЭХЦ – Sc – Кат	615	194	$1,3 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{25}$

Таким образом, изучение комплексообразования ЭХЦ с ионами Sc^{3+} , в присутствии ПАВ различного типа в зависимости от концентрации катамина АБ (катионное ПАВ), синтанола-ДС-10 (неионное ПАВ) и оксифоса Б (анионное ПАВ) показало:

– небольшие концентрации синтанола-ДС-10 не оказывают существенного влияния на оптические характеристики комплекса;

– оксифос Б оказывает негативное влияние, блокируя образование окрашенного комплекса;

– катамин АБ существенно улучшает оптические характеристики комплекса за счет изменения его состава.

Список литературы

1. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в ана-

лизе. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2017. 76 с.

2. Штыков С.Н. Поверхностно активные вещества в анализе // Журнал аналитической химии. 2000. Т.55, № 7. С. 679.

3. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыков Л.С. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 732.

4. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79.

5. Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Заболотных С.А., Останина Н.Н. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода –

- оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
6. Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н. Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.
7. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 1. С. 39–48.
8. Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., Леснов А.Е. Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 3. С. 306–313.
9. Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов фотометрическими реагентами в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, вып. 3. С. 300–308.
10. Станкова А.В., Елохов А.М. Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 50–61.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 2. С. 240–249.
12. Драчев А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование эриохромцианина R с ионами алюминия и железа (II) в присутствии ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2021. Т. 11, вып. 1. С. 114–125.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
14. Филимонова Т.И., Несс Е.И., Беневоленская Л.Н. Инструкция по применению дезинфицирующего средства "Катамин АБ" на предприятиях. ООО«Химитэкс-Н», 2009. 5 с.
15. Шенфельд Н. Поверхностно активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
17. Тихонов В.Н., Анисимова Т.М. Исследование комплексообразования некоторых элементов с эриохромцианином R // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38, № 5. С. 778.
18. Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Экстракционные возможности расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат натрия // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 5. С. 475–478.

References

1. Neudachina, L.K. and Petrova, Yu.S. (2017) The use of surfactants in analysis, Ural University Press, Yekaterinburg. (In Russ.).
2. Shtykov, S.N. (2000) "Surfactants analysis. Main achievements and development trends", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 7, pp. 679. (In Russ.).
3. Shtykov, S.N., Goryacheva, I.Yu. and Shtykov, L.S. (2003) "Micelles and microemulsions in separation and concentration", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 7, pp. 732. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2018) "Surfactant gel extraction", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 1 (13), pp. 79–93. (In Russ.).
5. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu., Zabolotnykh, S.A. and Ostanina, N.N. (2015) "Gel extraction of thiocyanate metal complexes in "water – katamin AB – potassium chloride" and "water – oxyphos B – ammonium sulfate" exfoliating systems", *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ.).
6. Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Ostanina, N.N. (2018) "Extraction of metals in a water –potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 5, pp. 427–431. (In Russ.).
7. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2017) "Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating water – surfactant – inorganic desalter systems", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 39–48. (In Russ.).
8. Denisova, S.A., Kylosova, K.V., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2017) "Development of an extraction-photometric method for the determination of cobalt with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the sodium chloride – monoalkylpolyethylene glycol – water system", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 7, pp. 306–313. (In Russ.).
9. Chukhlantseva, E.Yu., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018) "Extraction of metal ions by photometric reagents in the water – katamineAB – ammonium nitrate system", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 300–308. (In Russ.).
10. Stankova, A.V. and Elokhov, A.M. (2019) "Concentration and determination of metal ions in the system water - oxyethylatednonylphenol - sodium chloride in the presence of sulfarsazene", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 50–61. (In Russ.).
11. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2019) "Influence of surfactants of different nature on the spectrophotometric characteristics of the complex of scandium with xylenol orange", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 240–249. (In Russ.).
12. Drachev, A.M., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2021) "Complexation of eriochromcyanine R with aluminum and iron (III) ions in the presence of surfactants", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 3, p.114–125. (In Russ.).
13. Lurie, Yu.Yu. (1979) *Spravochnik po analiticheskoj khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], Khimiya, Moscow. (In Russ.).
14. Filimonova, T.I., Ness, E.I. and Benevolenskaya, L.N. (2009) Instructions for the use of

- the "Catamin AB" disinfectant at enterprises, Moscow, LLC "Himitex-N". (In Russ.).
15. Schenfeld, N. (1982) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva na osnove oksida etilena* [Ethylene Oxide Surfactants], Khimiya, Moscow. (In Russ.).
16. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986) *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric methods of analysis], Khimiya, Leningrad. (In Russ.).
17. Tikhonov, V.N. and Anisimova, T.M. (1983) Investigation of the complexation of some elements with eriochrome cyanine R, *Zhurnal analiticheskoy khimii*, vol. 38, no. 5. pp. 778. (In Russ.).
18. Denisova, S.A., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2013) Extraction capabilities of the stratified system water – oxyphos B – sodium sulfate, *Khimiya v Interesakh Ustoychivogo Razvitiya*, no. 5, pp. 475–478. (In Russ.).

Об авторах

Светлана Александровна Денисова,
кандидат химических наук,
доцент, кафедра аналитической химии и экспертизы,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

Андрей Евгеньевич Леснов,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник, лаборатория органических комплексообразующих реагентов,
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
Профессор кафедры экологии,
Пермский государственный аграрно-технологический университет
614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23.
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Svetlana A. Denisova,
Candidate of Chemistry Sciences,
Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
sw.denisova@yandex.ru

Andrey E. Lesnov,
Doctor of Chemistry Sciences,
senior researcher, laboratory of organic complexing reagents,
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013.
Professor, Department of ecology, Perm State Agro-technology University
23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia, 614000.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования:

Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики комплексов скандия с эриохромцианином R // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 3. С. 184–192. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-184-192.

Denisova S.A., Lesnov A.E. *Vliyaniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na spektrofotometricheskiye kharakteristiki kompleksov skandiya s eriokhromtsianinom R* [Influence of surfactances on the spectrophotometric characteristics of scandium complexes with eriochromcyanine R], *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2021, vol. 11, no. 3, pp. 184–192. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-184-192.

УДК 678.7: 543.429.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-193-201

М.П. Красновских, А.В. Ширинкин, И.Г. Мокрушин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**КОНФИГУРАЦИОННО-ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ КАУЧУКОВ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^1H И ^{13}C**

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является удобным методом изучения структуры и изомерного состава диеновых каучуков. Предложена простая методика определения содержания как каучука, так и соединений-примесей, не требующая дополнительной пробоподготовки. Приведены формулы для расчета состава промышленных продуктов и определения исходных веществ, подтверждена применимость метода анализа. В процессе работы проанализированы каучуки различных марок, установлен их конфигурационно-изомерный состав. Обнаружено, что приведенные в литературе ранее диапазоны интегрирования и методики обработки ЯМР-спектров ^1H различаются, сигналы групп часто перекрываются на спектре, что повышает погрешность вычислений. Показано, что наиболее точно структура исследуемых промышленных продуктов устанавливается спектроскопией углеродного протонного резонанса, а расчет на основании спектров ПМР позволяет подтвердить полученные данные с достаточной точностью.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс; спектроскопия ЯМР; полибутадиен; каучук; изомерный состав

Поступила в редакцию 07.09.2021; после правок 20.09.2021 принята к публикации 20.09.2021

M. P. Krasnovskikh, A. V. Shirinkin, I. G. Mokrushin

Perm State University, Perm, Russia

**CONFIGURATION AND ISOMERIC COMPOSITION OF RUBBERS:
DETERMINATION BY ^1H AND ^{13}C NMR SPECTROSCOPY**

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is a convenient method for studying the structure and isomeric composition of diene rubbers. A simple and reproducible method is proposed for determining the content of both rubber and impurity compounds, which does not require additional sample preparation. Formulas for calculating the composition of industrial products and determining the initial substances are given, the applicability of the analysis method is confirmed. In the process of work, rubbers of various brands were analyzed, their configuration-isomeric composition was established. It was found that the integration ranges given in the literature earlier and the methods for processing ^1H NMR spectra differ, the signals of the groups often overlap in the spectrum, which increases the calculation error. It is shown that the structure of the industrial products under study is established most accurately by carbon proton resonance spectroscopy, and the calculation based on the PMR spectra allows confirming the data obtained with sufficient accuracy.

Key words: nuclear magnetic resonance; NMR spectroscopy; polybutadiene; rubber; isomeric composition

Received 07.09.2021; revised 20.09.2021; accepted 20.09.2021

© Красновских М.П., Ширинкин А.В., Мокрушин И.Г., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является удобным методом изучения структуры и изомерного состава различных полимеров, в том числе и диеновых каучуков [1–6]. С помощью методов ЯМР-спектроскопии решается обширный ряд задач, например:

- определение стереорегулярности полимера: определение изо-, синдио- или атактической конфигурации;
- оценка качественного состава продуктов полимеризации ассиметричных диеновых мономеров;
- определение локальной конфигурации присоединения: «голова-хвост», «голова-голова»;
- определение конформационного обмена;
- определение последовательности мономеров;
- расчет констант сополимеризации.

Но это далеко не полный список возможностей метода. Одновременно с ростом чувствительности и разрешения приборного обеспечения повышается доступность данного метода анализа для контроля технологических процессов синтеза широкого ряда полимеров на основе полибутадиена, чему в последнее время посвящено немало работ [7–11], в том числе и модифицированных полидиенов с концевыми гидроксильными группами, а также диенуретанов с концевыми эпоксидными группами [12, 13]. С помощью метода ЯМР-спектроскопии можно исследовать и кинетику полимеризационных процессов [14]. Очевидно, что от структуры каучука зависит большинство потребительских свойств данного материала, поэтому инструментальное и достоверное определение в составе 1,2; 1,4 цис- и

1,4 транс- конфигураций крайне важно [15]. Исследуются методами ЯМР-спектроскопии и составы бутадиен-нитрильных каучуков. Например, в работе [16] проведен анализ формы линии поглощения ПМР бутадиен-нитрильного каучука при вулканизации.

Вместе с тем назревает и необходимость методологических исследований в данной области. Известно, что сополимеризацией бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (НАК) получают ценный бутадиен-нитрильный каучук. В процессе производства необходимо определение содержания НАК в образцах, однако большинство используемых в настоящее время методов трудозатратны и длительны; это ведет к тому, что важной задачей становится разработка новых экспрессных и информативных методов установления состава основного полимера и идентификация примесей [17].

Основные плюсы ^1H и ^{13}C спектроскопии каучуков – простота эксперимента, отсутствие необходимости предварительных калибровок, информативность. Поэтому ЯМР-анализу олигомеров диенов посвящено множество работ. Однако при повышении средневесовой M_w и среднечисленной M_n молекулярных масс, показателя разветвленности g , критическом изменении изомерного состава значительными становятся и недостатки метода. Так, линии протонного резонанса могут уширяться, перекрываться, а сигналы концевых групп теряться в шумах и сателлитах. Особенности качественного и количественного ЯМР описаны в работах [18, 19].

В работах [20, 21] приводятся детально описанные спектры полибутадиенов некоторых марок, а также раскрываются современ-

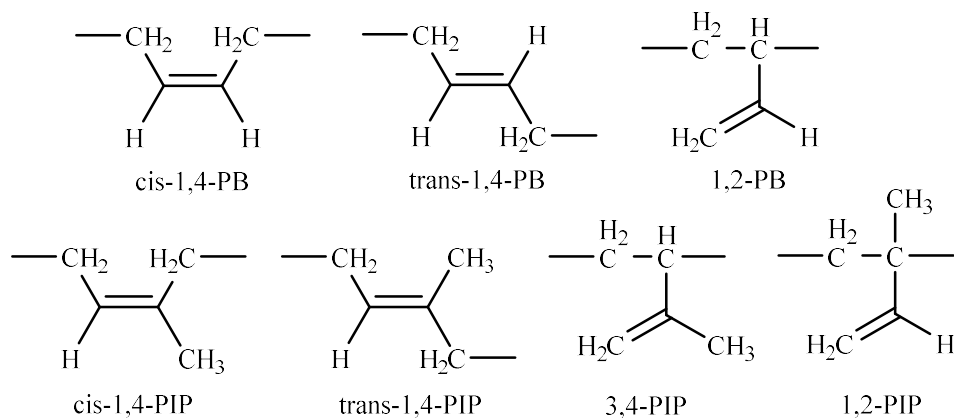
ные подходы к анализу изомерно-структурного состава каучука. Показано, что для количественного анализа, при условии тщательного подбора условий эксперимента и его обработки, возможно применение как ^1H , так ^{13}C спектроскопии, а перекрывание сигналов возможно при условии комбинации данных методов.

В рамках проводимого исследования представляло интерес проанализировать полибутадиеновые и полиизопреновые каучуки методом ЯМР-спектроскопии и выбрать наиболее оптимальный метод расчета их конфигурационно-изомерного состава. Данная работа пред-

ставляет простую методику для контроля некоторых показателей качества товарного каучука марок ПБ, НТРВ, ПДИ-3А.

Объекты и методы исследования

Проанализированы промышленные образцы полибутадиенов: *образец 1* – низкомолекулярный ПБ-0; *образцы 2–5* – гидроксилсодержащий бутадиеновый марки ПБ № 1; *образцы 6, 7* – гидроксилсодержащий бутадиеновый марки НТРВ; *образцы 8–12* – полидиенуретаны с концевыми эпоксидными группами Каучук ПДИ-3А. Исследуемые мономерные звенья, их обозначение приведены на рисунке.



Конфигурации мономерных звеньев в полибутадиене - цис-1,4, транс-1,4 и 1,2; полиизопрене - цис-1,4, транс-1,4, 3,4 и 1,2

Условия записи спектров ЯМР подбирались варьированием концентрации исследуемых образцов. Установлено сохранение относительной интегральной интенсивности сигналов в основных интервалах. Специального исследования воспроизводимости не проводилось. Растворы (5% масс.) продуктов в дейтерохлороформе проанализированы на спектрометре Bruker Avance III HD 400 MHz, температура съемки 40°C. Химические сдвиги выставлены относительно остаточного сигнала дейтерированного растворителя CDCl_3 7,28 м.д. для ^1H ,

77,36 м.д. для ^{13}C (относительно TMS). Работы проводились с соответствием с особенностями и закономерностями анализа методом ЯМР [23]. С помощью программного обеспечения, поставляемого с прибором, определялась интегральная интенсивность сигналов отдельных групп в соответствующих интервалах химических сдвигов (далее в тексте и формулах – S_n).

В статье [23] приводятся формулы только для виниловых мономеров и общей концентрации цис- и транс- изомеров, с диапазонами

интегрирования для спектров ^1H S_1 5,7–5,15 м.д.; S_2 5,15–4,75 м.д.:

$$C_{1,4\text{общ}} = \frac{S_1 - S_2/S_1}{S_1} \quad (1)$$

$$C_{1,2} = \frac{S_2/S_1}{S_1} \quad (2)$$

В статье [24] применяются следующие формулы с диапазонами интегрирования для спектров ^1H : S_1 5,1–4,3 м.д.; S_2 6,0–5,1 м.д., для спектров ^{13}C : S_3 33,0–32,5 м.д. S_4 27,9–27,3 м.д.:

$$C_{1,4\text{общ}} = \frac{S_1 - S_2/2}{2} \quad (3)$$

$$C_{1,2} = \frac{S_2}{2} \quad (4)$$

$$C_{1,4\text{цис}} = \frac{C_{1,4\text{общ}} \cdot S_3}{S_3 + S_4} \quad (5)$$

$$C_{1,4\text{транс}} = \frac{C_{1,4\text{общ}} \cdot S_4}{S_3 + S_4} \quad (6)$$

По мнению автора статьи [11] нельзя точно определить состав полимера по спектру ^1H , поэтому расчет целесообразно вести по ^{13}C спектрам. Диапазоны интегрирования для спектра ^{13}C : S_1 150,0–105,0 м.д.; S_2 50,0–5,0 м.д.; S_3 144,0–141,0 м.д.; S_4 116,0–113,0 м.д.; S_5 46,0–33,8 м.д.; S_7 32,4–33,2 м.д.; S_8 31,0–29,0 м.д.; S_{12} 127,9–127,6 м.д.; S_{13} 43,8–43,6 м.д.; S_{17} 34,4–34,1 м.д.; S_{23} 25,0–24,8 м.д. [11]:

$$C_{1,2} = \frac{2 \cdot (S_3 + S_4)}{S_1 + S_2} \quad (7)$$

$$\frac{C_{1,4\text{цис}}}{C_{1,4\text{транс}}} = \frac{S_6 + \frac{S_{13} + S_{17} + S_{23}}{3}}{S_5 + S_7 + S_8 - S_3 - S_4 - \frac{S_{13} + S_{17} + S_{23}}{3}} \quad (8)$$

Дальнейший расчет мольных долей ведется по формулам (9) и (10):

$$C_{1,4\text{цис}} = \frac{(1 - C_{1,2} - C_{\text{примесей}}) \cdot \frac{C_{1,4\text{цис}}}{C_{1,4\text{транс}}}}{\frac{C_{1,4\text{цис}}}{C_{1,4\text{транс}}} + 1} \quad (9)$$

$$C_{1,4\text{транс}} = \frac{1 - C_{1,2} - C_{\text{примесей}}}{\frac{C_{1,4\text{цис}}}{C_{1,4\text{транс}}} + 1} \quad (10)$$

Результаты и обсуждение

В процессе работы подтверждены данные, что для анализа низкомолекулярного бутадиенового каучука (образец 1) целесообразно использовать формулы (1) и (2). Для остальных образцов использование формул (1–6) давало разброс значений до 35% от мольной доли вследствие перекрывания сигналов и субъективности оценки и выбора интервала. Данная проблема решается применением формул (7–10) для определения конфигурационно-изомерного состава.

При расчете концентрации глицидола были проинтегрированы пики в диапазонах 2,7–2,6, 2,9–2,8, 3,3–3,2, 3,6–3,4, 3,8–3,7 м.д. Для расчета содержания ароматических групп были выбраны пики в интервале 8,5–5,9 м.д., кроме пика растворителя (хлороформ, 7,28 м.д.). Результаты определения составов приведены в таблице. Прочерк в таблице обозначает отсутствие компонента.

Заключение

Современные приборы ЯМР достигают точности определения состава веществ порядка 0,1 % (мол.) при соблюдении описанных выше требований, а сам метод анализа уже успешно зарекомендовал себя при изучении тонкой структуры полимерных материалов и

превращениях в различных физико-химических процессах.

В приведенных статьях диапазоны интегрирования и методики подсчета немного различаются, сигналы групп часто перекрываются на спектре, что, несомненно, повышает погрешность вычислений. Однако комбинация данных протонного и углеродного магнитного резонанса, а также статистическая обработка

данных позволяют провести и уточнить необходимые расчеты.

В процессе работы проанализированы каучуки различных марок, установлен их конфигурационно-изомерный состав. Показано, что наиболее точно структура исследуемых промышленных продуктов устанавливается спектроскопией углеродного протонного резонанса, а расчет на основании спектров ПМР позволяет подтвердить полученные данные.

Найденный состав (% мол.) исследованных каучуков по формулам (1,2, 7–10)

Мономерное звено	Номер образца каучука											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,2-РВ	64,7	20,7	20,5	20,2	21,5	20,6	20,5	19,1	15,8	16,7	18,5	12,6
cis-1,4РВ	23,8 сумм.	18,6	20,7	21,0	21,3	18,6	19,2	23	21,7	21,5	23,6	28,4
trans-1,4РВ		55,4	54,2	52,5	54,6	56,2	48,2	25,2	44,7	47,8	26,6	25,2
Σ 1,4-РВ		74,0	74,9	73,5	75,9	74,8	67,4	48,2	66,6	69,3	50,2	53,6
trans-1,4-PIР	-	-	-	-	-	-	-	5,2	след.	след.	6,1	4,4
cis-1,4-PIР	-	-	-	-	-	-	-	14	8,9	след.	14,5	14,4
Σ 1,4-PIР	-	-	-	-	-	-	-	19,2	8,9	3,9	20,6	18,8
Σ 1,2 и 3,4-PIР	-	-	-	-	-	-	-	5,6	1,4	0,6	4	5,4
Глицидол	-	-	-	-	-	-	-	1,2	2,7	2,6	1,2	1,1
Ароматические соединения	5,8	-	-	-	-	-	-	след.	след.	3,5	1,8	след.
Сумма	94,3	94,7	95,4	93,7	97,4	95,4	87,9	93,3	95,4	96,6	96,4	91,5
Разница (примеси)	5,7	5,3	4,6	6,4	2,6	4,6	12,1	6,7	4,6	3,4	3,6	8,5

Список литературы

1. Смирнов Л.П. ЯМР-исследование структуры сетчатых полимеров // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т. 42, № 10. С. 1775–1792.
2. Koshut W.J., Arnold A.M., et al. Teaching polymer theory through the living polymerization and characterization of poly (methylmethacrylate) and poly(butylmethacrylate) homo- and copolymers // Journal of Chemical Education. 2019. Vol. 96, № 5. P. 895–904.
3. Siolek M., Henzel N., Matlengiewicz M. Microstructure study of poly (isobutyl acrylate) and poly(sec-butyl acrylate) by incremental analysis of ¹³C NMR spectra // Journal of Polymer Research. 2016. Vol. 23, № 4. P. 67.
4. Kong L., Jiang B. Free radical branching homopolymerization of asymmetrical divinyl monomers in isopropyl alcohol // Polymer. 2018. Vol. 151. P. 316–324.
5. Mochizuki S., Ogiwara N., Takayanagi M., et al. Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels // Nature Communications. 2019. Vol. 9. P. 329.

6. Sangroniz A., Zhu J-B., et al. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. P. 3559.
7. Махиянов Н. Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2012. Т. 54, № 2. С. 1–13.
8. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. Строение фрагментов цепи полипептилена по спектрам ЯМР ^{13}C высокого разрешения // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2006. № 6. С. 939–944.
9. Махиянов Н. Характеристика нарушений регулярности в макромолекулах каучуков по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C : полибутадиены с высоким содержанием цис 1,4 звеньев // *Каучук и резина*. 2012. № 6. С. 2–8.
10. Хачатуров А.С., Иванова В.П., Подкорытов И.С., Осетрова Л.В. Отнесение линий ЯМР ^{13}C алифатических атомов углерода полибутадиена // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1998. № 6. С. 964–969.
11. Махиянов Н. Микроструктура бутадиеновых каучуков с высоким содержанием цис-1,4-звеньев по данным ЯМР ^{13}C : количественные соотношения // *Каучук и резина*. 2014. № 6. С. 8–11.
12. Горячева О.С., Куликов М.В., Минеева Н.С., Туров Б.С. Структура и свойства эпоксицированных олигодиенов различного строения // *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51, № 8. С. 49–51.
13. Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Суханов П.П., Игнашина Т.В., Суханов А.П. Тиоэпоксидные герметизирующие композиции. Сообщение 3. Анализ структуры и состава сополимерных с олигоэпоксидом тиоколов методом ЯМР спектроскопии // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19, № 12. С. 31–33.
14. Кузнецова О.Н., Архиреев В.П., Саханова А.К. Исследование отверждения терморезактивных смол методом ПМР-спектроскопии // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 11. С. 137–141.
15. Махиянов Н. Микроструктура промышленных бутадиеновых каучуков по данным спектроскопии ЯМР и ДСК // *Каучук и резина*. 2009. № 6. С. 4–6.
16. Кондрасенко А.А., Лундин А.Г., Фалалеев О.В. Анализ формы линии поглощения ПМР бутадиеннитрильных каучуков в высокоэластичном состоянии // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2006. Т. 49, № 12. С. 42–44.
17. Машуков В.И., Мاستушкина И.В., Максимова Н.В., Максимов Д.А., Казаков Ю.М., Егоров А.В. Исследование состава бутадиен-нитрильных каучуков методами ЯМР, ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии // *Каучук и резина*. 2010. № 1. С. 18–21.
18. Kwan E.E, Huang S.G. Structural Elucidation with NMR Spectroscopy: Practical Strategies for Organic Chemists // *European Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 16. P. 2671–2688.
19. Bharti S. K., Roy R. Quantitative ^1H NMR spectroscopy // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 35. P. 5–26.
20. Махиянов Н., Ахметов И.Г., Бурганов Р.Т. Особенности молекулярной структуры полибутадиенов, полученных с помощью ли-

тийсодержащей иницирующей системы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52, № 6. С. 926–933.

21. Махиянов Н. Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54, № 2. С. 195–207.
22. Brandolini A.J., Hills D.D. NMR spectra of polymers and polymer additives. New York. 2000. 634 p.
23. Машуков В.И., Мاستушкина И.В., Максимов Д.А., Казаков Ю.М., Егоров А.В. Анализ микроструктуры бутадиен-нитрильных каучуков методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316, № 3. С. 106–108.
24. Орлов А.С., Киселев С.А., Киселева Е.А., Будеева А.В., Машуков В.И. Определение состава бутадиен-стирольных каучуков методом ИК спектроскопии НПВО // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80, № 1. С. 51–57.
25. Давлетбаев Р.Р., Махиянов Н. Определение молекулярных характеристик цис-бутадиеновых каучуков с помощью спектроскопии ЯМР // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2016. Т. 3, № 2. № 61. С. 164–170.

References

1. Smirnov, L.P. (2000) “NMR study of the structure of cross-linked polymers”, *Polymer Sciences*. vol. 42, no. 10, pp. 1775–1792 (in Russian).
2. Koshut, W.J. and Arnold A.M. (2019) “Teaching polymer theory through the living polymerization and characterization of poly (methyl-methacrylate) and poly(butyl-methacrylate) homo- and copolymers”, *Journal of Chemical Education*, vol. 96, no 5, pp. 895–904.
3. Siolek, M., Henzel, N. and Matlengiewicz, M. (2016) “Microstructure study of poly (isobutyl acrylate) and poly(sec-butyl acrylate) by incremental analysis of ^{13}C NMR spectra”, *Journal of Polymer Research*, vol. 23, no 4, pp. 67.
4. Kong, L. and Jiang, B. (2018) “Free radical branching homopolymerization of asymmetrical divinyl monomers in isopropyl alcohol”, *Polymer*, vol. 151, pp. 316–324.
5. Mochizuki, S., Ogiwara, N. and Takayanagi, M. (2019) “Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels”, *Nature Communications*, vol. 9, pp. 329.
6. Sangroniz, A. and Zhu, J-B. (2019) “Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability”, *Nature Communications*, vol. 10, pp. 3559.
7. Makhiyanov, N. (2012) “Determination of the configuration-isomeric composition of polybutadienes using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy”, *Polymer Science. Series A*, vol. 54, no. 2. pp. 1–13 (in Russian).
8. Rozentsvet, V.A., Khachaturov, A.S., Ivanova, V.P. (2006) “The structure of polypiperylene chain fragments according to high-resolution ^{13}C NMR spectra”, *Polymer Science. Series A*, no. 6, pp. 939–944 (in Russian).
9. Makhiyanov, N. (2012) “Characterization of irregularities in rubber macromolecules according to ^{13}C NMR spectroscopy: polybutadienes with a high content of cis-1,4 units”, *International Polymer Science and Technology*, no. 6, pp. 2–8 (in Russian).
10. Khachaturov, A.S., Ivanova, V.P., Podkorytov, I.S. and Osetrova, L.V. (1998) “Assignment of

- 13C NMR lines of aliphatic carbon atoms of polybutadiene”, *Polymer Science. Series A*, no. 6, pp. 964–969 (in Russian).
11. Makhiyanov, N. (2014) “Microstructure of butadiene rubbers with a high content of cis-1,4-links according to 13C NMR data: quantitative ratios”, *International Polymer Science and Technology*, no. 6, pp. 8–11 (in Russian).
12. Goryacheva, O. S., Kulikov, M. V., Mineeva, N. S. and Turov, B. S. (2008) Struktura i svoystva epoksidirovannykh oligodienov razlichnogo stroeniya [Structure and properties of epoxidized oligodienes of various structures], *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, vol. 51, no 8, pp. 49–51 (in Russian).
13. Hakimullin, Yu. N., Minkin, V. S., Suhanov, P. P., Ignashina, T. V. and Suhanov, A. P. (2016) Tioepoksidnye germetiziruyushchie kompozicii. Soobshchenie 3. Analiz struktury i sostava sopolimernykh s oligoepoksidom tiokolov metodom NMR spektroskopii [Thioepoxy sealing compositions. Communication 3. Analysis of the structure and composition of thiols copolymer with oligo-epoxide by NMR spectroscopy], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 19, no. 12, pp. 3–33 (in Russian).
14. Kuznecova, O. N., Arhireev, V. P. and Sahapova, A. K. (2010) Issledovanie otverzhdeniya termoreaktivnykh smol metodom PMR-spektroskopii [Investigation of the curing of thermosetting resins by the method of PMR spectroscopy], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, no. 11, pp. 137–141 (in Russian).
15. Makhiyanov, N. (2009) “Microstructure of industrial butadiene rubbers according to NMR and DSC spectroscopy data”, *International Polymer Science and Technology*, no. 6, pp. 46 (in Russian).
16. Kondrasenko, A. A., Lundin, A. G. and Falaleev, O. V. (2006) “Analysis of the shape of the PMR absorption line of nitrile butadiene rubbers in a highly elastic state”, *The Journal ChemChemTech*, vol. 49, no 12, pp. 42–44 (in Russian).
17. Mashukov, V.I., Mastushkina, I.V., Maksimova, N.V., Maksimov, D.A., Kazakov, Yu.M. and Egorov, A.V. (2010) “Investigation of the composition of nitrile butadiene rubbers by NMR, IR spectroscopy and differential scanning calorimetry”, *International Polymer Science and Technology*, no. 1, pp. 18–21 (in Russian).
18. Kwan, E.E and Huang, S.G. (2008) “Structural Elucidation with NMR Spectroscopy: Practical Strategies for Organic Chemists”, *European journal of organic chemistry*, vol. 16, pp. 2671–2688.
19. Bharti, S.K. and Roy, R. (2012) “Quantitative 1H NMR spectroscopy”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 35, pp. 5–26.
20. Makhiyanov, N., Akhmetov, I.G. and Burganov, R.T. (2010) “Features of the molecular structure of polybutadienes obtained using a lithium-containing initiating system”, *Polymer Science. Series A*, vol. 52, no. 6, pp. 926–933 (in Russian).
21. Makhiyanov, N. (2012) “Determination of the configuration-isomeric composition of polybutadienes using 1H and 13C NMR spectroscopy”, *Polymer Science. Series A*, vol. 54, no. 2, pp. 195–207 (in Russian).
22. Brandolini A.J. and Hills D.D. (2000) *NMR spectra of polymers and polymer additives*. New York.

23. Mashukov, V.I., Mastushkina, I.V., Maksimov, D.A., Kazakov, Yu.M. and Egorov, A.V. (2010) "Analysis of the microstructure of nitrile butadiene rubbers by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy", *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, vol. 316, no. 3, pp. 106–108 (in Russian).
24. Orlov, A.S., Kiselev, S.A., Kiseleva, E.A., Budeeva, A.V. and Mashukov, V.I. (2013) "Determination of the composition of styrene-butadiene rubbers by ATR IR spectroscopy", *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 80, no. 1, pp. 51–57 (in Russian).
25. Davletbaev, R.R. and Mahiyarov, N. (2016) "Opredelenie molekulyarnykh karakteristik cis-butadienovykh kauchukov s pomoshch'yu spektroskopii NMR [Determination of molecular characteristics of cis-butadiene rubbers using NMR spectroscopy]", *Vestnik SPbGU, Ser. 4. Is. 2.* vol. 3, no 61, pp. 164–170 (in Russian).

Об авторах

Марина Павловна Красновских,
заведующий лабораторией термического анализа, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
krasnovskih@yandex.ru

Андрей Витальевич Ширинкин,
студент, химический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mig@psu.ru

Иван Геннадьевич Мокрушин,
кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mig@psu.ru

About the authors

Marina P. Krasnovskikh,
Head of laboratory of thermal analysis, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security, Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
krasnovskih@yandex.ru

Andrey V. Shirinkin,
Student, Chemistry Faculty, Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
mig@psu.ru

Ivan G. Mokrushin,
Candidate of Chemical Sciences, Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
mig@psu.ru

Информация для цитирования:

Красновских М.П., Ширинкин А.В., Мокрушин И.Г. Конфигурационно-изомерный состав каучуков: определение методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 3. С. 193–201. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-193-201.

Krasnovskikh M.P., Shirinkin A.V., Mokrushin I.G. *Konfiguratsionno-izomernyy sostav kauchukov: opredeleniye metodom spektroskopii YAMR ^1H i ^{13}C* [Configuration and isomeric composition of rubbers: determination by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy], *Bulletin of Perm University. Chemistry.* 2021, vol. 11, no. 3, pp. 193–201. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-193-201.

УДК 544.653.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-202-211

К.В. Шадрин, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ПАССИВАЦИЯ ДИСИЛИЦИДА ХРОМА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Методами поляризационных, емкостных и импедансных измерений изучено анодное поведение CrSi_2 -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 , 0,5 М HClO_4 , 0,5 М HNO_3 и 0,5 М HCl . Сделан вывод, что в процессе анодного окисления при потенциалах от E коррозии до E перепассивации включительно на поверхности дисилицида хрома в исследованных средах формируется оксидная пленка, близкая по составу к SiO_2 (с небольшим содержанием оксидов хрома). Присутствие на поверхности силицида данной пленки обуславливает его высокое химическое сопротивление в изученных растворах. Рассчитана толщина оксидной пленки на CrSi_2 в зависимости от потенциала и состава электролита. Определена постоянная роста оксидной пленки.

Ключевые слова: дисилицид хрома CrSi_2 ; анодное окисление; пассивация; кислый электролит; импеданс

Поступила в редакцию 18.08.2021; после доработки 01.09.2021; принята к публикации 06.09.2021

K. V. Shadrin, V. V. Panteleeva, A. B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

PASSIVATION OF CHROMIUM DISILICIDE IN ACIDIC MEDIA

The anodic behavior of CrSi_2 electrode in 0,5 M H_2SO_4 , 0,5 M HClO_4 , 0,5 M HNO_3 and 0,5 M HCl solutions has been studied by the methods of polarization, capacitance, and impedance measurements. It has been concluded that in the process of anodic oxidation at potentials from corrosion E to transpassivation E inclusive, an oxide film is formed on the surface of chromium disilicide in the studied media, which is close in composition to SiO_2 (with a small content of chromium oxides). The presence of this film on the silicide surface determines its high chemical resistance in the studied solutions. The thickness of the oxide film on CrSi_2 has been calculated depending on the potential and composition of the electrolyte. The growth constant of the oxide film has been determined.

Keywords: chromium disilicide CrSi_2 , anodic oxidation, passivation, acidic electrolyte, impedance

Received 18.08.2021; revised 01.09.2021; accepted 06.09.2021

© Шадрин К.В., Пантелеева В.В., Шеин А.Б., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
[Creative Commons «Attribution» \(«Атрибуция»\) 4.0 Всемирная.](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Силициды переходных металлов представляют собой важный и обширный класс соединений, которые благодаря технически значимым свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости, устойчивости к резким многократным теплосменам) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, энергетике [1, 2]. Данные соединения и их композиции являются перспективными для изготовления деталей и защитных покрытий, работающих в условиях комплексного воздействия механических нагрузок, высоких температур и агрессивных сред [3–7]. Область применения коррозионно-стойких материалов на основе силицидов переходных металлов может быть расширена, но это требует проведения систематических исследований коррозионно-электрохимических характеристик данных соединений и кинетических закономерностей электродных процессов, протекающих на их поверхности.

Предметом настоящей работы является установление основных закономерностей анодного растворения и пассивации дисилицида хрома (CrSi_2) в растворах 0,5 М H_2SO_4 , 0,5 М HClO_4 , 0,5 М HNO_3 и 0,5 М HCl , определение роли хрома и кремния в кинетике анодных процессов.

Материалы и методика эксперимента

Материалом для исследования служил монокристаллический дисилицид хрома (CrSi_2), полученный методом Бриджмена. Образцы для исследования предоставлены ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН», г. Санкт-Петербург.

Электрохимические измерения проведены при температуре 20–22 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах 0,5 М H_2SO_4 , 0,5 М HClO_4 , 0,5 М HNO_3 и 0,5 М HCl . Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HCl марки «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна (марки P1000 и P2000), обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см² в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значе-

ния тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до 0,02 Гц, амплитуда переменного сигнала 10–20 мВ.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, CView2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые CrSi₂-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄, 0,5 М HClO₄, 0,5 М HNO₃ и 0,5 М HCl представлены на рис. 1. Поляризационные кривые дисилицида хрома в исследованных растворах имеют слабо выраженную область активного растворения, за которой следуют невыраженный участок активно-пассивного перехода, области пассивного состояния и перепассивации; в растворах 0,5 М HClO₄ и 0,5 М HNO₃ на $\lg i, E$ -кривых области пассивного состояния предшествует участок небольшого снижения плотности тока с потенциалом. Плотность тока растворения CrSi₂-электрода принимает наименьшие значения в растворе 0,5 М HNO₃, имеет близкие величины в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,5 М HClO₄ и заметно повышается при переходе к раствору 0,5 М HCl. Наибольшее расхождение в величинах плотности тока растворения CrSi₂ в исследованных растворах регистрируется до $E \approx 1,2$ В, при $E > 1,2$ В вольтамперные характеристики силицида сближаются (см. таблицу).

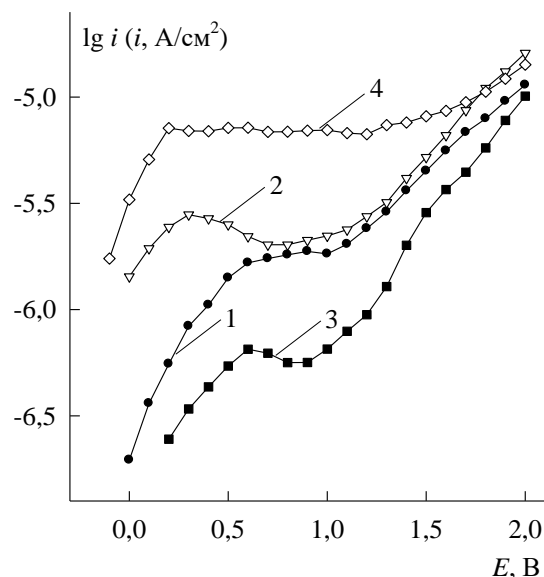


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые CrSi₂-электрода в растворах: 1 – 0,5 М H₂SO₄; 2 – 0,5 М HClO₄; 3 – 0,5 М HNO₃; 4 – 0,5 М HCl

Значения плотности тока растворения CrSi₂-электрода

Раствор	i , мкА/см ²		
	$E = 0,3$ В	$E = 0,9$ В	$E = 1,5$ В
0,5 М H ₂ SO ₄	0,84	1,88	4,49
0,5 М HClO ₄	2,80	2,12	5,21
0,5 М HNO ₃	0,34	0,56	2,86
0,5 М HCl	6,93	6,95	8,12

Дифференциальная емкость CrSi₂-электрода в исследованных растворах при потенциалах от E коррозии до E перепассивации составляет ~3,3–5,3 мкФ/см² и заметно снижается с ростом поляризации (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'' при частоте $f = 10$ кГц:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где ω – круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi f$).

При приближении к области перепассивации на C, E -зависимости регистрируется из-

лом, сопровождающийся повышением емкости с потенциалом до $E \approx 1,3$ В и снижением при $E > 1,3$ В. Следует отметить, что в области $E > 1,3$ В наблюдается более быстрый спад емкости с ростом поляризации по сравнению с областью пассивного состояния силицида.

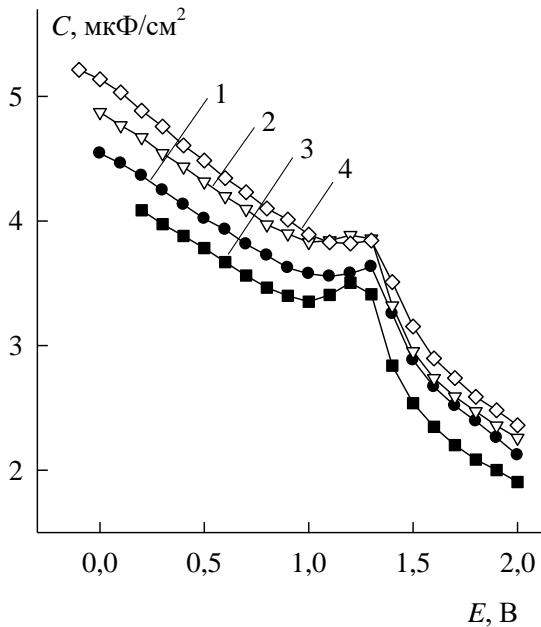


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости CrSi₂-электрода при частоте 10 кГц от потенциала в растворах: 1 – 0,5 М H₂SO₄; 2 – 0,5 М HClO₄; 3 – 0,5 М HNO₃; 4 – 0,5 М HCl

Низкие значения емкости CrSi₂-электрода при потенциалах, близких к E коррозии, и ее снижение при повышении поляризации, по-видимому, обусловлены формированием на поверхности силицида пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из диоксида кремния SiO₂ с небольшим содержанием оксидов хрома, стехиометрия которых зависит от величины электродной поляризации [8, 9]. Оксидная пленка образуется на силициде уже при потенциале коррозии по реакции: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, $E^0 = -0,86$ В [10]. Авторами [11–13], исследовавшими термодинамические и кинетические закономерности анодных про-

цессов на силицидах переходных металлов в кислых средах, также показано, что пассивные пленки на силицидах состоят преимущественно из SiO₂ с небольшим содержанием оксидов металлов.

Для электродов, содержащих на поверхности оксидную пленку, дифференциальная емкость на границе электрод/электролит, измеренная при высоких частотах, соответствует емкости оксида. Таким образом, можно заключить, что в области потенциалов линейной зависимости C от E (рис. 2) реализуется процесс послойного роста оксидного слоя, а задержка в изменении значений емкости с потенциалом при $E \approx 1,3$ В и ее дальнейшее снижение связаны с перепассивацией (окисление металлического компонента сплава, сопровождаемое разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств) и вторичной пассивацией электрода.

По формуле для емкости пленки диэлектрика, которым является анодный оксид на поверхности CrSi₂-электрода:

$$C = \frac{f_r \cdot \varepsilon \varepsilon_0}{d},$$

были оценены значения толщины d оксидной пленки на силициде в зависимости от E . В формуле: ε_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см); ε – диэлектрическая проницаемость материала оксидной пленки на поверхности силицида (для расчета d использовали значение $\varepsilon(\text{SiO}_2) = 3,8$ [14]); f_r – фактор шероховатости поверхности электрода (принимали равным единице).

Толщина оксидной пленки на поверхности CrSi₂-электрода в области потенциалов от E коррозии до $E \approx 0,9$ В в исследованных растворах линейно зависит от потенциала (рис. 3);

константы анодирования (постоянные роста оксидной пленки), определенные как наклоны данных прямых $K = dd/dE$, составляют 0,20–24 нм/В. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях E варьирует в диапазоне 0,6–1,0 нм и увеличивается в ряду: 0,5 М HCl < 0,5 М HClO₄ < 0,5 М H₂SO₄ < 0,5 М HNO₃.

Невысокие значения рассчитанных величин d и K для CrSi₂-электрода, вероятно, связаны с тем, что при расчетах принимали фактор шероховатости поверхности равным единице, в то время как значение f_r для твердого электрода может изменяться в широких пределах и зависит от предварительной подготовки рабочей поверхности электрода. Использование при расчетах значения ε для чистого SiO₂ также снижает полученные значения d и K . Согласно [15] включение в состав оксида SiO₂ небольших количеств оксидов переходных металлов (образование смешанного оксида Me_xSi_yO_z, где Me – металл) увеличивает диэлектрическую проницаемость материала пленки, что, соответственно, ведет к получению более высоких значений рассчитанных d и K .

Спектры импеданса CrSi₂-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄, 0,5 М HClO₄, 0,5 М HNO₃ и 0,5 М HCl в исследованной области потенциалов представлены на рис. 4–7.

В растворе 0,5 М H₂SO₄ графики импеданса CrSi₂-электрода при потенциалах от E коррозии до $E \approx 0,5$ В состоят из одной емкостной полуокружности со смещенным под действительную ось центром; на графике зависимости фазового угла φ от логарифма частоты переменного тока (графике Бode) полуокружности соответствует симметричный максимум. С увеличением анодной поляризации при этих потенциалах импеданс системы монотонно

снижается в соответствии с ходом поляризационной кривой (рис. 1). В области потенциалов от 0,7 до 1,2 В спектры импеданса представляют собой сочетание емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и наклонной прямой при низких частотах (НЧ); при $E > 1,3$ В наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса составляет $\sim 45^\circ$. С ростом поляризации электрода при E от 0,7 до 1,6 В на графике Бode изменений не наблюдается, модуль импеданса системы снижается.

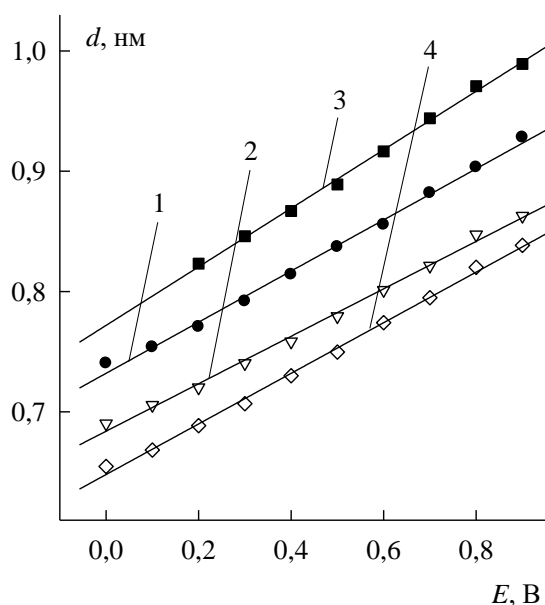


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки на CrSi₂-электроде от потенциала в растворах: 1 – 0,5 М H₂SO₄; 2 – 0,5 М HClO₄; 3 – 0,5 М HNO₃; 4 – 0,5 М HCl

Графики импеданса CrSi₂-электрода в растворе 0,5 М HClO₄ при потенциалах от 0 до 1,7 В состоят из одной емкостной полуокружности; на графике Бode в этой области потенциалов регистрируется симметричный максимум. С ростом анодной поляризации при E от 0 до 0,7 В величина импеданса возрастает (на $\lg i, E$ -кривой в данной области ток увеличивается с

потенциалом), при E от 0,9 до 1,7 В отмечается снижение импеданса.

В растворе 0,5 М HNO_3 спектры импеданса дисилицида хрома в области потенциалов от 0,2 до 1,7 В состоят из одной емкостной дуги, которой на $\varphi, \lg f$ -графике соответствует два нерезких максимума. С ростом анодной поляризации при потенциалах от 0,2 до 0,9 В величина импеданса изменяется слабо (несмотря на то, что в начале данной области ток повышается с E), при потенциалах от 1,1 до 1,7 В – уменьшается.

Спектры импеданса CrSi_2 -электрода в растворе 0,5 М HCl при потенциалах от -0,1 до 1,9 В представляют собой емкостную полуокружность; на графике Боде регистрируется несимметричный максимум. С ростом анодной поляризации модуль импеданса системы до $E \approx 0,5$ В изменяется слабо (на поляризационной кривой в данной области ток возрастает с E), при $E > 0,5$ В модуль импеданса системы снижается.

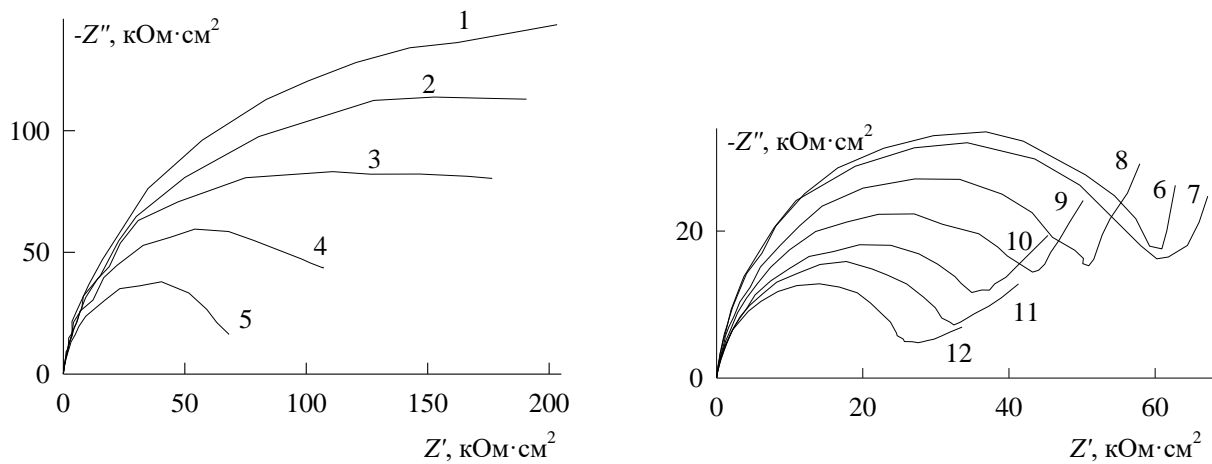


Рис. 4. Спектры импеданса CrSi_2 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 при E , В:

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,9; 8 – 1,1; 9 – 1,2; 10 – 1,3; 11 – 1,4; 12 – 1,6

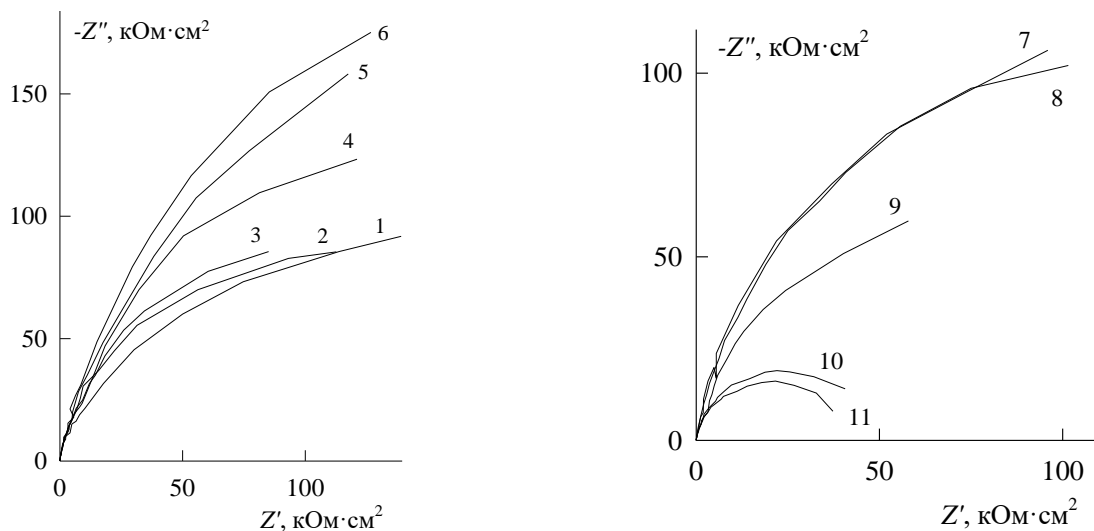


Рис. 5. Спектры импеданса CrSi_2 -электрода в растворе 0,5 М HClO_4 при E , В:

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,4; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 0,9; 8 – 1,1; 9 – 1,3; 10 – 1,5; 11 – 1,7

Из частотных зависимостей составляющих импеданса CrSi₂-электрода в исследованных растворах (рис. 4–7) следует, что изучаемые системы во всем исследованном диапазоне потенциалов характеризуются не менее чем двумя временными константами. Временная константа при высоких частотах характеризует процессы релаксации на границе оксидная пленка/электролит (импеданс данной границы в большинстве случаев отвечает малому по

величине сопротивлению [16]); временная константа при низких частотах – процессы релаксации в оксидной пленке. Таким образом, качественные и количественные изменения спектров импеданса CrSi₂ при переходе от одной области потенциалов к другой и при варьировании состава электролита обусловлены преимущественно процессами релаксации в пленке и связаны с ее ростом и структурными изменениями.

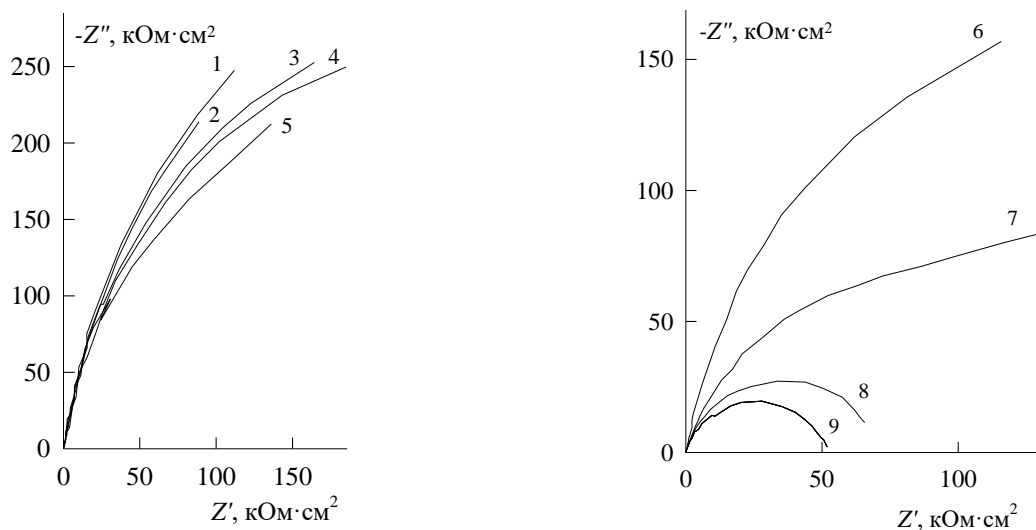


Рис. 6. Спектры импеданса CrSi₂-электрода в растворе 0,5 М HNO₃ при E, В:
1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,7; 5 – 0,9; 6 – 1,1; 7 – 1,3; 8 – 1,5; 9 – 1,7

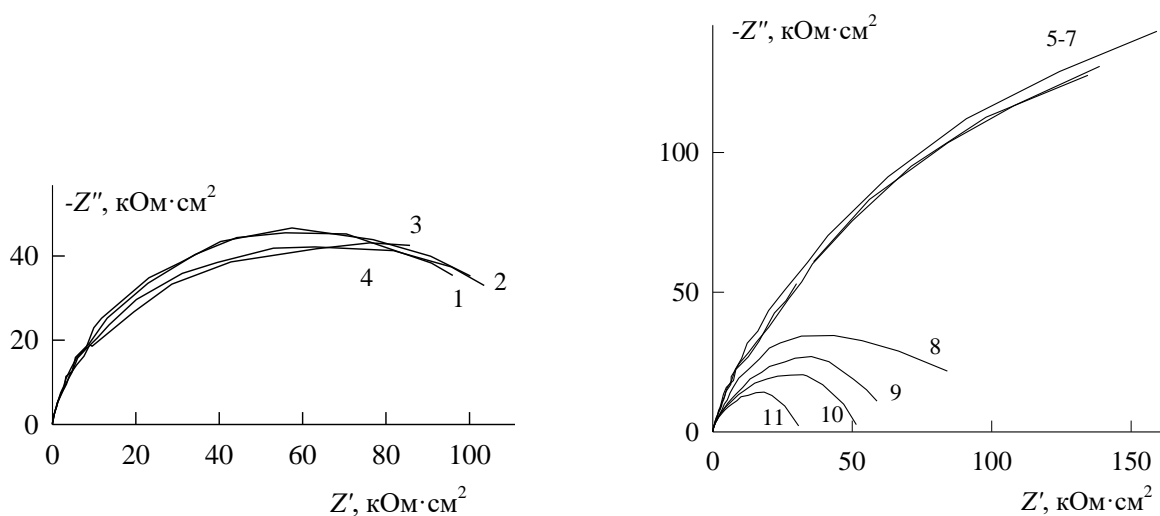


Рис. 7. Спектры импеданса CrSi₂-электрода в растворе 0,5 М HCl при E, В:
1 – -0,1; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,7; 6 – 0,9; 7 – 1,1; 8 – 1,3; 9 – 1,5; 10 – 1,7; 11 – 1,9

Заключение

Анодное поведение дисилицида хрома CrSi_2 в растворах 0,5 М H_2SO_4 , 0,5 М HClO_4 , 0,5 М HCl и 0,5 М HNO_3 в области потенциалов от E коррозии до E перепассивации включительно определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет SiO_2 с небольшим содержанием оксидов хрома, стехиометрия которых зависит от величины электродной поляризации. Формирование оксидной пленки на CrSi_2 -электроде в области потенциалов от E коррозии до $E \approx 0,9$ В в исследованных растворах осуществляется по линейному закону: константы анодирования составляют 0,20–0,24 нм/В. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях E варьирует в диапазоне 0,6–1,0 нм и увеличивается в ряду: 0,5 М $\text{HCl} < 0,5$ М $\text{HClO}_4 < 0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 < 0,5$ М HNO_3 . В этом же ряду возрастает анодная стойкость CrSi_2 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
2. Ivanenko L., Lange H., Heinrich A. Semiconducting silicides. Berlin, 2000. Vol. 39. P. 243–297.
3. Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
4. Yuan L., Wang H.M. Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 54. P. 421–429.
5. Xu J., Zhou C., Jiang S. Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline $(\text{MoxCr}(1-x))_5\text{Si}_3$ films by double cathode glow plasma // Intermetallics. 2010. Vol. 18, № 8. P. 1669–1675.
6. Xu J., Zhou C., Chen Z., Wang Y., Jiang S. Corrosion behaviors of $(\text{Cr,Fe})_3\text{Si}/\text{Cr}_{13}\text{Fe}_5\text{Si}_2$ composite coating under condition of synergistic effects of electrochemical corrosion and mechanical erosion // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 496. P. 429–432.
7. Lytovchenko S.V. High-temperature silicides: properties and application // East European Journal of Physics. 2016. Vol. 3, № 3. P. 4–24.
8. Княжева В.М., Колотыркин Я.М. Анодная пассивация хрома в кислых растворах // ДАН СССР. 1957. Т. 114, № 6. С. 1265–1268.
9. Bjornkvist L., Olejford I. The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: anodic dissolution and passivation // Corrosion Science. 1991. Vol. 32, № 2. P. 231–242.
10. Справочник по электрохимии / под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
11. Николайчук П.А. Термодинамическая оценка химической и электрохимической устойчивости системы Cr-Si // Ученые записи Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2019. Т. 1, № 4. С. 88–103.
12. Окунева Т.Г., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 -электроде в кислых средах // Конденсированные среды

и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 3. С. 383–393.

13. Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Кичигин В.И. Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах // Коррозия: Материалы, защита. 2017. № 6. С. 1–10.

14. Zhang X.G. Electrochemistry of silicon and its oxide. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ. 2001. 510 p.

15. Viswanath R.N., Chandra Bose A., Ramasamy S. Preparations and characterizations of nanostructured TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Si(Ti)O}_2$ composite systems // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2001. Vol. 62, №. 11. P. 1991–1998.

16. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons. 2005. 595 p.

References

1. Geld, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moscow. (In Russ.).

2. Borisenko, V.E. (2000), *Semiconducting silicides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

3. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Kolotyркиn, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991), “Metallics of the transitional metals - a new class of corrosion resistant materials and the protective coating”, *Zashhita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603–616. (In Russ.).

4. Yuan, L. and Wang, H.M. (2008), “Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 421–429.

5. Xu, J., Zhou, C. and Jiang, S. (2010), “Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_5\text{Si}_3$ films by double cathode glow plasma”, *Intermetallics*, vol. 18, no. 8, pp. 1669–1675.

6. Xu, J., Zhou, C., Chen, Z., Wang, Y. and Jiang, S. (2010), “Corrosion behaviors of $(\text{Cr,Fe})_3\text{Si}/\text{Cr}_{13}\text{Fe}_5\text{Si}_2$ composite coating under condition of synergistic effects of electrochemical corrosion and mechanical erosion”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 496, pp. 429–432.

7. Lytovchenko, S.V. (2016), “High-temperature silicides: properties and application”, *East European Journal of Physics*, vol. 3, no. 3, pp. 4–24.

8. Knyazheva, V.M., Kolotyркиn, Ya.M. (1957), “Anodic passivation of chromium in acidic solutions”, *DAN SSSR*, vol. 114, no. 6, pp. 1265–1268. (In Russ.).

9. Bjornkvist, L., Olefjord, I. (1991), “The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: anodic dissolution and passivation” *Corrosion Science*, vol. 32, no. 2, pp. 231–242.

10. Sukhotin, A. M. (ed.) (1981), *Spravochnik po elektrokhemii* [Electrochemistry Handbook], Khimiya, Leningrad. (In Russ.).

11. Nikolaychuk, P.A. (2019), “Thermodynamic evaluation of the chemical and electrochemical stability of the Cr-Si system”, *Uchenye zapisi Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, vol. 1, no. 4, pp.88–103. (In Russ.).

12. Okuneva, T.G., Panteleeva, V.V., Shein, A.B. (2016), “Anodic processes on the Mn_5Si_3 electrode in acidic media”, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 383–393. (In Russ.).

13. Panteleeva, V.V., Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2017), "Impedance of anode processes on metal silicides of the iron triad in acidic and alkaline solutions", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol.6, pp. 1–10. (In Russ.).
14. Zhang, X.G. (2001), *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, USA.
15. Viswanath, R.N., Chandra Bose A. and Ramasamy S. (2001), "Preparations and characterizations of nanostructured TiO₂ and TiO₂–Si(Ti)O₂ composite systems", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 11, pp. 1991–1998.
16. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons, 2005.

Об авторах

Кирилл Владимирович Шадрин,
магистрант, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-5862-1139>
gusselmayer@mail.ru

Виктория Вячеславовна Пантелеева,
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Анатолий Борисович Шеин,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

About the authors

Kirill V. Shadrin,
Master student, Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-5862-1139>
gusselmayer@mail.ru

Viktoria V. Panteleeva,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Anatoly B. Shein,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Шадрин К.В., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Пассивация дисилицида хрома в кислых средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 3. С. 202–211. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-202-211.

Shadrin K.V., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Passivatsiya disilitsida khroma v kislykh sredakh* [Passivation of chromium disilicide in acidic media], Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021, vol. 11, no. 3, pp. 202–211. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2021-3-202-211.

Правила оформления и предоставления рукописей статей в журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия»

Общие положения

Научный журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» публикует результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии на русском и английском языках, в том числе по:

- физико-химическому анализу водно-органических и водно-солевых систем;
- физико-химическим основам получения новых материалов;
- направленному синтезу синтез органических соединений, обладающих различными свойствами;
- процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами и применению комплексных соединений в процессах разделения и концентрирования;
- электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии.

Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, в том числе на других языках, к рассмотрению не принимаются. Все поступающие рукописи проходят обязательную проверку на плагиат в системе «Антиплагиат». Статьи, оформленные с нарушением правил, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. При подаче статьи просим указать трех потенциальных рецензентов (Фамилию, Имя, Отчество, ученую степень, ученое звание, электронную почту). Окончательный выбор рецензентов остается за редакцией. Рекомендуемые рецензенты и автор статьи не должны работать в одной организации и иметь совместных научных работ. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала на основании представленных рецензий, и ее решение является окончательным. О приеме или отклонении статьи редакция извещает автора по электронной почте.

После набора статья направляется авторам по электронной почте на корректуру и должна быть выслана в редакцию в указанный в письме срок. В авторской корректуре допускается исправления ошибок и незначительные изменения в тексте, таблицах и подрисуночных подписях. В случае невозвращения статьи после корректуры или отсутствия ответа от автора редакция принимает решение о публикации статьи самостоятельно.

После опубликования авторам по электронной почте высылается электронный отпечаток статьи. Оглавления выпусков журнала, а также опубликованные статьи в открытом доступе размещены на сайте журнала <http://press.psu.ru>.

Представление рукописей

Рукописи статей представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала <http://press.psu.ru> или по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами; список трех потенциальных рецензентов. Образец договора размещен на сайте <http://press.psu.ru> в разделе «Вестник Пермского университета. Серия Химия – Отпра-

вить статью», а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

Отправка статьи на доработку и возвращение исправленного варианта осуществляется посредством электронной системы на сайте <http://press.psu.ru> или электронной почты.

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Office Word. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Перенос слов – автоматический, слова разделяются одним пробелом. Абзацный отступ – 0,5 см. Не следует использовать клавишу Tab для форматирования текста, клавиша Enter используется только для создания нового абзаца.

При подготовке рукописи желательно использовать стилевой шаблон, который доступен на сайте <http://press.psu.ru> направляется авторам по запросу на электронную почту chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15. Пробел ставится между инициалами и фамилией, цифрой и размерностью кроме градусов, процентов и промилле, знаком номера или параграфа и числом, в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 1). Пробел не ставится между кавычками или скобками и заключенными в них словами, числом и буквой в обозначениях (рис. 1а). Точка ставится после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений, кроме подстрочных индексов, соответствующих одному слову. Точка не ставится: после УДК, названий статьи, таблиц и рисунков, фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Математические формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже. Если формула набирается на отдельной строке, то она форматируется по центру.

Формулы и схемы химических реакций нумеруются только в случае их упоминания в тексте. Структурные формулы химических соединений и схемы химических реакций должны быть выполнены с помощью редактора химических формул ChemDraw (стиль ACS, шрифт TimesNew Roman, кегль – 11, масштабирование – 100 %).

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше одного. Текст должен содержать ссылки на все таблицы и рисунки. Дублирование данных в таблицах, рисунках и тексте недопустимо.

Таблицы должны быть оформлены с применением табличной разметки, иметь порядковые номера, названия, и вставлены непосредственно в текст статьи. Сокращения, структурные формулы и рисунки в таблицах не допускаются. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка таблиц без названий не допускается

Рисунки должны быть выполнены на компьютере и вставлены непосредственно в текст статьи. Фотографии и растровая графика должна быть представлена в формате TIFF, JPEG или PNG, векторная графика – в формате EPS. Рекомендуемое разрешение – не ниже 300 dpi. Использование импортированных объектов Microsoft Office Excel, Sigma Plot и других программ не допускается. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение без масштабирования 7,0–7,5 см (на одну колонку), либо 16–17 см (на две колонки). При наличии нескольких частей одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись. Внутри файла не следует группировать рисунки каким-либо способом.

Журнал является черно-белым изданием, поэтому представление цветных рисунков не допускается. Малоинформативные рисунки и микрофотографии, которые могут быть описаны в тексте, не публикуются. ИК-, ЯМР-спектры и ТГ-кривые публикуются только в тех случаях, когда они необходимы для выявления особенностей строения или поведения соединений и смесей. Количество рисунков и таблиц должно соотноситься с объемом рукописи. В процессе рецензирования и подготовки статьи к печати количество рисунков может быть изменено.

Подрисуночные подписи набираются прямым светлым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10пт и форматируются по центру. Вставка рисунков без подрисуночных подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).
 - Авторы (инициалы перед фамилией), фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.
 - Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.
 - Название статьи. Следует исключить использование в названии аббревиатур, математических и специальных символов.
 - Аннотация объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.
 - Ключевые слова (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название.
- Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

Основное содержание статьи рекомендуется систематизировать. Рекомендуется использовать подзаголовки: Введение, Теоретический анализ, Объекты и методы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение.

Если исследование выполнено при финансовой поддержке какой-либо организации или спонсоров необходимо добавить раздел «*Финансирование*», где указать полное наименование организации, при финансовой поддержке которой выполнена работа, и номер гранта (договора).

Информацию о помощи в выполнении исследования, в том числе участие в обсуждении, благодарности коллегам, информацию об использовании уникального оборудования и оборудования центров коллективного пользования следует отразить под заголовком «*Благодарности*».

Обязательным является раздел «*Конфликт интересов*», где авторы заявляют о наличии или отсутствии конфликта интересов в любой сфере, связанной с темой статьи.

Если исследования проводились на животных или с участием людей, то необходимо обязательно добавить раздел «*Соблюдение этических норм*», где указать: «Все исследования с участием животных соответствовали этическим стандартам учреждения, нормативным актам РФ и международных организаций» или «Все исследования, выполненные с участием людей, соответствуют этическим стандартам национального комитета по исследовательской этике и Хельсинкской декларации 1964 года и ее последующим изменениям или сопоставимым нормам этики. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие».

После списка литературы и references размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Оформление списка литературы

В соответствии с требованиями баз цитирования в конце рукописи необходимо приводить два списка – «Список литературы» и «References», которые располагаются последовательно один за другим под соответствующими заголовками.

Рекомендуемое количество цитируемых работ – не менее 20. Обязательно следует цитировать литературу, изданную в последние десять лет, а также избегать чрезмерного самоцитирования.

В списке литературы приводятся только опубликованные материалы, включая электронные издания. Ссылки на диссертации и авторефераты не рекомендуются, их следует заменить на опубликованные работы автора. Следует по возможности избегать цитирования малодоступных источников – сборников трудов конференций, депонированных рукописей и т.п. Источники в списке литературы располагают в порядке цитирования, в тексте рукописи указывается номер источника в квадратных скобках, например, [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в списке литературы оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. В References указываются те же источники, что и в списке литературы и оформляются в соответствии со стандартом Harvard. Подробный образец оформления доступен на сайте ПГНИУ (psu.ru) в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы, а также на сайте журнала (press.psu.ru) в разделе Отправка статей.

При подготовке References следует учитывать правила:

– Если цитируемая работа написана на языке, использующем романский алфавит (английский, немецкий, итальянский и т.п.), то ссылку следует привести на оригинальном языке. Если цитируемая работа написана не на латинице (кириллица, иероглифы и т.п.), то необходимо привести официальный перевод или самостоятельный перевод (парафраз) на английский язык.

– Если у цитируемой работы существует официальный англоязычный вариант названия, то следует указать его. Если официального перевода нет или найти его не удастся, то необходимо привести самостоятельный перевод, в этом случае сначала приводится транслитерация, а затем в квадратных скобках парафраз.

– Если у журнала существует официальный англоязычный вариант названия или переводная версия, то следует указать его. Если официального перевода нет, то необходимо привести транслитерацию названия.

– При подготовке ссылки следует указывать перевод на английский язык места издания и транслитерацию названия издательства.

– Если цитируемая работа не англоязычная, то есть требовался перевод или транслитерация названия, то в конце ссылки необходимо указать идентификатор языка первоисточника, например (in Russian), (in German) и т.п.

– Во всех случаях при транслитерации рекомендуется использовать стандарт BSI (British Standard Institute, UK).

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // *Analytical sciences*. 2007. V. 23, №. 9. P. 1147–1149.

Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara, I., and Tagashira, S. (2007) “Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA”, *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.

2. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze // *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 1988. V. 24. P. 247–260.

Hofmeister, F. (1888) “Zur Lehre von der Wirkung der Salze”, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, vol. 24, pp. 247–260 (in German).

3. Статья в русскоязычном журнале, имеющем переводную версию на английском языке или статья на русском языке, имеющая официальный перевод названия, опубликованная в журнале, имеющем официальное англоязычное название (можно найти на сайте журнала или в базах данных):

Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85, № 11. С. 1918–1923.

Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), "Salting out of potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate with ammonium salts as the base of micellar extraction processes development", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 85, no. 11, pp. 2657–2662 (in Russian).

4. Статья на русском языке, не имеющая официального перевода названия, опубликованная в журнале, не имеющем официальное англоязычное название:

Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Влияние ряда параметров на процесс кристаллизации формиата кальция // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 22. С. 9–12.

Gordenchuk, A.D., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2017) Vliyaniye ryada parametrov na protsess kristallizatsii formiata kal'tsiya [Influence of a number of parameters on the crystallization of calcium formate], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 20, no. 22, pp. 9–12 (in Russian).

5. Книги, монографии с авторами

Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.

Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969) *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multi-phase multicomponent systems], *Saratov University, Saratov* (in Russian).

6. Книги без авторов под общей редакцией

Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: Фирма Кламель, 2002. 715 с.

Pletnev, M.Yu. (ed.) (2002) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i kompozitsii. Spravochnik* [Surfactants and compositions. Handbook], *Firma Klavel, Moscow* (in Russian).

7. Главы в книге

Yamini Y., Feizi N., Moradi M. Surfactant-Based Extraction Systems // *Liquid-Phase Extraction* / Poole C.F., editor. Elsevier, 2020. P. 209–239.

Yamini, Y., Feizi, N. and Moradi, M. (2020) Surfactant-Based Extraction Systems. In: Poole, C.F. (ed.) *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, pp. 209–239.

8. Патенты

Состав для предотвращения наледи на дорогах: патент 2127293 Российская Федерация / Дубиновский М.З., Войтович В.А., Мухина Е.В., Исаков А.Е.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "Ассоциация Легхим". – № 98101338/04; заявл. 20.01.1998; опубл. 10.03.1999, бюл. 25. – 5 с.

Dubinovsky, M.Z., Voitovich, V.A., Mukhina, E.V. and Isakov, A.E. (1999) *Sostav dlya predotvrashcheniya naledi na dorogakh* [Composition for the prevention of ice on roads], *Russia, RU, Pat. 2127293* (in Russian).

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 11 (2021)

Выпуск 3

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать .09.2021. Выход в свет

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 5,58. Тираж 500 экз. Заказ



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Распространяется бесплатно