Вестник Пермского университета. Серия «Химия»

Том 8 (2018)
Выпуск 3

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозиологии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»

Tom 8 (2018)
Vypusk 3

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, soderzhashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheski aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Volume 8 (2018)
Issue 3

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

УДК

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-258-271

С.И. Рогожников

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИВАН СЕРГЕЕВИЧ БЕРДИНСКИЙ – ОСНОВАТЕЛЬ КАФЕДРЫ ХИМИИ ПРИРОДНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

(к 100–летию со дня рождения)

Работа посвящена жизни и деятельности основателя кафедры химии природных и биологически активных соединений Пермского государственного университета Ивана Сергеевича Бердинского.

Ключевые слова: Бердинский Иван Сергеевич; история кафедры химии природных и биологически активных соединений Пермского государственного университета

S.I. Rogozhnikov
Perm State University, Perm, Russia

IVAN SERGEYEVICH BERDINSKY - FOUNDER OF CHAIR OF CHEMISTRY OF NATURAL AND BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS OF PERM UNIVERSITY (TO THE 100-TH ANNIVERSARY OF THE BIRTHDAY)

The work is devoted to the life and work of the founder of the Department of Chemistry of Natural and Biologically Active Compounds of Perm State University Berdinsky Ivan Sergeevich.

Keywords: Berdinsky Ivan Sergeevich; history of the Department of Chemistry of Natural and Biologically Active Compounds of Perm State University

Иван Сергеевич Бердинский родился 16 июня 1918 г. в Перми в семье Анны Павловны и Сергея Григорьевича Бердинских. Его мать – дочь известного предпринимателя Пермской губернии конца XIX в., купца 2-й гильдии, председателя правления Пермского Общества Взаимного Кредита, почетного гражданина города Павла Семеновича Ремянникова.

Еще до революции семья Ремянниковых породнилась с известными пермскими купцами – Бердинскими. Купец 1-й гильдии Григорий Васильевич Бердинский был родом из крестьян Вятской губернии. В 1894 г. он вместе с братом Иваном Васильевичем основал фирму «Торговый дом братья И. и Г. Бердинские». Будучи лесопромышленниками и владельцами каменноугольных копей в районе поселка Усьва, братья вели торговлю лесом и лесными материалами, другими товарами, занимались перевозками на собственных пароходах и баржах грузов по Каме и Волге. Кроме того, они активно занимались благотворительностью, участвовали в строительстве церквей, помогали Белогорскому монастырю.

В конце первого десятилетия XX в. Григорий Васильевич Бердинский обанкротился и в 1911 г. умер. В 1913 г. скончалась и его жена. И тогда детей Г.В. Бердинского взял на воспитание лесопромышленник Д.С. Жирнов, жена которого была родной сестрой супруги Г.В. Бердинского. Сыновей Григория Васильевича

И.С. Бердинский

Жирнов устроил на службу, дочерей выдал замуж, а младших продолжал воспитывать. Один из сыновей Г.В. Бердинского – Сергей Григорьевич женился на Анне Павловне Ремянниковой. Приняв революцию, супруги остались жить в Перми. Анна Павловна работала счетоводом в Советско-партийном торговом издательстве «Пермкнига», бухгалтером-кассиром в «Управлении торговой кооперации».

Сын Сергея Григорьевича и Анны Павловны – Иван Бердинский после окончания 9 классов пермской школы № 17 начал работать препаратором на кафедре аналитической химии Пермского университета. В 1936 г. он стал слушателем рабфака, а в 1937 г. поступил на химический факультет ПГУ. Во время учебы в университете Иван

был старостой группы, членом профсоюзного бюро. Наряду с интенсивными занятиями химией, он увлеченно занимался спортом, принимал участие в художественной самодеятельности.

И.С. Бердинский во время
Великой Отечественной войны

В начале Великой Отечественной войны И.С. Бердинский становится слушателем курсов Академии химической защиты, после чего отправляется на фронт. Во время войны он являлся начальником химической службы саперного батальона полевой химической службы лаборатории роты химзащиты стрелковой дивизии, принимал участие в боевых операциях Западного, Белорусского, Центрального фронтов, участвовал в Сандомирском сражении, освобождал Варшаву.

В 1944 г. за дерзко проведенную в тылу врага операцию с захватом средств химической разведки противника был награжден медалью «За отвагу». Кроме этого, Иван Сергеевич был награжден медалями «За оборону Москвы», «За освобождение Варшавы», «Медалью Жукова», «За победу над Германией», орденами Красной Звезды и «Отечественной войны II степени». Война для Ивана Сергеевича закончилась в 1945 г. в Баден-Бадене.

После демобилизации из рядов Советской Армии И.С. Бердинский стал работать химиком-исследователем в Центральной заводской лаборатории завода им. Орджоникидзе. Однако вскоре желание заняться научной работе привело его на кафедру органической химии Пермского фармацевтического института, где с 1946 по 1948 гг. он работал ассистентом. За короткий срок под руководством профессора Павла Алексеевича Петюнина Иван Сергеевич выполнил кандидатскую диссертацию «Интрамолекулярная конденсация N-ариламидов α-оксикислот», которую защитил в марте 1949 г.

Доцентом кафедры органической химии Пермского фармацевтического института И.С. Бердинский работал более 10 лет. Исключительное трудолюбие, настойчивость в достижении поставленной цели позволили Ивану Сергеевичу освоить новый лекционный курс «Биологическая химия», разработать практикум по биохимии. Кроме этого, он также вел большую обще-

ственную работу – был председателем местного комитета института, секретарем партийного бюро, руководил студенческим научным обществом.

В качестве тематики дальнейших научных исследований профессор П.А. Петюнин предложил Ивану Сергеевичу и другому своему ученику – Владимиру Сергеевичу Шкляеву сходные по формулировке, но вполне самостоятельные темы дальнейшей научной работы: «Замещенные гидразиды оксикарбоновых кислот» и «Замещенные амиды оксикарбоновых кислот» соответственно. Первая статья И.С. Бердинского на предложенную тему об арилгидразидах диарилгликолевых кислот появилась в 1956 г. в «Журнале общей химии». Через два года в том же журнале вышла вторая статья, касающаяся арилгидразидов диалкилгликолевых кислот. С этого времени началась большая экспериментальная работа по получению новых соединений данного класса и изучению их свойств.

Работая доцентом кафедры органической химии Пермского фармацевтического института, Иван Сергеевич с 1951 г. по совместительству являлся доцентом кафедры органической химии Пермского государственного университета. В 1959 г. он полностью перешел на работу в университет. На кафедре органической химии ПГУ появился прекрасный преподаватель с большой научной эрудицией, скромный, отзывчивый и обаятельный человек. Безгранично влюбленный в химию И.С. Бердинский как магнитом притягивал к себе людей. Под руководством Ивана Сергеевича сразу начались интенсивные работы студентов химфака и биофака в области химии гидразидов дизамещенных гликолевых кислот. Изучение биологической активности и поиск других путей использования вновь синтезированных соединений стало важнейшим направлением, а во многих случаях и лейтмотивом научной работы И.С. Бердинского.

И.С. Бердинский.
1950-е годы

В период с 1959 по 1969 гг. Иван Сергеевич читал лекции по «Биохимии» студентам биологического факультета, а также вел два спецкурса для химиков-органиков («Теоретические основы органической химии», «Спектроскопия органических соединений»).

Активную работу И.С. Бердинский осуществлял и в лаборатории биологически активных веществ ЕНИ. Изначально объектом работы был поиск новых препаратов нейротропного действия, созданных на базе арилгидразидов дизамещенных гликолевых кислот, синтезированных И.С. Бердинским с коллегами на кафедре органической химии ПГУ. Первая годовая научная продукция лаборатории воплотилась в 4 научные статьи, написанные по материалам исследования биологической активности 40 новых соединений.

И.С. Бердинский.
1970-е годы

Всего же за первые 5 лет (1961–1966) в лаборатории было подвергнуто скринингу около 300 химических веществ, среди которых были обнаружены препараты, обладающие выраженным противотуберкулезным (на уровне фтивазида), противосудорожным, противотреморным и обезболивающим действием. По материалам исследований было опубликовано 20 научных статей и подана первая заявка на изобретение.

В апреле 1970 г. И.С. Бердинский защитил докторскую диссертацию на тему «Арилгидразиды дизамещенных гликолевых кислот», за что был удостоен ученой степени доктора химических наук. В период с 1970 по 1972 гг. он – профессор кафедры органической химии ПГУ. За время работы И.С. Бердинского на кафедре органической химии под его руководством защитили кандидатские диссертации Я.М. Виленчик, Н.А. Асанова, О.П. Пилипенко, Н.Н. Мачуленко, Л.Н. Краснова, Е.Ю. Посягина, Л.С. Никулина (Косвинцева), Г.С. Посягин.

В 1973 г. И.С. Бердинский возглавил и до 1987 г. руководил созданной им кафедрой химии природных и биологически активных соединений со штатом 5 преподавателей (доценты З.Д. Белых, Е.Ю. Посягина, Л.Д. Орлова, Н.А. Самойловских (через год Л.С. Косвинцева) и 3 лаборантов (Н.И. Шипунова, А.И. Плотникова, Е. Борисова). Первый набор студентов на новую кафедру состоялся в 1974 г.

Для осуществления учебного процесса И.С. Бердинский составил новые учебные программы, разработал новые лекционные курсы («Молекулярная спектроскопия», «Фармакология», «Биохимия», «Теоретические основы органической химии», «Химия полимеров») модернизировал студенческие практикумы. На кафедре начало развиваться научное направление «Синтез

и изучение замещенных гидразидов оксикарбоновых кислот как биологически активных соединений». Совместно со своими аспирантами Я.М. Виленчиком и Н.А. Костаревой (Асановой) И.С. Бердинский синтезировал арилгидразиды дизамещенных гликолевых кислот, отличающихся природой, как арильного радикала, так и радикалов при карбонильном углеродном атоме.

Основные работы Ивана Сергеевича Бердинского в этот период посвящены химии гидразидов оксо- и оксикислот, а также исследованию их фармакологической активности. Широкие исследования гидразидов, проводимые под руководством И.С. Бердинского, дополнялись всесторонним изучением их биологической активности в лабораториях ЕНИ, Всесоюзного научно-исследовательского химико-фармацевтического института, Института защиты растений, Института биохимии имени А.Н. Баха (все г. Москва).

Исследование химических свойств замещенных гидразидов оксикарбоновых кислот было проведено весьма исчерпывающе и всесторонне: изучено их ацилирование по аминному атому азота и гидроксильной группе, алкилирование, сульфонилирование, фталилирование по атому азота, бензидиновая перегруппировка симметричных диарилгидразидов, циклизация в производные циннолина, галохромная конденсация с фенолом и его простыми эфирами в замещенные гидразиды триарилуксусных кислот, комплексообразование с хлоридом олова (IV) и другими металлами, введение фармакогенных гетероциклических радикалов в молекулы гидразидов, изучены свойства промежуточных магнийорганических комплексов.

При решении идентификационных задач широко использовались методы УФ- , ИК-, а с начала 80-х годов – ЯМР ^{1}Н-спектроскопии. К числу несомненных достоинств, проведенных под руководством И.С. Бердинского исследований следует отнести и широкое применение методов физической органической химии – полярографии, потенциометрии, спектрофотометрии, корреляционного анализа, что позволяло предлагать не только схему той или иной реакции, но и ее обоснованный механизм.

Оценивая качество научной работы, проведенной под руководством И.С. Бердинского, можно сказать, что она велась на высоком теоретическом, экспериментальном, идентификационном и прикладном уровне. В результате проведенных исследований были найдены вещества с противосудорожной, противотуберкулезной, анальгетической, противовоспалительной, ростстимулирующей активностью; ингибиторы кислотной коррозии и наводораживания черных металлов в кислотах и другие потенциально важные в практическом плане соединения.

Сотрудники кафедры органической химии за работой в лаборатории. В первом ряду заведующий кафедрой И.И. Лапкин. Рядом с ним И.С. Бердинский. Правее З.Д. Белых. Середина 1960-х гг.

В частности, были созданы стимуляторы роста пшеницы, способствовавшие повышению урожайности на 20 % (О.В. Веретенникова), активные противотуберкулезные соединения (В.А. Глушков), вещества, обладающие противовоспалительной активностью (Л.Д. Орлова, Е.Ю. Посягина, П.Т. Павлов, А.Н. Масливец), анальгетическим действием (З.Д. Белых, В.Б. Авдеев, А.Н. Масливец, О.П. Тарасова). Сотрудниками кафедры Л.С. Косвинцевой, В.А. Глушковым, О.В. Веретенниковой были получены ингибиторы дыхательной цепи бактерий, что имело большое значение для биохимических исследований.

И.С. Бердинский является автором 241 статьи, 62 авторских свидетельств СССР, монографии «Фармакология и химия производных гидразина» (1976 г., совместно с В.Э. Коллой). За время своей профессиональной деятельности он подготовил 16 кандидатов химических наук. Известными учениками И.С. Бердинского являются: декан химфака (1988–1998) З.Д. Белых, доктора химических наук И.В. Машевская (декан химфака в настоящее время), А.Н. Масливец (заведующий кафедрой органической химии), В.А. Глушков (профессор кафедры фармакологии и фармации), Г.Г. Абашеев (заведующий лабораторией

И.С. Бердинский и Л.С. Косвинцева обсуждают ход реакции магнийорганического синтеза. Середина 1970-х годов.

органических полупроводников ЕНИ ПГНИУ), Р.Р.Махмудов (заведующий лабораторией биологически активных соединений ЕНИ ПГНИУ). За свою плодотворную научную и педагогическую деятельность И.С. Бердинский был награжден орденом «Трудового Красного Знамени».

Иван Сергеевич Бердинский был добрым, внимательным, интеллигентным и справедливым человеком, очень общительным и приветливым. Он также был замечательным научным руководителем студентом и аспирантов. Иван Сергеевич любил вместе с ними проводить новый эксперимент, обсуждать результаты. Несмотря на то что экзамен он проводил довольно строго, студенты любили и уважали его. Иван Сергеевич считал, что прежде всего в науке необходима целеустремленность, полная самоотдача, напряженность сил. Он и сам трудился с полным напряжением сил – читал лекции, разрабатывал новые курсы, руководил студенческими курсовыми и дипломными работами, работой аспирантов, занимался научной работой.

Иван Сергеевич был хорошим лектором. Лекции, которые он читал по памяти, были иллюстрированы сведениями из разных областей науки, а также примерами из жизни. Например, при изучении гормонов, в частности адреналина, профессор советовал для снятия стресса заниматься физическими упражнениями.

И.С. Бердинский в рабочем кабинете

Стремительно входя к студентам в аудиторию, Иван Сергеевич еще с порога начинал быстро говорить, а затем сразу писать на доске структурные формулы различных витаминов, гормонов, биохимических реакций. Иногда формулы выходили очень длинными. Тогда профессор «заворачивал» формулу и начинал писать ее вниз, мелко-мелко. Студентам приходилось в ту же сторону поворачивать голову и, практически ложась на столы, продолжать записывать лекцию. Но они настолько уважали любимого профессора, что ни у кого даже мысли не было прервать этот процесс или попросить ученого внести коррективы в манеру изложения материала.

И.С. Бердинский был увлечен не только наукой. Он был очень разносторонним человеком. Еще с юности Иван Сергеевич полюбил музыку. Дома у него была большая коллекция пластинок с классической музыкой, романсами, джазом. Были там и Вертинский, и Боянова, записи выступлений которых в 1970-е годы достать было нелегко. И.С. Бердинский часто приглашал аспирантов к себе домой, где за чашкой чая с домашними пирожками, испеченными женой Маргаритой Георгиевной и дочерью Людмилой, любил обсудить научные проблемы, поговорить о жизни, послушать музыку, показать коллекцию кактусов, в обществе любителей которых он состоял.

Иван Сергеевич и сам любил петь. У него был хороший слух и приятный сильный голос. Он не раз с удовольствием вспоминал, как в молодые годы исполнял партии князя Гремина в опере П.И. Чайковского «Евгений Онегин». На кафедральных праздниках Иван Сергеевич всегда был запевалой. Вместе с ним вся кафедра дружно пела не только известные произведения, но и такие популярные веселые песни того времени, как «На острове Таити…», «Через тумбу, тумбу раз…», гимн химиков и др. На таких праздниках профессор не боялся быть смешным и даже мог примерить на себя костюм Бармалея. Любил ученый посещать и театральные постановки, и ходить в кинотеатры.

И.С. Бердинский был заядлым книголюбом. В его библиотеке было более тысячи книг по химии, а также по истории и философии. Некоторые из них, так же как и музыкальные пластинки, он периодически дарил сотрудникам кафедры.

И.С. Бердинский и коллектив кафедры химии природных и биологически активных соединений. Начало 1980-х годов.

кроме того, профессор был увлеченным филателистом. В его коллекции кроме обычных было и несколько редких марок. В молодые годы ученый любил играть в волейбол, а также ездить на мотороллере, которым искусно управлял. В отличие от многих химиков, профессор не курил.

Иван Сергеевич очень любил свою семью, был замечательным отцом и дедушкой. Он привил любовь к химии своей дочери Людмиле, ставшей впоследствии кандидатом наук. Внукам Иван Сергеевич позволял делать почти все, что тем только захочется. Впоследствии профессор часто приводил внука Алешу на родную кафедру, пытался заинтересовать его химией, ставил вместе с ним несложные химические опыты.

Иван Сергеевич Бердинский сыграл большую роль в жизни многих своих учеников и коллег, в частности, в жизни З.Д. Белых – декана химического факультета Пермского университета с 1988 по 1998 гг. Для нее он был олицетворением интеллигентности, порядочности и доброты, человеком и ученым с большой буквы. Зинаида

И.С. Бердинский и И.И. Лапкин на семинаре по органической химии

Дмитриевна не помнит, чтобы Иван Сергеевич отчитывал кого-то за какую-либо провинность или повышал на кого-либо голос. К нему в кабинет свободно могли зайти не только коллеги, но и любой студент кафедры.

С Иваном Сергеевичем Зинаида Дмитриевна познакомилась еще будучи студенткой. Сначала она слушала его лекции, потом выполняла у него дипломную работу, а затем многие годы работала под его руководством сначала на кафедре органической химии, а затем на кафедре химии природных и биологически активных соединений.

Для Зинаиды Дмитриевны общение с И.С. Бердинским запомнилось на всю жизнь, и она с благодарностью и безграничным уважением хранит память об этом замечательном человеке.

Декан химфака ПГНИУ И.В. Машевская вспоминает, что впервые увидела И.С. Бердинского в доме своих родителей. Более тесное ее знакомство с профессором произошло уже на химическом факультете ПГУ. Ирина Владимировна решила заняться научной работой уже на первом курсе. Придя к Ивану Сергеевичу, она оптимистично заявила, что в течение нескольких ближайших лет планирует сделать какое-нибудь важное открытие.

Преподавательский состав кафедры органической химии. Середина 1960-х годов. Стоят (слева направо): З.Д. Белых, Н.А. Самойловских, Н.В. Богословский, И.С. Рогожникова, В.А. Думлер, Ю.В. Ионов, Г.А. Южакова, Е.В. Дормидонтова, Н.Е. Ефстафеева. Сидят (слева направо): Л.Д. Орлова, Р.Г. Мухина, И.С. Бердинский, И.И. Лапкин, В.П. Живописцев, М.Н. Рыбакова, М.И. Беланович.

В.С. Шкляев в гостях у И.С. Бердинского

Профессор, улыбнувшись, для начала предложил ей поработать с его любимыми гидразидами оксикислот. Ирина Владимировна с энтузиазмом приступила к экспериментам. Иван Сергеевич периодически заходил узнать, как обстоят у нее дела. Однажды он зашел в лабораторию, посмотрел на химические колбы на лабораторный стол и строго сказал: «Что-то мне не нравится ваше поведение». Ирина Владимировна стала напряженно вспоминать, что же она сделала не так и в чем заключается ее вина. Однако, как выяснилось, эта фраза относилась не к ней, а к «поведению» синтезированных веществ.

Нынешний заведующий лабораторией биологически активных веществ Естественнонаучного института (ЕНИ) Рамиз Рагибович Махмудов вспоминает, что первоначально именно монография И.С. Бердинского и В.Э. Колла «Фармакология и химия производных гидразина» вызвала у него неподдельный интерес к научным исследованиям и привела его, тогда еще студента 2-го курса, сначала на кафедру химии природных и биологически активных соединений, а затем и лабораторию биологически активных веществ ЕНИ.

Рамиз Рагибович вспоминает, что Иван Сергеевич считал, что дело не в умении, которому можно научиться, а в желании и трудолюбии, и если они есть, то добиться можно очень многого. По его словам, профессор обладал редким для руководителя даром, стараясь всячески помочь своим аспирантам и студентам, проявляя при этом завидное терпение и такт. Некоторое время Иван Сергеевич даже руководил студенческим научным обществом химического факультета и университета.

Рамизу Рагибовичу запомнился такой случай. Однажды ему для исследований понадобился толуол. Придя к Ивану Сергеевичу, он сказал, что у него закончилось данное вещество. Подойдя к сейфу, профессор открыл его и протянул Рамизу бутыль без всяких надписей и этикеток. Тот еще раз повторил: «Иван Сергеевич, мне толуол». «Ну, так я тебе его и даю» – сказал профессор. «А откуда Вы это знаете, что это толуол – ведь на бутыли ничего не написано» – спросил Рамиз. «Сам знаю, что не спирт – ведь я его понюхал» ответил Иван Сергеевич и добавил: «Химик, не умеющий различать запахи веществ, рискует попасть в большую беду».

И.С. Бердинский на одной из конференций

Вспоминает Владимир Александрович Глушков, аспирант кафедры с 1978 по 1981 гг.: «Для дипломников и аспирантов самым лучшим днем недели была суббота, когда Иван Сергеевич был более или менее свободен от занятий. Он обходил лаборатории, подходил к каждому из нас, интересовался последними результатами, давал советы и намечал новые направления исследований. Иван Сергеевич обладал огромным практическим опытом в области органической химии, к тому же мощным интеллектом. Он моментально оценивал ситуацию и предлагал решение проблемы, чем восхищал нас, молодых ученых. После обхода кафедры Иван Сергеевич удалялся в свой кабинет и принимался за читку реферативного журнала «Химия». Надо сказать, что в те времена, не считая научных журналов, это был единственный доступный источник научной информации в мировом масштабе. Иван Сергеевич прочитывал интересующие его разделы реферативного журнала «от корки до корки», делал выписки на карточки, которые впоследствии использовал для научной и учебной работы. Глядя на своего научного руководителя, вскоре и мы пристрастились к внимательному изучению текущей химической литературы, что впоследствии очень пригодилось нам в жизни».

В начале 1980-х годов у Ивана Сергеевича случился инсульт. Он долго болел. Потом вернулся на работу, однако было заметно, что он сильно сдал. В итоге ученому в 1987 г. пришлось покинуть университет. Скончался И.С. Бердинский 19 мая 1997 г. в возрасте 78 лет. Похоронен он на Северном кладбище г. Перми.

Библиографический список

1. *Рогожников С.И.* Химический факультет Пермского университета. История возникновения и становления / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2016. 476 с.: илл.
2. *Воспоминания* учеников и коллег
3. *Павел Семенович Ремянников.* URL: http://numismat.su/index.html?id=40&nid=9

References

1. Rogozhnikov S.I. Chemical faculty of Perm University. History of origin and establishment / Perm. State. University. - Perm, 2016. - 476 p.: ill.
2. *Memories* of students and colleagues I.S. Berdinsky.
3. *Pavel Semenovich Remyannikov.* http://numismat.su/index.html?id=40&nid=9

Об авторах

Рогожников Сергей Иванович,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sir_rog@mail.ru

About the authors

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,
candidate of chemistry, associate professor of the Department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
sir_rog@mail.ru

Информация для цитирования:

Рогожников С.И. Иван Сергеевич Бердинский – основатель кафедры химии природных и биологически активных соединений пермского университета (к 100 летию со дня рождения) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 3. С. 258–271. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-258-271.

Rogozhnikov S.I. Ivan Sergeevich Berdinskii – osnovatel kafedry khimii prirodnykh i biologicheski aktivnykh soedinenii permskogo universiteta (k 100 letiiu so dnia rozhdneniia) [Ivan Sergeyevich Berdinsky - founder of chair of chemistry of natural and biologically active compounds of perm university (to the 100th anniversary of the birthday)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Series «Chemistry». 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 258–271 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-258-271.

546.47+547.466.33-318+547.625
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-272-277

Е.А. Никифорова, Д.В. Байбародских, Л.С. Говорушкин, Т.В. Шаврина, Н.Ф. Кириллов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 2-БРОМ-2-МЕТИЛПРОПАНОАТА С ЦИНКОМ И N,N'-БИС(АРИЛМЕТИЛИДЕН)БЕНЗИДИНАМИ

Показано, что реактив Реформатского, полученный из метилового эфира α-бромизомасляной кислоты и цинка, присоединяется к двойным углерод–азотным связям оснований Шиффа на основе бензидина и ароматических альдегидов с образованием в результате внутримолекулярной циклизации в ходе реакции соответствующих бис(азетидинонов).

Ключевые слова: реакция Реформатского; азетидин-2-оны; β-лактамы; бензидин; метил 2-бром-2-метилпропаноат

E.A.Nikiforova, D.V. Baybarodskikh, L.S. Govorushkin, T.V. Shavrina, N.F.Kirillov
Perm State University, Perm, Russia

INTERACTION OF METHYL 2-BROMO-2-METHYLPROPANOATE WITH ZINC AND N,N'-BIS(ARYLMETHYLIDENE)BENZIDINES

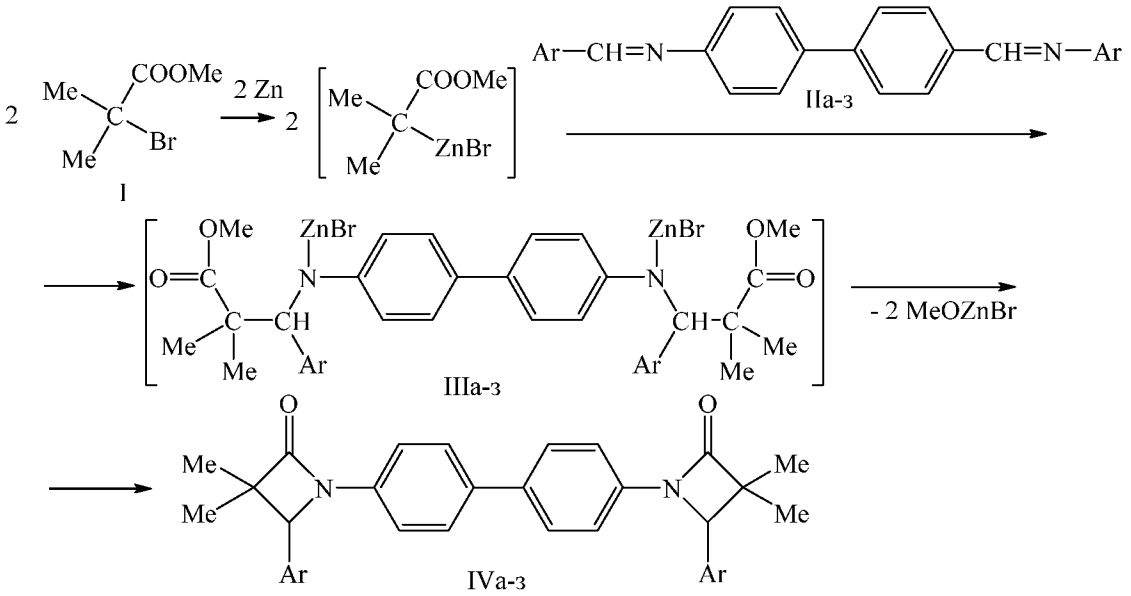
Reformatsky Reagent, generated from methyl 2-bromo-2-methylpropanoate and zinc, adds to double carbon – nitrogen bonds of the Schiff bases based on benzidine and aromatic aldehydes with the formation as a result of intramolecular cyclization during the reaction corresponding bis(azetidinones).

Keywords: Reformatsky reaction; azetidin-2-ones; β-lactams; benzidine, methyl 2-bromo-2-methylpropanoate

Известно, что реактивы Реформатского присоединяются к двойной углерод–азотной связи оснований Шиффа с последующей циклизацией с образованием азетидинонов [1, 2]. Азетидин-2-оновый фрагмент входит в состав природных и синтезированных соединений, которые обладают разнообразной биологической активностью [3]. Соединения с двумя азетидиноновыми циклами также обладают биологической активностью [4, 5]. С целью получения новых биологически активных соединений нами было изучено взаимодействие метилового эфира 2-бром-2-метилпропановой кислоты (I) с цинком и N,N'-бис(арилметилиден)бензидинами (IIа-з). Как показали наши исследования, реактив Реформатского, полученный из бромэфира (I), присоединяется к двойным углерод-азотным связям бис-азометинов (IIа-з) с образованием промежуточных соединений (IIIа-з). Последние в условиях реакции циклизуются с выделением бромцинкметилата, что приводит к образованию 1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(4-арил-3,3-диметилазетидин-2-онов) (IVа-з).

Состав и строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-спектроскопии. В ИК- спектрах соединений (VI) присутствуют полосы поглощения карбонильных групп β-лактамов в области 1763–1732 см$^{-1}$. В ЯМР ^{1}H- спектрах сигналы метиновых протонов азетидиноновых циклов зафиксированы в области 4.73–5.16 м.д. В ЯМР ^{13}C- спектрах сигналы C^3 и C^4 азетиноновых циклов находятся в областях 55.69–56.32 м.д. и 63.54–66.89 м.д. соответственно, а сигналы углеродов карбонильных групп – в области 171.10–172.02 м.д.

Синтезированные соединения представляют собой окрашенные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при 250–293°С.



II-IV: Ar = Ph (а), 4-MeC_6H_4 (б), 3-BrC_6H_4 (в), 4-ClC_6H_4 (г), 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (д), 4-MeOC_6H_4 (е), 4-$Me_2NC_6H_4$ (ж), 3,4-(OCH_2O)C_6H_3 (з)

Экспериментальная часть

ИК- спектры соединений (IV) были сняты на ИК-Фурье спектрофотометре Spectrum Two фирмы PerkinElmer в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 [рабочая частота – 400 (^{1}H) и 100 (^{13}C) МГц] в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Температуру плавления измеряли на приборе MP-70 фирмы Mettler Toledo.

Общая методика синтеза. Смесь 2 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 30 мл безводного толуола, 2 мл ГМФТА, 12 ммоль метилового эфира 2-бром-2-метилпропановой кислоты и 5 ммоль N,N'-бис(арилметилиден)-бензидина кипятили 4 ч, охлаждали, гидролизовали 5 %-ной уксусной кислотой; выделившийся продукт отфильтровывали, органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. После высушивания экстракта безводным сульфатом натрия растворители отгоняли и продукт перекристаллизовывали из *п*-ксилола.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(3,3-диметил-4-фенил-азетидин-2-он) (IVа). Выход: 2,10 г (84%), т.пл. 250-253°С. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1732 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,87 с (6H, 2 Me), 1,55 с (6H, 2 Me), 4,83 с (2H, CH), 7,21-7,39 м (10H, 2 Ph), 7,36 д, 7,43 д (8H, бифенил, *J* 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,09 (Me); 23,01 (Me); 55,78 (C^3); 66,87 (C^4); 117,82, 126,76, 127,44, 128,24, 128,87, 135,72, 136,04, 137,18 (C^{Ar}); 171,53 (CO). Найдено, %: C 81,78; H 6,35; N 5,79. $C_{34}H_{32}N_2O_2$. Вычислено, %: C 81,57; H 6,44; N 5,60.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(4-метилфенил)-азетидин-2-он] (IVб). Выход: 1,82 г (69%), т.пл. 271-273°С. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1743 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,87 с (6H, 2 Me), 1,52 с (6H, 2 Me), 2,35 с (6H, 2 Me), 4,78 с (2H, CH), 7,10 д, 7,17 д [8H, 2 (4-Me$C_6\underline{H}_4$), *J* 8,0 Гц], 7,35 д, 7,42 д (8H, бифенил, *J* 8,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,11 (Me); 21,27 (Me); 23,00 (Me); 55,69 (C^3); 66,81 (C^4); 117,84, 126,74, 127,41, 129,58, 132,66, 136,00, 137,25, 138,02 (C^{Ar}); 171,66 (CO). Найдено, %: C 81,88; H 6,70; N 5,48. $C_{36}H_{36}N_2O_2$. Вычислено, %: C 81,79; H 6,86; N 5,30.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[4-(3-бромфенил)-3,3-диметил-азетидин-2-он] (IVв). Выход: 1,51г (46%), т.пл. 250-252°С. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1742 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,90 с (6H, 2 Me), 1,54 с (6H, 2 Me), 4,77 с (2H, CH), 7,16 т (*J* 8,4 Гц), 7,26 дд (*J* 8,4 Гц, 2,0 Гц), 7,40 т (*J* 2,0 Гц), 7,47 дд (*J* 8,4 Гц, 2,0 Гц), [4 H, 2 (3-BrC_6H_3)], 7,34 дд (*J* 8,8 Гц, 2,4 Гц), 7,45 дд (*J* 8,8 Гц, 2,4 Гц) (8H, бифенил). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,13 (Me), 22,95 (Me); 56,05 (C^3); 66,14 (C^4); 117,71, 123,15, 125,30, 127,55, 128,33, 129,80, 130,50, 131,50, 136,91, 138,29 (C^{Ar}); 171,10 (CO). Найдено, %: C 61,90; H 4,67; Br 24,38; N 4,21. $C_{34}H_{30}Br_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 62,02; H 4,59; Br 24,27; N 4,25.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(4-хлорфенил)-азетидин-2-он] (IVг). Выход: 2,53 г (89%), т.пл. 290-293°С. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1738 (CO). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,87 с (6H, 2 Me), 1,53 с (6H, 2 Me),

4,79 с (2H, CH), 7,16 д, 7,32 д [8H, 2 (4-ClC_6H_4), *J* 8,4 Гц], 7,35 д, 7,43 д (8H, бифенил, *J* 8,4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,15 (Me); 22,97 (Me); 55,93 (C^3); 66,25 (C^4); 117,77, 127,55, 128,13, 129,21, 134,32, 136,17, 136,97, 138,00 (C^{Ar}); 171,24 (CO). Найдено, %: C 71,93; H 5,44; Cl 12,29; N 5,03. $C_{34}H_{30}Cl_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 71,70; H 5,31; Cl 12,45; N 4,92.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(2,4-дихлорфенил)-азетидин-2-он] (IVд). Выход: 1,40 г (44%), т.пл. 272-273°C. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1763 (CO). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0,91 с (6H, 2 Me), 1,65 с (6H, 2 Me), 5,16 с (2H, CH), 7,08 д (*J* 8,4 Гц), 7,32 дд (*J* 8.4 Гц, *J* 2,0 Гц), 7,49 д (*J* 2,0 Гц) [8H, 2 (2,4-$Cl_2C_6H_3$)], 7,33 д, 7,45 д (8H, бифенил, *J* 8,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 17,54 (Me); 22,94 (Me); 56,32 (C^3); 63,54 (C^4); 117,71, 127,66, 128,97, 129,95, 132,62, 133,81, 134,55, 136,28, 136,30, 136,91 (C^{Ar}); 171,28 (CO). Найдено, %: C 64,11; H 4,48; Cl 22,09; N 4,55. $C_{34}H_{28}Cl_4N_2O_2$. Вычислено, %: C 63,97; H 4,42; Cl 22,21; N 4,39.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(4-метоксифенил)-азетидин-2-он] (IVе). Выход: 1,60 г (57%), т.пл. 251-253°C. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1738 (CO). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0,88 с (6H, 2 Me), 1,52 с (6H, 2 Me), 3,80 с (6H, 2 MeO), 4,77 с (2H, CH), 6,89 д, 7,14 д [8H, 2 (4-$MeOC_6\underline{H}_4$), *J* 8,8 Гц], 7,35 д, 7,42 д (8H, бифенил, *J* 8,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,11 (Me); 22,96 (Me); 55,41 (C^3); 55,75 (MeO); 66,59 (C^4); 114,39, 117,87, 127,43, 128,00, 129,19, 136,02, 137,23, 159,70 (C^{Ar}); 171,71 (CO). Найдено, %: C 80,98; H 6,35; N 5,13. $C_{36}H_{36}N_2O_4$. Вычислено, %: C 81,12; H 6,47; N 5,00.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(4-диметиламинофенил)-азетидин-2-он] (IVж). Выход: 2,52 г (86%), т.пл. 267-269°C. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1739 (CO). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0,94 с (6H, 2 Me), 1,53 с (6H, 2 Me), 4,74 с (2H, CH), 5,98 д, 5,99 д (4H, *J* = 1,6 Гц, OCH_2O), 6,71 д (*J* 2,0 Гц), 6,72 дд (*J* 8,0 Гц, 2,0 Гц), 6,82 д (*J* 8,0 Гц) [6H, 2 (3,4-(OCH_2O)$C_6\underline{H}_3$)], 7,38 д, 7,46 д (8H, бифенил, *J* 8,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 18,11 (Me); 22,95 (Me); 40,51 (Me_2N); 55,71 (C^3); 66,89 (C^4); 112,52, 117,90, 122,86, 127,33, 127,76, 135,88, 137,38, 150,45 (C^{Ar}); 172,02 (CO). Найдено, %: C 77,58; H 7,34; N 9,69. $C_{38}H_{42}N_4O_2$. Вычислено, %: C 77,78; H 7,21; N 9,55.

1,1'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис[3,3-диметил-4-(бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ил)-азетидин-2-он] (IVз). Выход: 1,88 г (64%), т.пл. 255-257°C. Спектр ИК, ν, см$^{-1}$: 1738 (CO). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 0,87 с (6H, 2 Me), 1,50 с (6H, 2 Me), 2,95 с (12H, 2 Me_2N), 4,73 с (2H, CH), 6,70 д, 7,08 д [8H, 2 (4-$Me_2NC_6\underline{H}_4$), *J* 8,8 Гц], 7,38 д, 7,41 д (8H, бифенил, *J* 8,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 17,98 (Me); 22,98 (Me); 55,90 (C^3); 66,78 (C^4); 101,42 (OCH_2O), 107,11, 108,71, 117,83, 120,29, 127,49, 129,60, 136,11, 137,14, 147,74, 148,35 (C^{Ar}); 171,56 (CO). Найдено, %: C 73,57; H 5,37; N 4,70. $C_{36}H_{32}N_2O_6$. Вычислено, %: C 73,45; H 5,48; N 4,76.

Список литературы

1. *David E., Couve-Bonnaire S., Jubault P., Pannecoucke X.* Ethyl dibromofluoroacetate: a versatile reagent for the synthesis offluorinated molecules // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. P. 11039–11055.
2. *Tarui A., Nishimura H., Ikebata T., et al.* Ligand-Promoted Asymmetric Imino-Reformatsky Reaction of Ethyl Dibromofluoroacetate // Organic Letters. 2014. Vol. 16. P. 2080−2083.
3. *Natural* Lactones and Lactams. Synthesis, Occurrence and Biological Activity / ed. by Tomasz Janecki. 2014. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany.
4. *Wadher S.J., Puranik M.P., Karande N.A., Yeole P.G.* Synthesis and biological evaluation of Schiff base of dapsone and their derivative as antimicrobial agents // International Journal of PharmTech Research. 2009. Vol. 1. Is. 1. P. 22−33.
5. *Jarrahpour A., Ebrahimi E., De Clercq E., et al.* Synthesis of mono-, bis-spiro- and dispiro-β-lactams and evaluation of their antimalarial activities // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 8699–8704.

References

1. David E., Couve-Bonnaire S., Jubault P., Pannecoucke X. (2013), "Ethyl dibromofluoroacetate: a versatile reagent for the synthesis offluorinated molecules", *Tetrahedron*. Vol. 69, pp. 11039–11055.
2. Tarui A., Nishimura H., Ikebata T., Tahira A., Sato K., Omote M., Minami H., Miwa Y., Ando A. (2014), "Ligand-Promoted Asymmetric Imino-Reformatsky Reaction of Ethyl Dibromofluoroacetate", *Organic Letters*. Vol. 16, pp. 2080−2083.
3. *Natural Lactones and Lactams. Synthesis, Occurrence and Biological Activity* / Ed. by Tomasz Janecki, (2014), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany.
4. Wadher S.J., Puranik M.P., Karande N.A., Yeole P.G. (2009), "Synthesis and biological evaluation of Schiff base of dapsone and their derivative as antimicrobial agents", *International Journal of PharmTech Research*. Vol. 1, is. 1, pp. 22−33.
5. Jarrahpour A., Ebrahimi E., De Clercq E., Sinou V., Latour C., Bouktab L. D., Brunel J. M. (2011), "Synthesis of mono-, bis-spiro- and dispiro-β-lactams and evaluation of their antimalarial activities", *Tetrahedron*. Vol. 67, pp. 8699–8704.

Об авторах

Никифорова Елена Александровна
кандидат химических наук,
старший преподаватель кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Байбародских Даниил Владимирович,
ассистент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Говорушкин Лев Сергеевич,
студент, кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Шаврина Татьяна Владимировна
старший преподаватель кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Кириллов Николай Федорович
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kirillov@psu.ru

About the autors

Nikiforova Elena Alexandrovna
candidate of chemistry, Senior Lecturer,
Department of organic chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich
Assistant of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety Dept.
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Govorushkin Lev Sergeevich,
Student,
Department of organic chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Shavrina Tat'yana Vladimirovna,
Senior Lecturer,
Department of organic chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Kirillov Nikolay Fedorovich
candidate of chemistry, associate professor of the Department of organic chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kirillov@psu.ru

Информация для цитирования

Никифорова Е.Н., Байбародских Д.В., Говорушкин Л.С., и др. Взаимодействие метил 2-бром-2-метилпропаноата с цинком и N,N'-бис(арилметилиден)бензидинами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 272–277. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-272-277.

Nikiforova E.N., Baibarodskikh D.V., Govorushkin L.S., i dr. Vzaimodejstvie metil 2-brom-2-metilpropanoata s tsinkom i N,N'-bis(arilmetiliden)benzidinami [Interaction of methyl 2-bromo-2-methylpropanoate with zinc and N,N'-bis(arylmethylidene)benzidines] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 272–277 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2018-3-272-277.

УДК 661.8
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285

О.Ю. Каменщиков, А.А. Кетов, В.С. Корзанов, М.П. Красновских
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ФОРМИАТА, АЦЕТАТА И ОКСАЛАТА НИКЕЛЯ (II)

Исследовано термическое разложение формиата, ацетата и оксалата никеля (II) методом синхронного термического анализа. Установлено, что во всех случаях в инертной атмосфере конечным продуктом является металлический никель. Термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектроскопией позволил установить, что газообразными продуктами разложения являются оксид углерода (IV) и вода. Определены условия получения порошкообразного металлического никеля. Методом сканирующей электронной микроскопии определена дисперсность получаемого никеля. Показано, что полученный металлический никель обладает различной дисперсностью, зависящей от вида исходной соли.

Ключевые слова: термическое разложение; формиат никеля (II); ацетат никеля (II); оксалат никеля (II)

O.Y. Kamenshchikov, A.A. Ketov, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh
Perm State University, Russia, Perm

SYNTHESIS OF DISPERSED NICKEL BY THERMAL DECOMPOSITION OF FORMATE, ACETATE AND OXALATE OF NICKEL (II)

The thermal decomposition of nickel (II) formate, acetate and oxalate by the synchronous thermal analysis method has been investigated. The metallic nickel as a final product in all cases in an inert atmosphere was established. Carbon oxide (IV) and water were found as a products of the gaseous decomposition by the methods of thermogravimetric analysis combined with mass spectroscopy. The conditions for obtaining powdered metallic nickel were found. The dispersion of the obtained nickel was measured by the scanning electron microscopy. It is shown that the resulting metallic nickel has a different dispersion depending on the initial salt.

Keywords: thermal decomposition; nickel (II) formate; nickel (II) acetate; nickel (II) oxalate

Порошковые металлы, в частности никель, находят широкое применение в промышленности. Интерес к термическому разложению солей никеля (II) связан с тем, что метод позволяет получать порошок металла, минуя энергозатратные стадии высокотемпературного восстановления и сплавления металла. Отличительной особенностью термического разложения формиата, ацетата и оксалата никеля (II) является получение высокодисперсного порошка в инертной атмосфере. Поэтому исследование явлений, связанных с получением порошкового никеля термическими методами, представляет одну из актуальных задач химической технологии дисперсных металлов.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований методом синхронного термического анализа разложения формиата, ацетата и оксалата никеля (II) при температурах до 500°С. На основании анализа данных термогравиметрии и масс-спектроскопии предложены термические технологические режимы получения порошкового никеля из его солей. Образование металлического никеля подтверждено методом рентгенофазового анализа. Дисперсность полученного металла из различных солей определена методом сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Порошки металлов находят широкое применение в химической технологии и материаловедении [1, 2]. Обычно порошок никеля получают разложением карбонила никеля и требования к нему регламентируются ГОСТ 9722-97 «Порошок никелевый. Технические условия». Этим же документом определяются значения насыпной плотности, размеров зерен, меры безопасности, контроля, транспортировки, другие параметры. Однако карбонильная технология отличается повышенными энергозатартами, экологической и пожарной опасностью, поэтому наряду с разложением карбонила никеля применяется термическое разложение солей в восстановительной атмосфере [3, 4]. Наиболее подходящими для этой цели можно считать соли органических кислот, но задача осложняется возможными побочными эффектами. Например, получение никеля при разложении комплексных с производными гидразина – семикарбазидом, аминогуанидином и оксалилдигидразидом, приводит к высокой температуре процесса и способствует спеканию, оплавлению и частичному окислению металлического продукта [5]. Использование более тяжелых анионов может приводить к образованию металлического порошка с включениями углерода, как это зафиксировано для термического разложения тартрата никеля [6].

Поэтому для получения высокодисперсных порошков никеля следует применять такие соли органических кислот, термическое разложение которых происходит при минимально возможной температуре не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере и, в то же время, продукты разложения удаляются в газовую фазу, не загрязняя порошок металла углеродом. Для этих целей известно применение таких солей, как формиат [7, 8], ацетат и оксалат [9]. Однако исследования не носят сис-

темного характера и не отвечают на вопросы о продуктах термического разложения, чистоте и дисперсности получаемого металла. Кроме того, исследования по получению дисперсных частиц переходных металлов методом термолиза солей предельных и непредельных моно- и дикарбоновых кислот, в частности формиатов, оксалатов, малеатов, акрилатов этих металлов показывают невысокую воспроизводимость результатов и широкий разброс размеров получаемых частиц металлов [9].

Исходя из вышеизложенного, в задачу данной работы входило изучение продуктов и условий термического разложения солей никеля (II) для получения мелкодисперсного металла с наибольшей дисперсностью и без примеси посторонних соединений для чего были выбраны наиболее низкомолекулярные анионы органических кислот формиат, ацетат и оксалат.

Формиат и ацетат никеля (II) готовили по стандартной методике путем растворения основного карбоната никеля (II) в муравьиной или уксусной кислотах при 80°С по уравнениям:

$$(NiOH)_2CO_3 + 4HCOOH \rightarrow 2Ni(HCOO)_2 + 3H_2O + CO_2$$

$$(NiOH)_2CO_3 + 4CH_3COOH \rightarrow 2Ni(CH_3COO)_2 + 3H_2O + CO_2$$

Полученные растворы упаривали и сушили при 90°С.

Оксалат никеля (II) получали обменной реакцией, осаждением оксалатом аммония из раствора сульфата никеля (II) по уравнению

$$NiSO_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow NiC_2O_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Полученный осадок оксалата никеля (II) промывали дистиллированной водой и после фильтрации сушили в термостате при 90°С.

Термогравиметрический анализ, синхронизированный с масс-спектроскопией, проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик, при анализе газовых продуктов масс-спектроскопически на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos того же производителя. Обработку полученных результатов осуществляли на соответствующем приборам программном обеспечении. Для создания инертной атмосферы использовался аргон газообразный высокой чистоты (ТУ 2114-002-49632579-2006, объемная доля аргона не менее 99,998 %, объемная доля кислорода не более 0,0002 %), скорость тока газа 20 мл/мин.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на установке ДРОН-2,0. Использовали Cu_K – излучение с монохроматором на первичном пучке. Подготовку образцов для съемки и обработку полученных рентгенограмм проводили по общепринятой методике [10]. Интенсивность отражений определяли прямым измерением высоты пиков на дифрактограмме. Абсолютная погрешность определения межплоскостных расстояний d составила не более 0,01 Å

Исследование структуры порошков проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S-3400N.

Для исследования термического поведения формиата никеля (II) образец массой 5,64 мг нагревали со скоростью 10 градусов в минуту в токе аргона. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 1.

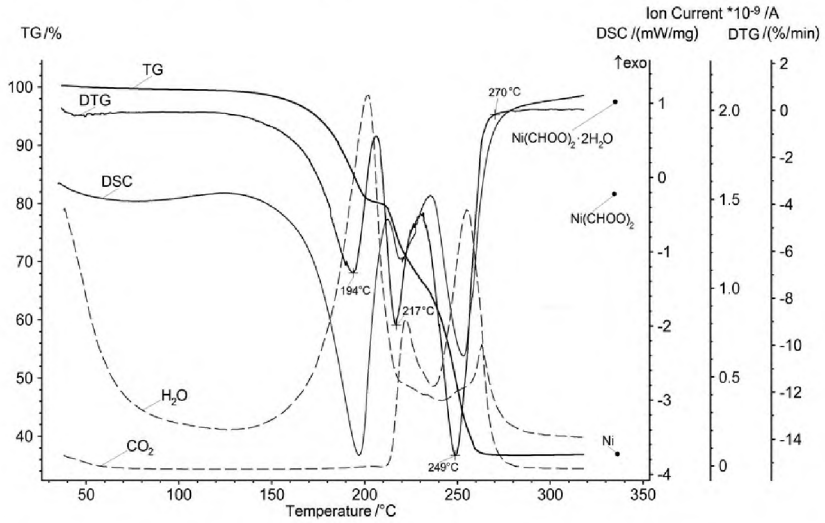


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа образца формиата никеля (II)

Рентгенофазовый анализ показал образование металлического никеля в конце процесса. Исходя из этого факта производился расчет молекулярных масс продуктов, показанный на рис. 1 соответствующим положением точек. Первый эндотермический эффект может быть отнесен к удалению кристаллизационной воды в результате чего получается безводный формиат никеля (II) из двуводного формиата никеля (II). Максимальная скорость процесса наблюдается при 194°С и этому процессу соответствует максимальная скорость выделения паров воды по данным масс-спектроскопии.

Дальнейшее термическое разложение безводного формиата никеля (II) протекает в две стадии с максимальными скоростями разложения при 217 и 249°С. Несмотря на явное отличие в химизме этих стадий, выражающееся в образовании оксида углерода (IV) на обеих стадиях, а паров воды только на второй, не представляется возможным сделать предположения о механизме процесса в связи с фактическим слиянием этих этапов и сложностью выделения стабильной ступени индивидуального соединения. В результате термического разложения уже при 270°С получается чистый металлический порошок никеля.

Ацетат никеля исследовали в аналогичных условиях. Результаты представлены на рис. 2.

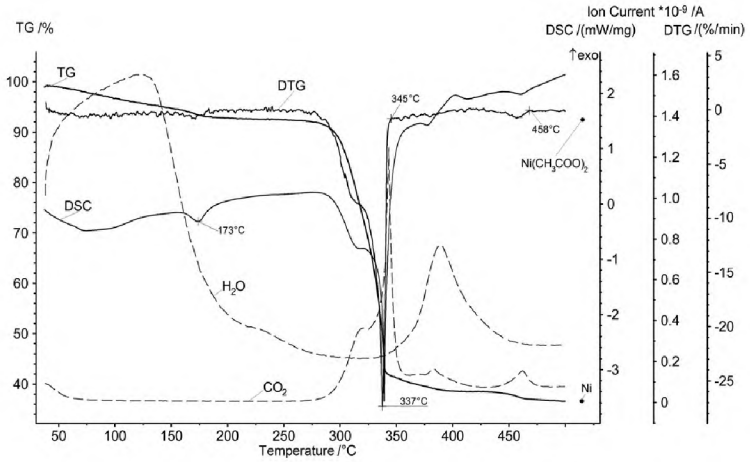


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа образца ацетата никеля (II)

Для термического разложения ацетата никеля (II) характерно отсутствие выраженного стехиометрического кристаллогидрата. Однако не представляется возможным объяснить происхождение эндотермического пика при 173°С. Отсутствие эффекта изменения массы или образования газообразных продуктов при этой температуре позволяет предположить, что процесс связан с фазовым переходом ацетата никеля (II).

Процесс термического разложения ацетата никеля (II) протекает в две стадии, отличающиеся как по ширине температурного интервала, так и по продуктам. Если первая стадия имеет максимальную скорость при 337°С, а при 345°С уже завершается и в этом процессе не происходит выделение паров воды, то вторая стадия растянута по температуре от упомянутых 345°С до 458°С и на протяжении всего этого процесса помимо образования оксида углерода (IV) наблюдается выделение паров воды.

Для исследования термического поведения оксалата никеля (II) образец массой 5,82 мг нагревали со скоростью 10 градусов в мин в токе аргона. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 3.

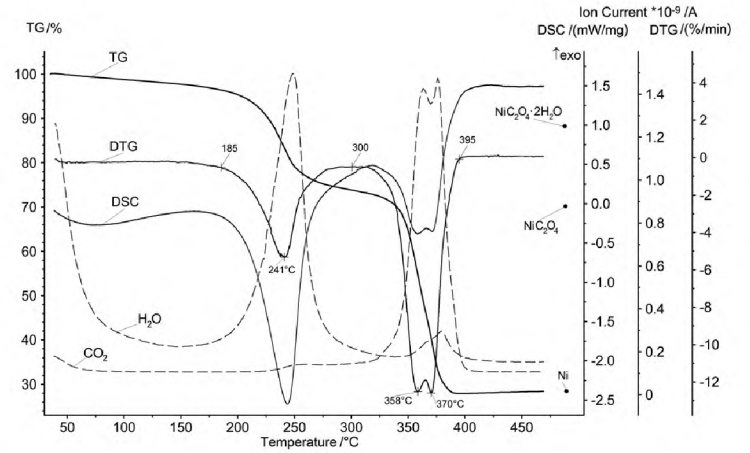


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образца оксалата никеля (II)

Термическое разложение полученной соли имеет две выраженных стадии, первую из которых можно отнести к обезвоживанию двуводного оксалата никеля (II) в температурном интервале 185–300°С при максимуме скорости разложения при 241°С. При температуре близкой к 300°С безводный оксалат никеля образует стабильную ступень и может быть выделен количественно без риска дальнейшего разложения, что подтверждается отсутствием в этом интервале образования оксида углерода (IV). Термическое разложение безводного оксалата никеля (II) происходит в две практически неразделимых стадии с максимумами при 358°С и 370°С. Завершение процесса разложения оксалата никеля (II) и образование чистого металлического никеля происходит при 395°С.

Заключение

Исследованные соли никеля (II) при термическом разложении образуют порошок никеля различной дисперсности. На рис. 4 представлена микрофотография порошка никеля, полученного из оксалата никеля (II) в среде высококипящих углеводородов.

Аналогичные исследования порошков ацетата и формиата никеля (II) и графический анализ полученных снимков позволил определить средний размер частиц получаемого металла. Оказалось, что средний размер частиц никеля составляет для порошка, приготовленного из формиата никеля (II) 40 мкм, для ацетата никеля (II) – 30 мкм и для оксалата никеля (II) – 4 мкм.

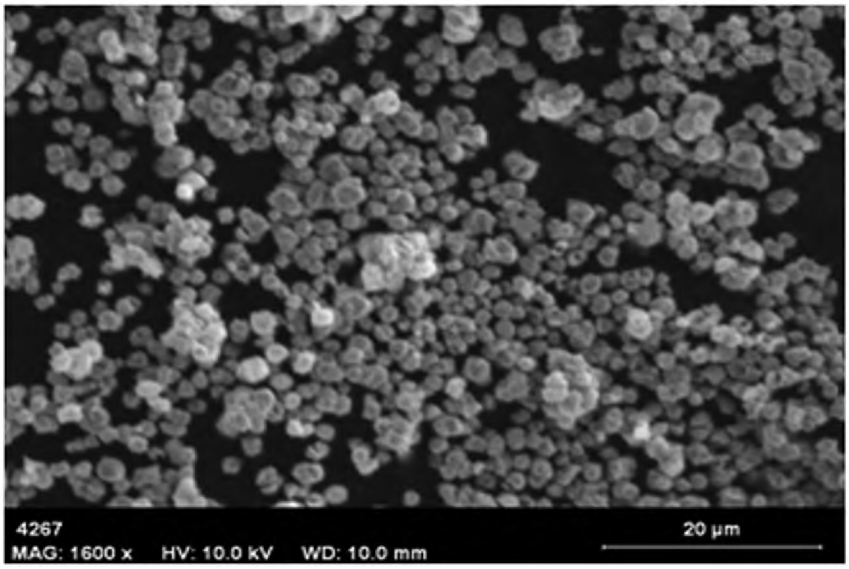


Рис. 4. Микрофотография порошка никеля, полученного термическим разложением оксалата никеля (II)

Получение металлического никеля из формиата никеля (II) термическим разложением в инертной атмосфере можно осуществить при температурах до 270°С. Для полного термического разложения ацетата никеля (II) достаточно 458°С и для оксалата никеля (II) – 395°С. Порошок наиболее высокой дисперсности получается при

разложении оксалата никеля (II). Поэтому для получения высокодисперсного порошка металлического никеля термическим разложением в инертной среде следует отдать предпочтение оксалату никеля (II) вследствие простоты получения, наличия стабильного соединения безводного оксалата никеля (II), сравнительно невысокой температуры термического разложения и наивысшей дисперсности получаемого порошка металлического никеля.

Библиографический список

1. *Бальшин М.Ю.* Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972. 336 с.
2. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
3. *Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С.* А.с. 1082567 СССР. МПК 22 F 9/30. Способ получения порошков меди и никеля. / Опубл. 30.03.1984.
4. *Соловьев Л.В., Башмаков И.А., Клевченя Д.И., Капуцкий Ф.Н.* А.с. 1423285 СССР. МПК 22 F 9/16. Способ получения порошка никеля. / Опубл. 15.09.1988.
5. *Болдырев В.В., Тухтаев Р.К., Гаврилов А.И., и др.* Горение комплексных соединений нитратов никеля и меди с замещенными гидразина как метод получения мелкодисперсных и пористых металлов // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 362–366.
6. *Способ получения углеродных нанотруб* Рос. Федерация / *Шляхова Е.В., Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Булушева Л.Г.* №2397951. МПК С 01 В31/02, В 82 В3/00.. / Опубл. 27.08.2010
7. *Fox P.G., Ehretsmann J., Brown C.E.* The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dehydrate // Journal of Catalysis. 1971. V. 20. P. 67–73.
8. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 261 с.
9. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
10. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 1991. 256 с.

References

1. Balshin, M.Yu. (1972), *Nauchnyye osnovy poroshkovoy metallurgii i metallurgii volokna* [Scientific basis of powder metallurgy and fiber metallurgy], Metallurgiya, Moscow. (In Russ.).
2. Cypress, S.S. and Libenson, G.A. (1980), *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], Metallurgiya, Moscow. (In Russ.).
3. Khimchenko, Yu.I., Khvorov, M.M. and Chirkov, A.S. (1984), *Sposob polucheniya poroshkov medi i nikelya* [Method for obtaining copper and nickel powders], USSR, Pat. 1082567.
4. Solov'yev, L.V., Bashmakov, I.A., Klevchenya, D.I. and Kaputskiy, F.N. (1988), *Sposob polucheniya poroshka nikelya* [Method for obtaining nickel powder.], USSR, Pat 1423285.
5. Boldyrev, V.V., Tukhtaev, R.K., Gavrilov, A.I., Larionov, S.V., Saveljeva, Z.A. and Lavrenova, L.G. (1998), "Combustion of complex compounds of nickel and copper nitrates with substituted hydrazine as a method for obtaining finely dispersed and porous metals", *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 43, no. 3, pp. 362–366.
6. . Shlyakhova, Ye.V., Okotrub, A.V., Yudanov, N.F. and Bulusheva, L.G. (2000), *Sposob polucheniya uglerodnykh nanotrub* [Method for obtaining carbon nanotubes], Russia, Pat. 2397951.
7. Fox, P.G., Ehretsmann, J. and Brown, C.E. (2015), "The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dehydrate", *Journal of Catalysis*, vol. 20, pp. 67–73.
8. Morokhov, I.D., Trusov, L.I., and Chizhik, S.P. (1974), *Ul'tradispersnyye metallicheskiye*

sredy [Ultrafine metal media]. Atomizdat, Moscow. (In Russ.).
9. Pomogailo, A.D., Rozenberg, A.S. and Upland, I.E. (2000), *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Nanoparticles of metals in polymers] Chemistry, Moscow. (In Russ.).
10. Cowba, L.M. (1991), *Rentgenografiya v neorganicheskoy khimii* [Radiography in inorganic chemistry], Moscow State University, Moscow. (In Russ).

Об авторах

О.Ю. Каменщиков
техник кафедры физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kamskiy61@mail.ru;

А.А. Кетов
д.т.н., профессор кафедры охраны окружающей среды
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29.
alexander_ketov@mail.ru;

В.С. Корзанов
к.х.н., доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kor494@yandex.ru;

М.П. Красновских
инженер кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
krasnovskih@yandex.ru

About the authors

O. Y. Kamenshchikov
technician, Department of physical chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kamskiy61@mail.ru;

A.A. Ketov
doctor of technical sciences, professor of environmental safety department,
Perm National Research Polytechnic University,
Komsomolsky prospect, 29.
Russia, Perm, 614990
alexander_ketov@mail.ru;

V.S. Korzanov
candidate of chemical sciences, associate professor of inorganic chemistry, technology and technosphere safety department,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kor494@yandex.ru;

M.P. Krasnovskikh
engineer of inorganic chemistry, technology and technosphere safety department,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
krasnovskih@yandex.ru

Информация для цитирования

Каменщиков О.Ю., Кетов А.А., Корзанов В.С., Красновских М.П. Синтез дисперсного никеля термическим разложением формиата, ацетата и оксалата никеля (II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 278–285. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285.

Kamenshchikov O.Iu., Ketov A.A., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P. *Sintez dispersnogo nikelia termicheskim razlozheniem formiata, atsetata i oksalata nikelia (II)* [Synthesis of dispersed nickel by thermal decomposition of formate, acetate and oxalate of nickel (II)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 278–285 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291

Н.С. Кистанова, Ю.А. Чистина

Пермский государственный национальный исследовательский университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl–H_2O ПРИ 25°С

Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе KH_2PO_4 – KNO_3– KCl– H_2O при 25°С исследованы оптимизированным методом сечений. Установлены границы нонвариантной области системы. Определен состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии с дигидрофосфатом калия, нитратом и хлоридом калия.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия; нитрат калия; хлорид калия; фазовая диаграмма; оптимизированный метод сечений; жидкие комплексные удобрения

N.S. Kistanova, J.A. Chistina

Perm State University, Perm, Russia

PHASE EQUILIBRIUM INVESTIGATIONOF THE SYSTEM KH_2PO_4– KNO_3–KCl–H_2O AT 25 °C

The investigation of thephase equilibrium for the four-components water-salt system KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl –H_2Oat 25 °Cis described. The compositions of invariant point and saturated it solid phase aredetermined, using the isothemal method of section. The experimental results show that only monopotassium phospate, potassium nitrate and potassium chloride are present in solid phase in the system.

Keywords: monopotassium phosphate; potassium nitrate; potassium chloride; phasediagram; isothermal method of section; liquid fertilizers

Введение

Высококонцентрированные жидкие комплексные удобрения содержат необходимые питательные макро- и микроэлементы в требуемом для определенного периода роста растений соотношении и в легко усвояемой форме. Жидкие композиции просты в использовании – не пылят и не слеживаются. Низкая концентрация воды делает их транспортировку экономически оправданной. В то же время из растворов с большой концентрацией солей при понижении температуры окружающей среды возможно образование осадка – кристаллизации одного или нескольких компонентов смеси.

Разработка стабильных в определенном температурном интервале высоко-концентрированных жидких удобрений с возможностью варьирования сырьевых ресурсов для создания композиций с определенным соотношением азота, фосфора и калия осуществима на основе данных о совместной растворимости солей [1]. Определение границ существования фаз, образующихся при взаимодействии компонентов в системе, осуществляется путем геометрического анализа химической диаграммы. Фазовая диаграмма системы – это геометрический комплекс точек, линий, (гипер)поверхностей, в котором точкам соответствуют нонвариантные равновесия; линиям, плоскостям, объемам – моно-, ди- и тривариантные равновесия соответственно. Задача определения максимально насыщенного раствора в четырех-компонентной системе сводится к установлению границ нонвариантной области – составу трехкратно насыщенного раствора и равновесных ему твердых фаз.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана система, образованная дигидрофосфатом калия, нитратом калия, хлоридом калия и водой. Геометрическим образом четырех-компонентной системы KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl – H_2O является тетраэдр, грани которого – трехкомпонентные системы [2–4]. В системах KH_2PO_4 – KCl – H_2Oи KNO_3 – KCl – H_2O наблюдается высаливание дигидрофосфата и нитрата калия хлоридом калия. В системе KH_2PO_4 – KNO_3 – H_2O обнаружено высаливание дигидрофосфата калия нитратом калия. Сведений о совместной растворимости в системе, образованной дигидрофосфатом, нитратом и хлоридом калия, нами не обнаружено.

Границами нонвариантной области четырехкомпонентной системы являются боковые грани тетраэдра, вершины которого находятся в точках составов насыщенного раствора и равновесных ему твердых фаз. По составам эвтонических растворов в ограняющих трехкомпонентных системах рассчитан предполагаемый состав насыщенного раствора. Три другие вершины тетраэдра фиксировали в точках, отвечающих составам исходных солевых компонентов.

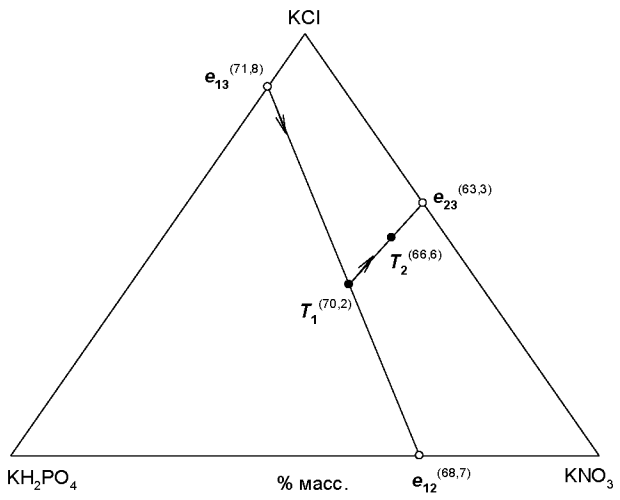


Рис.1. Планирование состава нонвариантного раствора (T_2) в системе KH_2PO_4(1)–KNO_3(2)–KCl(3)–H_2O

На перспективной проекции четырехкомпонентной системы приведена схема расчета трехкратно насыщенного раствора (рис. 1). На отрезке $e_{13}e_{12}$, соединяющем точки составов эвтоник с максимальным содержанием воды (71,8 и 68,7), находят первую промежуточную точку T_1, которая делит отрезок на две части в соотношении (λ) $e_{13}T_1/T_1e_{12}$ = {71,8}/{68,7}. Вторая промежуточная точка T_2, отвечающая предполагаемому составу нонвариантного раствора, делит отрезок T_1e_{23} на две части в соотношении λ=70,2/63,4. Составы эвтонических растворов и рассчитанных промежуточных точек сведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы насыщенных растворов и промежуточных точек системы KH_2PO_4–KNO_3–KCl–H_2O

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	KH_2PO_4	KNO_3	KCl	H_2O	
e_{13}	3,56	0,00	24,68	71,76	KCl+KH_2PO_4
T_1	6,62	11,10	12,07	70,21	
e_{12}	9,53	21,73	0,00	68,73	KH_2PO_4+KNO_3
T_2	3,14	13,00	17,26	66,60	
e_{23}	0,00	14,72	21,94	63,34	KCl+KNO_3

В работе использовали соли марки «хч». Содержание дигидрофосфата калия в его насыщенном растворе составило 20,0 % мас., нитрата калия – 27,4 % мас., хлорида калия – 26,5 % мас. Составы смесей компонентов готовили на аналитических весах ANDGR-200 (±0,0001г). Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М ($\pm 1\cdot 10^{-4}$). Навески термостатировали с использованием циркуляционного термостата LOIPLT-316a(±0,2°C) и шейкера DAIHAN WiseShakeSHO-2D.1

Границы нонвариантной области исследованы оптимизированным методом сечений [5, 6]. Составы на границах установлены с помощью разрезов двух типов – изогидрического и разреза «раствор двух солей – третья соль» (рис. 2).

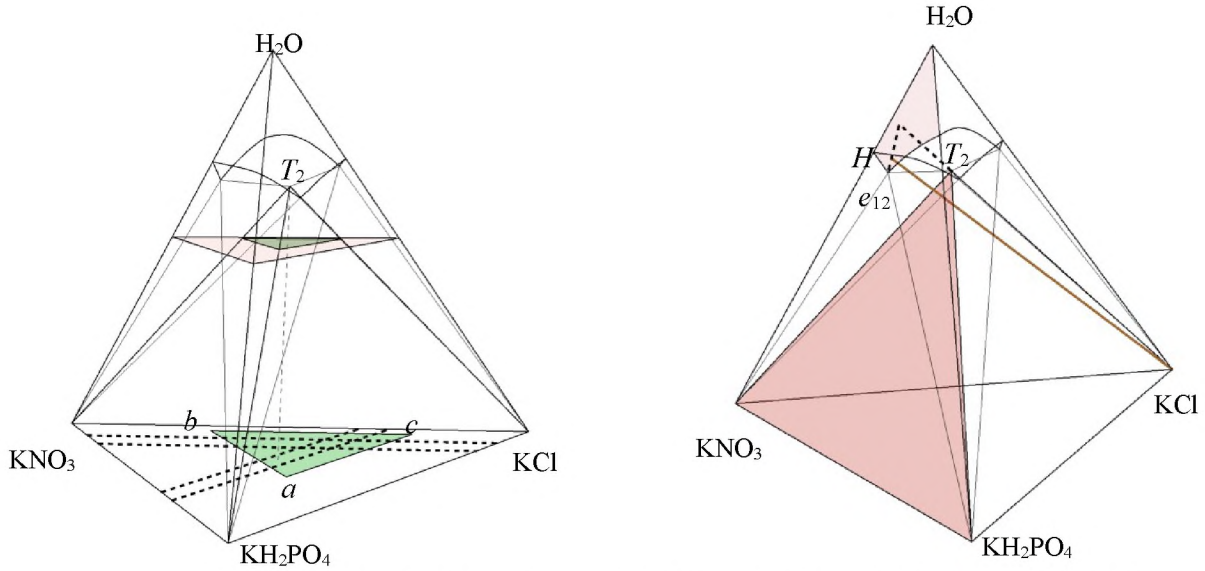


Рис. 2. Планирование разрезов нонвариантной области системы KH_2PO_4–KNO_3–KCl–H_2O

a) изогидрический разрез; *b*) разрез «раствор двух солей – третья соль»

Содержание воды в изогидрическом разрезе планировали следующим образом. На отрезке, проведенном из точки предполагаемого состава трехкратно насыщенного раствора (T_2) в точку состава на солевом основании тетраэдра, с равным содержанием солевых компонентов, вычислили состав, в котором содержание твердой фазы не превышает 35 % мас. Установлено, что содержание твердой фазы в пределах 10–30 % масс. способствует эффективному перемешиванию и быстрому установлению равновесия. В сечении изогидрического разреза *abc*, с содержанием воды 53 % мас., изучено 4 сечения (рис. 2,*a*). В каждом сечении составы исходных смесей компонентов планировали таким образом, чтобы по 3–4 состава находились в предполагаемой нонвариантной области и за ее границей – в области совместной кристаллизации двух солей. Точка излома на функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходной смеси компонентов отвечает точке состава на границе фазовой области. Исследование изогидрического разреза позволило установить по два состава на каждой границе нонвариантной области системы (табл. 2).

В системе KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl – H_2O при 25°С проекция предполагаемого состава нонвариантного раствора (T_2') на грань KH_2PO_4 – KNO_3 – H_2O располагается в гомогенной области ограняющей системы. На отрезке $T_2'e_{12}$ рассчитан состав раствора *H*, добавлением к которому кристаллического хлорида калия позволило установить еще один состав на границе нонвариантной области KH_2PO_4 –T_2 –KNO_3. Точка излома (*h*) на функциональной зависимости состав – свойство в сечении разреза «раствор (*H*) дигидрофосфата и нитрата калия – твердая соль хлорида калия» отвечает составу на границе фазовых областей системы. Проекции состава T_2 на две другие грани тетраэдра находятся в гетерогенных областях трехкомпонентных систем. По этой причине невозможно определить границы нонвариантных областей KH_2PO_4 –T_2 –KClи KCl –T_2 –KNO_3 с помощью сечений «раствор двух солей – третья соль».

Таблица 2

Составы смесей компонентов для определения границ нонвариантнойобласти системы KH_2PO_4–KNO_3–KCl–H_2O

Точка	Состав жидкой фазы, % масс.				Соотношение компонентов (k_i)		
	KH_2PO_4(1)	KNO_3(2)	KCl(3)	H_2O	{KH_2PO_4}/{H_2O}	{KNO_3}/{H_2O}	{KCl}/{H_2O}
h	6,29	16,05	19,45	58,20			0,334
p_1	10,01	19,12	17,87	53,00			0,337
p_3	12,06	17,03	17,91	53,00			0,338
p_4	1,76	17,03	28,21	53,00	0,033		
p_6	1,92	14,01	31,07	53,00	0,036		
p_2	10,01	11,33	25,66	53,00		0,214	
p_5	6,01	11,84	29,15	53,00		0,223	
Средние значения коэффициентов:					0,0345	0,2185	0,3363
T_2	3,14	13,00	17,26	66,60			
E	2,18	13,75	21,16	62,91			

Выводы

Итак, оптимизированным методом сечений установлено по 2–3 состава на каждой границе нонвариантной области четырехкомпонентной системыKH_2PO_4 – KNO_3 – KCl – H_2O. В каждой точке рассчитаны коэффициенты, равные отношению компонента, которого нет в твердой фазе, к воде (табл. 2). Так, на границе KH_2PO_4 –T_2 –KNO_3 в составах точек *h*, p_1 и p_3 рассчитаны соотношения содержания в них хлорида калия к воде. Равенство соответствующих коэффициентов свидетельствует, что эвтонический раствор насыщен дигидрофосфатом калия, нитратом и хлоридом калия. Отличие коэффициентов в третьем знаке обусловлено погрешностью эксперимента.

По средним значениям коэффициентов вычислен состав тройного эвтонического раствора: $X_{H_2O} = \frac{100}{k_1+k_2+k_3+1}, X_i = k_i \cdot X_{H_2O}$,где X_i – содержание *i*-компонента; k_i – соотношение содержания соответствующего компонента к воде. Предполагаемый (T_2) и установленный по экспериментально определенным составам на границах нонвариантной области (*E*) приведены в табл. 2.

Библиографический список

1. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. II. Изд. 3-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1970. С. 1363-1374.
2. *Мазунин С.А.,Чечулин В.Л.* Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. Перм. гос. нац. исслед. ун-т, Пермь, 2012. 114 с.
3. Справочник по растворимости солевых систем:в 3 т. Т. 3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. *В.В. Кафаров* и др. Л. : Наука, 1969.
4. *Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С.* Исследование фазовых равновесий в системе// Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2016.№ 3(23).С. 77–84.
5. *МазунинС.А., Носков М.Н., Елсуков А.В.* Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом

сечений // ЖНХ. 2017.Т. 62.№ 5. С. 538–544.

6. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // ЖНХ. 1960.Т. 5.В. 11. С. 2630–2637.

References

1. Pozin M.E. *Technology of mineral salts*. Chimia. Saint Petersburg, 1970, pp. 1363-1374.
2. Mazunin, S.A., Chechulin, V.L. Salting out as physical and chemical basis of low-waste methods of production potassium phosphate and ammonium phosphate. Perm state university, Perm, 2012, 114 p.
3. Kogan, V.B., Ogorodnikov C.K., Kapharov, V.V. (1969), *Solubilities of Inorganic Compounds*, in Kapharov, V.V. (ed.), Nauka, St.-Petersburg, Russia, vol. 3, no 2, 1218 p.
4. Shabanov, R.A., Khazeev, A.V., Kistanova, N.S. (2016), "Phase diagram for the system KH_2PO_4 + KNO_3 + H_2O at 25°C", *Russian Joutnal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
5. Mazunin, S.A., Noskov, M.N., Elsukov, A.V. (2017), "Efficient methods of study phase equilibria in multinary aqueous systems", *Russian Joutnal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
6. Zhuravlev, E.F., Sheveleva A.D. (1960), "The investigation water-salt systems by method of section", *Russian Joutnal of Inorganic Chemistry*, Vol. 5, no 11, pp. 2630–2637.

Об авторах

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

Чистина Юлия Александровна,
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Kistanova Natalya Sergeevna, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry,Chemical Technology and Safety Engineering
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
natalya.kistanova@gmail.com

Chistina Julia Alexandrovna, student
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Кистанова Н.С., Чистина Ю.А. исследование фазовых равновесий в системе KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl–H_2O при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 286–291. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291.

Kistanova N.S., Chistina J.A. issledovanie fazovykh ravnovesij v sisteme KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl–H_2O pri 25°C [Phase equilibrium investigationof the system KH_2PO_4 – KNO_3 – KCl – H_2O at 25 °C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 286–291 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291.

УДК 542.61:547.791:544.344.012-14
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-292-299

С.А. Заболотных[1], С.А. Денисова[2], К.О. Манылова[1]
[1]Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ В СИСТЕМЕ ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Найдены оптимальные содержания реагентов в системе вода – алкилбензолсульфокислота (АБСК) – хлороводородная кислота в присутствии 1,2,3-бензотриазола (БТА) для применения в экстракции. Соотношение АБСК : БТА составило 3:4 (0,6 г АБСК и 0,8 г БТА), концентрация HCl от 0 до 0,1 моль/л, общий объем системы до 50 мл. Установлена возможность экстракционно-фотометрического определения 92–740 мкг меди в системе.

Ключевые слова: экстракция; водные расслаивающиеся системы; бензотриазол; алкилбензолсульфокислота; фотометрия

S.A. Zabolotnykh[1], S.A. Denisova[2], K.O. Manylova[1]
[1]Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia
[2]Perm State University, Perm, Russia

WATER – ALKYLBENZENESULFONIC ACID – HYDROCHLORIC ACID SYSTEM FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) WITH 1,2,3-BENZOTRIAZOLE

Optimal concentration parameters of the extraction process in the water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid system in the presence of 1,2,3-benzotriazole (БТА) were found out. The total system volume (up to 50 ml) contained ABSA and BTA at the ratio 3:4 (0,6 g of ABSA and 0,8 g of BTA), at concentration of HCl varying from 0 to 0,1 mol L^{-1}. The possibility of extraction-photometric determination of 92–740 μg of copper (II) in the system was established.

Keywords: extraction; aqueous stratifying systems; benzotriazole; alkylbenzenesulfonic acid; photometry

Как известно водные растворы анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) способны расслаиваться на две жидкие фазы при изменении температуры, pH, введении органических реагентов со слабыми основными свойствами, катионных ПАВ или растворов неорганических солей [1–4]. Такие системы могут служить приемлемой альтернативой традиционным экстракционным системам и, помимо исключения из процесса токсичных органических растворителей, являются доступными и имеют невысокую стоимость компонентов. АПАВ способны выступать как в роли фазообразователя, так и входить в состав экстрагируемых комплексов. Для расширения экстракционных возможностей подобных систем используют введение дополнительных комплексообразователей, например, органических реагентов, красителей. Исследованы водные расслаивающиеся системы на основе различных анионных ПАВ: бис(алкилполиоксиэтилен)-фосфата калия (оксифос Б) [5, 6], алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия [7, 8], в том числе додецилсульфата натрия [9–11], сульфонола [12]. Расслаивание в рассмотренных системах является следствием введения неорганических высаливателей (солей, кислот, оснований).

Ранее нами установлено наличие области двухфазного жидкого равновесия в системах на основе алкилбензолсульфокислоты (АБСК) и неорганических кислот (серной и хлороводородной) [13]. Однако область двухфазного жидкого равновесия с четкой границей раздела фаз наблюдалась при содержании кислот выше 4,0 моль/л, а извлечение ионов металлов в системе было незначительным. При меньшей концентрации кислоты в связи с близостью значений плотностей фаз расслаивание протекало крайне медленно, и системы представляли собой стабильную белую эмульсию. Поэтому было исследовано влияние дополнительного органического комплексообразователя – 1,2,3-бензотриазола (БТА) [14], на фазовое состояние и экстракционные возможности системы. В присутствии БТА расслаивание системы наблюдается в интервале концентраций HCl 0–4 моль/л. До содержания кислоты 0,3 моль/л экстракция ионов меди (II) составляет более 98 % [15], фаза ПАВ приобретает сине-зеленую окраску. В связи с этим рассмотрена возможность фотометрического определения меди (II) с БТА в экстракте.

Методика эксперимента

В работе использовались: анионный технический ПАВ алкилбензолсульфокислота общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где n = 10–14 (ТУ 2481-026-05766480-2006, марка А); 1,2,3-бензотриазол, ч.; хлороводородная кислота, концентрированная (ρ = 1,172 г/мл), х.ч.; сульфат меди б/в ч.; дистиллированная вода.

Установление оптимального соотношение АБСК: БТА для экстракционно-фотометрического определения проводили в делительных воронках на 50 мл. К 25 мл 0,1 моль/л HCl добавляли 3,0 мл 20 %-ного раствора АБСК и различные количества БТА (от 0,6 до 1,4 г). По результатам исследований выбрано наиболее удобное соотношение АБСК : БТА, позволяющее получить быстро расслаивающуюся систему.

Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) проводили в делительных во-

ронках на 50 мл. После установления равновесия фазы разделяли, разбавляли этиловым спиртом, спектры поглощения экстракта снимали на спектрофотометре СФ-2000 на фоне воды и экстракта холостой пробы. Полноту извлечения меди контролировали по остаточному содержанию в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

Все исследования проводили при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

При введении в смеси различных количеств БТА наблюдается образование устойчивого двухфазного жидкого равновесия. Фаза ПАВ (ф. ПАВ) во всех случаях находится внизу, прозрачная, вязкая, в отсутствие ионов металлов окрашена в светло-коричневый цвет. Водная фаза (в. ф.) – сверху, бесцветная, прозрачная; фазы имеют четкую границу раздела. Соотношение фаз в системе в зависимости от содержания БТА практически не меняется и составляет $V_{в.ф.} : V_{ф.ПАВ} = 25:1$. Наиболее удобным для применения в экстракции выбрано соотношение АБСК : БТА, равное 3:4 (0,6 г АБСК и 0,8 г БТА). При данном содержании компонентов система устойчива к разбавлению до 50 мл, объем фазы ПАВ равен 1,0 мл. Степень извлечения меди превышает 98 % (коэффициент распределения меди составляет 1274).

После расслаивания смесей отделенную фазу ПАВ разбавляли этиловым спиртом до объема 2 мл. были сняты спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов, содержащих БТА и комплекс БТА с медью (рис. 1). Выявлено, что максимум светопоглощения реагента находится в УФ области спектра. Спектр комплекса имеет максимум в интервале 682–689 нм. Оптимальной длиной волны для экстракционно-фотометрического определения меди с БТА выбрана 682 нм, поглощение реагента при этой длине волны незначительное. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) больше 312 нм. Окраска экстрактов устойчива в течение длительного времени.

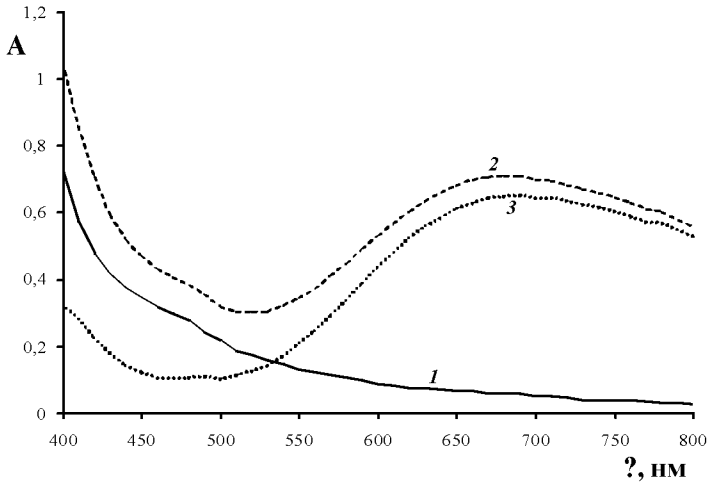


Рис. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов БТА (*1*) и его комплекса с медью на фоне воды (*2*) и на фоне холостой пробы (*3*) ($C_{БТА}$ = 0,2 моль/л, $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, C_{HCl} = 0,1 моль/л, l = 1 см, СФ-2000)

Для изучения возможности экстракционно-фотометрического определения меди с БТА в системе вода – АБСК – HCl построен градуировочный график (рис. 2). Для этого в делительные воронки на 50 мл вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл раствора сульфата меди (II) с содержанием металла 276,3 мкг/мл, 0,3 мл 8 моль/л HCl, доводили до 25 мл водой, добавляли 3,0 мл 20 %-ного раствора АБСК, 0,8 г БТА и встряхивали до полного растворения БТА. После разделения фаз экстракт количественно переносили в пикнометр на 2 мл, разбавляли до метки спиртом и измеряли оптическую плотность при 682 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1,0 см.

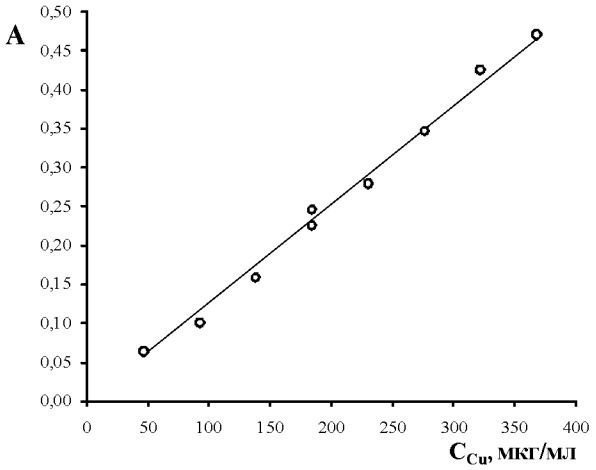


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения меди с БТА в системе вода – АБСК – HCl ($C_{БТА}$ = 0,2 моль/л, C_{HCl} = 0,1 моль/л, λ = 682 нм, l = 1 см, СФ-2000).

Установлено, что градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0{,}0013\ C_{Cu}\ (r^2 = 0{,}996),$$

где A – оптическая плотность, C_{Cu} – концентрация меди (II) в экстракте, мкг/мл.

Закон Бэра выполняется в интервале содержания меди в экстракте от 92 до 740 мкг, ε = 110. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [16], составил 27 мкг меди.

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения меди с БТА проверяли методом введено-найдено (см. таблицу). При этом определению меди не мешают 3-кратный избыток никеля, 20-кратный избыток кобальта и 25-кратный избыток железа (III).

Проверка воспроизводимости методики методом введено-найдено (P = 0,95, n = 6)

$X_{ист}$, мг/л	X, мг/л	$X_{ср}$	S_r	ΔX
405,4	418,2	414,9	0,02	12,1
	424,0			
	424,5			
	401,5			
	404,6			
	416,9			

Методика апробирована на образце сточной воды Пермского завода; для анализа брали 2 мл пробы. Содержание меди в образце, полученное методом комплексонометрического титрования, равно 212±13 мкг/мл (S_r = 0,04; P = 0,95, n = 5). Содержание меди, определенное по предлагаемой методике, составило 202±9 мкг/мл (S_r = 0,04; P = 0,95, n = 5).

Таким образом, предложен способ экстракционно-фотометрического определения меди (II) с БТА в системе вода – АБСК – HCl, который позволяет определять содержание меди в сложных растворах и может рассматриваться как замена титриметрическому методу анализа.

Список литературы

1. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. Microchimica Acta 2012. Vol. 177. № 1–2. P. 1–21.
2. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып.1(17). С. 30–43.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
4. *Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. и др.* Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.
5. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* 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. *Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E., et al.* Extraction of metal thiocyanate complexes in a water-potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate-ammonium sulfate segregating system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. № 8. p. 1022–1026.
7. *Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А.* Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – алкилсульфаты или алкилсульфонаты – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. Вып. 1 (1). С. 71–75.
8. *Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., et al.* Extraction preconcentration with anionic surfactants in acidic solutions. Journal of Analytical Chemistry. 2007. V. 62. № 5. P. 411–415.
9. *Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira, S.* The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), palladium(II) and platinum(II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate // Talanta. 2005. V. 66. Is. 1. P. 45–50.
10. *Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., et al.* Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room

Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2013. V. 20. P. 39–52.

11. *Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A.* Phase and extraction equilibria in H_2O – sulfonol – HCl (H_2SO_4) and H_2O – sodium dodecyl sulfate–HCl (H_2SO_4) systems. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. N 10. P. 1942–1947.
12. *Заболотных С.А., Денисова С.А.* Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 7–15.
13. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
14. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
15. *Заболотных С.А.* Экстракция ионов металлов бензотриазолом в расслаивающихся системах вода – анионный ПАВ – неорганическая кислота. Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 61. (http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf. дата обращения 12.03.2018).
16. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

Referenses

1. Ojeda C.B., Rojas F.S. (2012), “Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications”, *Microchimica Acta.* V. 177, no. 1–2. pp. 1–21.
2. Elokhov A.M., Kydryashova O.S., Lesnov A.E. (2015), “Anionic surfactant in extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(17), pp. 30–43. (In Russ.).
3. Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2014), “Surfactant gel extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 79–93. (In Russ.).
4. Zabolotnykh S.A., Zhelnina V. O., Denisova S.A, Elokhov A.M., Lesnov A.E. (2017), “The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* V. 10, no. 4, pp. 536–544.
5. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chuhlanceva, E.Ju., Zabolotnyh, S.A., Ostanina, N.N. (2015), “Gel Extraction of Thiocyanate Complexes of Metals in Layering Systems «Water – Catamine AB – Potassium Chloride» and «Water – Oxyphos B – Ammonium Sulphate»”, *Chemistry for Sustainable Development*, V. 23, no. 4, pp. 361–366. (In Russ.).
6. Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E., Ostanina N.N. (2015), “Extraction of metal thiocyanate complexes in a water-potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate-ammonium sulfate segregating system”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* V. 60, no. 8, pp. 1022–1026.
7. Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Denisova, S.A. (2011), “Phase and extraction equilibrium in the systems of water – alkyl sulphates

or alkyl sulphonates – inorganic salting-out component", *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(1), pp. 71–75. (In Russ.).

8. Goryacheva I.Yu., Loginov A.S., Lavrova T.N., Popov M.A. (2007), "Extraction preconcentration with anionic surfactants in acidic solutions", *Journal of Analytical Chemistry*. V. 62, no. 5, pp. 411–415.
9. Nakai T., Murakami Y., Sasak, Y., Tagashira S. (2005), "The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate", *Talanta*. V. 66. Is. 1. pp. 45–50.
10. Tagashira, S., Ichimaru, T., Nozaki, K., Murakami, Y. (2013), "Surfactant Gel Extraction of Metal Ammine Complexes using SDS and KCl at Room Temperature, and a Small-angle X-ray Diffraction Study of the Surfactant Phase", *Solvent extraction research and development*, V. 20, pp. 39–52.
11. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2016), "Phase and extraction equilibria in H2O – sulfonol – HCl (H_2SO_4) and H_2O – sodium dodecyl sulfate – HCl (H_2SO_4) systems", *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 90. no. 10, pp. 1942–1947.
12. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. (2016), "Extraction of metal ions with diantipyrylalkanes from water – sulphonol (or sodium dodecylsulphate) – inorganic acid systems", *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(21), pp. 7–15. (In Russ.).
13. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. (2017), "Gel extraction of metal ions using dianthapyrylium alkanes in stratified water systems based on alkyl benzene sulfonic acid", *Water: chemistry and ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
14. Lur'ye Yu.Yu. (1971), Spravochnik po analiticheskoy khimii [Handbook of Analytical Chemistry], Chimia, Moscow, Russia. (In Russ.).
15. Zabolotnykh S.A. (2017), "Extraction of metal ions by benzotriazole in the water-anionic surfactant-inorganic acid-separating systems". *Abstracts of the Third Congress of Russian Analysts.* M.:GEOHIM, 2017. p. 61. (In Russ.). (http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf. the date of circulation on 12.03.2018).
16. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance to photometric methods analysis], Chimia, Leningrad, Russia. (In Russ.)

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
аспирант, инженер
лаборатория органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

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

Манылова Ксения Олеговна,
кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатория органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
ksenimanilova@mail.ru

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
postgraduate student, engineer
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
zabolotsveta@mail.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and expertise,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
sw.denisova@yandex.ru

Manylova Ksenia Olegovna,
candidate of chemistry, researcher
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
ksenimanilova@mail.ru

Информация для цитирования

Заболотных С.А., Денисова С.А., Манылова К.О. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) С 1,2,3-бензотриазолом в системе вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная кислота // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 292–299. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-292-299.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Manylova K.O. *Ekstraktsionno-fotometricheskoe opre-delenie medi (II) S 1,2,3-benzotriazolom v sisteme voda – alkilbenzolsulfokislota – khloro-vodorodnaia kislota* [Water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid system for extraction-photometric determination of copper (II) with 1,2,3-benzotriazole] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 292–299 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-292-299.

УДК 642.61:543.48:546.681

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-300-308

Е.Ю. Чухланцева[1], С.А. Денисова[2], А.Е. Леснов[1, 3]
[1] Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
[2] Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[3] Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ В СИСТЕМЕ ВОДА – КАТАМИН АБ – НИТРАТ АММОНИЯ

Рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в расслаивающейся системе вода – катамин АБ – NH_4NO_3 в присутствии красителей – ализаринкомплексона, сулфарсазена, бромпирогаллового красного, пирогаллового красного, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, способных образовывать окрашенные комплексы с металлами. Показана возможность экстракционно-фотометрического определения свинца с пиролгалловым красным и меди с пиридилазонафтолом.

Ключевые слова: комплексообразование; экстракция; расслаивающиеся системы; катамин АБ; фотометрические реагенты

E.Yu. Chukhlantseva[1] S.A. Denisova[2], A.E. Lesnov[1, 3]
[1] Institute of Technical Chemistry UrB RAS, Perm, Russia
[2] Perm State University. Perm, Russia
[3] Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

METAL IONS EXTRACTION BY PHOTOMETRIC REAGENTS IN WATER – CATAMINE AB – AMMONIUM NITRATE SYSTEM

The distribution of some metal ions in the water – catamin AB – NH_4NO_3 segregated system in the presence of dyes – alizarincomplexon, sulfarasazene, bromopyrogallic red, pyrogallic red, pyridylazonaphthol, capable of forming colored complexes with metals have been considered. The possibility of extraction-photometric determination of lead with pyrogallic red and copper with pyridylazonaphthol have been shown.

Keywords: complexation; extraction; stratifying systems; catamine AB; photometric reagents

В гибридных экстракционно-фотометрических методиках определения ионов металлов, как правило, используются органические растворители, часто токсичные, пожароопасные, неприятно пахнущие вещества. Устранить этот недостаток можно используя экстракционные системы без растворителя, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора [1] или гель-экстракцию поверхностно активными веществами [2].

Способность расслаивать водные растворы на две жидкие фазы характерна для ПАВ всех типов, в том числе катионогенных – катамина АБ [3], солей алкилпиридиния [4, 5] или смеси анионогенного и катионогенного ПАВ – додецилсульфата натрия с алкилпиридиний хлоридом [6] или оксифоса Б с катамином АБ [7]. Достоинствами этих систем являются: возможность извлечения веществ различной природы, достаточно высокая степень извлечения. Они отвечают принципам «Green chemistry», поскольку в системах отсутствуют токсичные, дорогие и легковоспламеняющиеся органические растворители. Помимо роли фазообразователя, катионные ПАВ (КПАВ) выступают в роли экстракционного реагента, образуя ионные ассоциаты с ацидокомплексами металлов. Расширить перечень извлекаемых ионов металлов можно дополнительным введением в систему органических комплексообразующих реагентов [8, 9]. Заметим, что совместное присутствие в экстракционной системе КПАВ и органического фотометрического реагента может привести к положительному эффекту за счет образования разнолигандного комплекса с ионом металла либо ассоциата реагента с ПАВ, что в ряде случаев позволяет улучшить такие важнейшие характеристики спектрофотометрических реакций как контрастность, чувствительность, селективность, а так же повысить значение молярных коэффициентов светопоглощения комплексов металлов [10, 11].

Представляло интерес изучить комплексообразование ряда фотометрических реагентов с ионами металлов и экстракцию образовавшихся комплексов в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония.

Экспериментальная часть

В работе использовали катионогенный ПАВ катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где n = 10–18), 48 %-ный водный раствор (ТУ 9392-003-48482528-99). Свойства: прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета, $t_{с.воспл.}$=354°С, ККМ = 0,01 % (мас.). Токсичность: порог разрушающего действия 0,5 %, ПДК = 0,1 мг/л.

Фотометрические реагенты квалификации «чда» вводили в экстракционную систему в виде 0,1 %-ного водного или спиртового раствора. Остальные реактивы квалификации «хч» или «чда»

Спектрофотометрические исследования проводили на приборах ЮНИКО 1201 и СФ-2000. Кислотность раствора контролировали с помощью pH-метр-иономера Мультитест ИПЛ-101.

Определение состава извлекающихся комплексов металлов проводили методами насыщения и изомолярных серий. При использовании метода насыщения для определения соотношения L : M^{n+} помещали в делительные воронки соответствующие количества ПАВ, высаливателя, комплексообразующего реагента и различные количества соли металла. Общий объем системы доводили дистиллированной водой до 15 мл. Концентрацию иона металла в

органической фазе определяли фотометрическим методом.

Для определения состава комплекса методом изомолярных серий в делительные воронки вносили соответствующие количества соли металла, комплексообразующего реагента, катамина АБ, высаливателя и доводили объем системы до 15 мл дистиллированной водой. При этом суммарная молярная концентрация ионов металла и реагента должна была оставаться постоянной во всех случаях, а их концентрации – меняться в антибатных соотношениях. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли фотометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

Для изучения экстракционных возможностей системы вода – катамин АБ – нитрат аммония рассмотрено распределение некоторых ионов металлов в присутствии красителей, образующих с ними окрашенные комплексы. Исследования проводили визуально, отмечая наблюдающиеся изменения окрашивания водной фазы и экстракта. Кроме этого измеряли pH равновесной водной фазы ($pH_{равн.в.ф.}$). Значение исходного pH устанавливали исходя из справочных данных по комплексообразованию красителя с соответствующим ионом металла [12]. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экстракция ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NH_4NO_3 в присутствии красителей ($V_{общ}$ = 15 мл; $V_{красителя,0,1\%}$ = 1 мл)

Реагент	Металл	$pH_{равн\ в.ф.}$	$V_{ф.ПАВ}$, мл	Окраска	
				фазы ПАВ	водной фазы
$V_{ПАВ}$ = 2,2 мл; $m_{NH_4NO_3}$ = 0,33 г					
Ализарин-комплексон	-	4,96	1,8	вишневая	бесцветная
	In	1,69	2,0	красно-оранжевая	бесцветная
	Pb	4,71	1,8	фиолетовая	бесцветная
	Cu	4,95	1,8	вишневая	бесцветная
	Zn	4,83	1,6	малиновая	бесцветная
	-	9,45	1,8	фиолетовая	бесцветная
	Cd	9,34	2,0	темно-фиолетовая	бесцветная
	Sr	9,49	1,2	фиолетовая,	бесцветная
Сульфарсазен	-	9,5	1,8	светло-вишневая	бесцветная
	Zn	9,41	1,8	оранжевая	бесцветная
	Cd	9,58	1,8	вишневая	бледно-фиолетовая
	Hg	9,61	1,8	красно-вишневая	бесцветная, осадок
	Pb	9,55	0,8	желтая	бесцветная, осадок
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	-	5,6	2,0	светло-оранжевая	бесцветная
	Cu	5,63	2,0	кирпично-красная	бесцветная
$V_{ПАВ}$=4 мл, $m_{NH_4NO_3}$ = 0,67 г					
Бромпирогалловый красный	-	4,85	2,0	фиолетовая	бесцветная
	Pb	4,83	1,9	синяя	бесцветная
	-	9,41	2,0	грязно-фиолетовая	бесцветная
	Co	9,25	2,0	грязно-синяя	коричневая
	Cd	9,42	1,9	темно-синяя	бесцветная
Пирогалловый красный	-	4,87	2,0	вишневая	бесцветная
	Pb	4,83	2,0	фиолетовая	бесцветная
	-	9,3	1,9	грязно-красная	бесцветная
	Co	9,21	1,8	светло-желтая	светло-фиолетовая

Как видно из табл. 1, введение в систему вода – катамин АБ – NH_4NO_3 красителей не меняет соотношения фаз. Красители практически полностью переходят в фазу ПАВ, которая имеет интенсивную окраску, цвет ее определяется значением pH. Водная фаза бесцветна. При введении ионов металлов значение $pH_{равн.в.ф.}$ несколько уменьшается, экстракт имеет интенсивную окраску, отличающуюся в большинстве случаев от окраски экстракта холостой пробы.

Анализ снятых при pH 9,34 и 4,83, спектров светопоглощения экстрактов ализаринкомплексона и его комплексов с металлами показал на низкую контрастность реакции, что делает эту систему непригодной для экстракционно-фотометрического метода. Это же можно сказать и о комплексах свинца с бромпирогалловым красным.

Нами отмечено, что максимум поглощения сульфарсазена при pH 9,5 на фоне воды находится при длине волны 420 нм, а его комплекса с кадмием и цинком, соответственно при 515 и 404 нм, что согласуется с литературными данными: λ_{max} для сульфарсазена 420 нм, его комплекса с кадмием и цинком 500–505 нм при pH 9,2 [13].

Анализ спектров светопоглощения, снятых при pH 4,83, показал перспективность дальнейшего изучения комплекса пирогаллового красного (ПК) со свинцом (рис. 1). Спектр светопоглощения ПК имеет 2 максимума при 330 и 510 нм. Максимум светопоглощения комплекса ПК со свинцом на фоне реагента находится при 600 нм. Контрастность реакции составляет 90 нм. Оптимальной длиной волны для определения свинца является 600 нм.

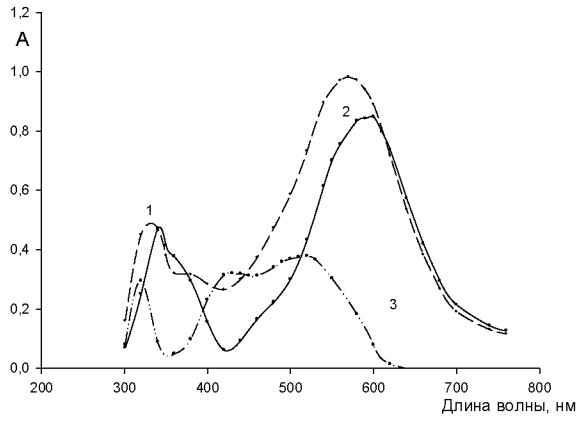


Рис. 1. Спектры светопоглощения растворов экстрактов, содержащих ПК и его комплекс со свинцом: 1 – комплекс на фоне воды; 2 – комплекс на фоне реагента; 3 – ПК на фоне воды (pH 4,83, l = 1 мм, СФ-2000)

Оптические характеристики комплекса свинца с ПК в системе вода – катамин АБ – NH_4NO_3 остаются стабильными в интервале pH 5–7. При pH более 7 максимум светопоглощения сдвигается в длинноволновую, а при pH менее 5 – в коротковолновую область. Методом изомолярных серий определен состав извлекаемого комплекса, соотношение Pb : ПК близко 1:2.

Для разработки экстракционно-фотометрического метода определения свинца построен градуировочный график. Для этого в градуированные пробирки вводили 4 мл ПАВ, 0,67 г NH_4NO_3, 1 мл ацетатного буфера, соответствующее количество 0,01 моль/л $Pb(NO_3)_2$, 1 мл 0,1 моль/л раствора ПК. Доводили дистиллированной водой до общего объема 15 мл и встряхивали в течение 2 минут. После разделения фаз экстракт переносили с помощью пипетки в кювету толщиной 1 мм и определяли оптическую плотность при 600 нм. Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0{,}2261 \cdot m_{Pb} - 0{,}0002 \ (R^2 = 0{,}985).$$

График линеен в интервале содержания свинца от 0,5 до 3 мг. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения – 8858.

Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония

Из табл. 1 видно, что 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) и его комплекс с медью (II) практически количественно концентрируются в экстракте. Экстракцию проводили в градуированных пробирках. Для определения оптической плотности экстракт переносили пипеткой в кювету 1 мм и фотометрировали. На рис. 2 представлены спектры светопоглощения экстрактов, содержащих ПАН и его комплексов с медью.

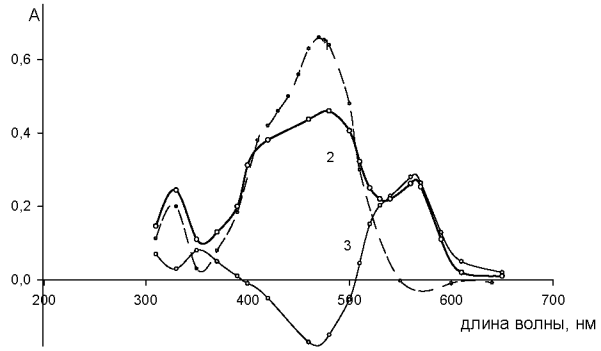


Рис. 2. Спектры светопоглощения экстрактов, содержащих ПАН и его комплекс с медью:
1 –ПАН на фоне воды; 2 – комплекс на фоне воды;
3 – комплекс на фоне реагента
(pH 5,63, l = 1 мм, СФ-2000)

Максимум светопоглощения реагента находится при 480 нм. Спектр светопоглощения комплекса на фоне воды имеет два максимума, при 485 нм, отвечающий реагенту и при 560 нм, что соответствует комплексному соединению меди с ПАН и согласуется с литературными данными [14]. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) составляет 80 нм.

Изучено влияние pH на извлечение меди. В качестве определяемого параметра использовали значение оптической плотности экстрактов. Исследования проводили в градуированных пробирках с вводом 1 мл 0,0005 моль/л раствора ПАН, 2 мл 0,0001 моль/л раствора $CuSO_4$ и разного количества растворов 1 моль/л раствора ацетата натрия и 1 моль/л раствора уксусной кислоты при сохранении общего объема системы 15 мл. Исследования показали, что оптимальным является интервал pH 3–5.

Методом изомолярных серий и методом насыщения определен состав извлекаемого комплекса меди с ПАН. Оба метода показали соотношение [Cu] : [ПАН] в экстрагируемом комплексе, равное 1:1.

Для разработки экстракционно-фотометрического метода определения меди построен градуировочный график (рис. 3). Для этого в градуированные пробирки вводили 2 мл ПАВ, 0,33 г NH_4NO_3, соответствующее количество раствора меди с T_{Cu}=32 мкг/мл, 1 мл 0,001моль/л спиртового раствора ПАН, доводили дистиллированной водой до общего объема 15 мл и встряхивали в течение 2 минут. После разделения фаз экстракт переносили с помощью пипетки в кювету 1 мм и определяли оптическую плотность при 560 нм относительно раствора экстракта холостого опыта.

Градуировочному графику соответствует уравнение прямой линии, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0{,}0544 \cdot m_{Cu} + 0{,}055 \ (R^2 = 0{,}997).$$

График линеен до концентрации меди (II) в экстракте 32 мкг/мл. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения 14460.

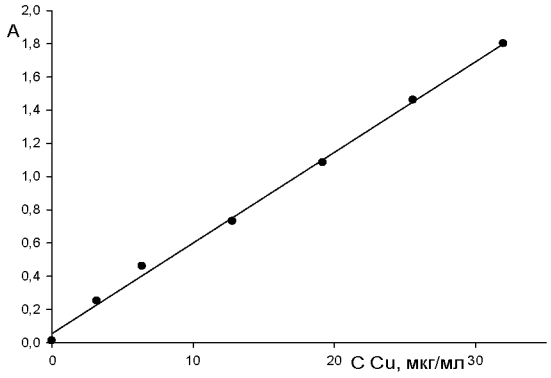


Рис. 3. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения меди с ПАН в системе вода – катамин АБ – NH_4NO_3 (λ=560 нм, l = 1 мм, ЮНИКО 1201)

Изучение влияния посторонних элементов показало, что определению 32 мкг Cu мешают однократные избытки никеля, железа (III), кобальта.

Методика апробирована на медьсодержащей сточной воде ФКП «Пермский пороховой завод». Исходное содержание меди в водной фазе контролировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре iCE 3500 (табл. 2).

Таблица 2

Анализ сточной воды

Содержание меди в пробе, мкг*	X_i	X	ΔX	Sr
12,5	11,5	11,7	0,2	0,017
	11,8			
	12,0			
25	23,2	22,9	0,3	0,012
	23			
	22,5			

* - по данным ААС

Разработанная методика показала удовлетворительные результаты при анализе медьсодержащей сточной воды.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что экстракционная система вода – катамин АБ – NH_4NO_3 имеют ряд преимуществ:

- повышается безопасность труда за счет исключения органических растворителей;
- используемые реагенты выпускаются промышленностью, доступны и недороги;
- на примере изучения комплексообразования меди с ПАН и свинца с ПК в системе вода – катамин АБ – NH_4NO_3 показана перспективность использования системы для экстракционно-фотометрического определения меди и свинца.

Библиографический список

1. *Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
2. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. *Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева и др.* Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290–293.
4. *Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., et al.* The separation of platinum (II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. 2009 Vol. 16. P. 133–138.
5. *Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., et al.* The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent ex-

traction research and development – Japan. 2008. Vol. 15. P. 121–126.

6. *Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y.* Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. Vol. 32. Is. 6. P. 828–833.
7. *Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др.* Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018, № 2. С. 206–210.
8. *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.
9. *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.
10. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В., и др.* О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах реагент – ион металла – ПАВ // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473.
11. *Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, №7. С. 679.
12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
13. *Петрова Г.С., Ягодницын М.А., Лукин А.М.* Сульфарсазен и его применение в анализе // Заводская лаборатория. 1970. Т. 36. № 7. С. 776–778.
14. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н..* Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.

References

1. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015), “Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 70, no 6, pp. 563–576. (In Russ.).
2. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
3. Kudryashova, O.S., Bortnik, K.A., Chukhlantseva, E.Yu., Denisova, S.A. and Lesnov A.E. (2013),“Solubility in the Water – Catamine AB – (Alkali Metal or Ammonium Chloride) Systems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 2, pp. 290–293. (In Russ.).
4. Dobashi, Y., Murakami, Y., Fujiwara, I., Abe, N. and Tagashira, S. (2009), “The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II)”, *Solvent Extraction Research and Development – Japan*, vol. 16, pp. 133–138.
5. Murakami, Y., Dobashi, Y., Sasaki, Y., Fujiwara, I., Abe, N. and Tagashira, S. (2008), “The separation of platinum(II), palladium(II)

and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chlorocomplexes into the cationic surfactant phase", *Solvent Extraction Research and Development – Japan*, vol. 15, pp. 121–126.

6. Teng, H., Li, N., Zhu, X. and Chen, Y. (2011), "Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures", *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 32, no. 6, pp. 828–833.
7. Elokhov, A.M., Bogomolov, N.V., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2018), "Phase equilibria and extraction of metal cations in the systems based on synergistic mixtures of potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate and alkylbenzyldimethylammonium chloride", *Russian Chemical Bulletin*, vol. 67, no2, pp. 206–210. (In Russ.)
8. 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. 352–357. (In Russ.).
9. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2017) "Complexation and gel-extraction of gallium with pyrocatechin violet in the water – surfactant – inorganic salting out layered systems", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, vol. 7, no. 1, pp. 39–48. (In Russ.).
10. Savvin, S.B., Chernova, R.K., Belousova ,V.V., Sukhova, L.K. and Shtykov, S.N. (1978), "On the mechanism of action of cationic surfactants in the reagent – ion metal – surfactant systems", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 33, no. 8, pp. 1473. (In Russ.).
11. Shtykov, S.N. (2000), "Surfactants in the analysis. Main achievements and tendencies of development", *Journal of Analytical Chemistry,* vol. 55, no 7, pp. 679. (In Russ.).
12. Lur'ye, Yu.Yu. (1979), *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Reference Book on Analytical Chemistry], Khimiya, Moscow, Russia.
13. Petrova, G.S., Yagodnitsyn, M.A. and Lukin, A.M. (1970), "Sulfarsazen and its application in the analysis", *Industrial Laboratory,* vol. 36, no. 7, pp. 776–778. (In Russ.).
14. Podchaynova, V.N. and Simonova, L.N. (1990), *Med'* [Copper], Nauka, Moscow, Russia

Об авторах

Чухланцева Елена Юрьевна,
кандидат химических наук,
Институт технической химии УрО РАН,
614013. Пермь, ул. Королева, 3

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

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, Пермская государственная сельскохозяйственная академия, 614000. Пермь, ул. Петропавловская, 23
lesnov_ae@mail.ru

About autors

Chukhlantseva Elena Yur'evna,
Candidate of Chemical Sciences,
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013

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

Lesnov Andrey Evgenevich,
Doctor of Chemical Sciences,
Perm State Agricultural Academy,
23 Petropavlovskaya st., Perm, 614000.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

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. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-300-308.

Chukhlantseva E Iu Denisova S A Lesnov A E *Ekstraktsiia ionov metallov fotometriche-skimi reagentami v sisteme voda katamin AB nitrat ammoniia* [Metal ions extraction by photometric reagents in water – catamine AB – ammonium nitrate system] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 300–308 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-300-308.

УДК 542.61:547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315

А.А. Юминова, М.И. Дёгтев, А.С. Максимов, В.А. Харина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН, СУЛЬФАТ НАТРИЯ

Изучены возможности новой расслаивающейся экстракционной системы без органических растворителей с участием антипирина, сульфата натрия и воды. Определены оптимальные условия расслаивания водной системы в зависимости от концентрации компонентов. Показано, что в органическую фазу экстрагируются комплексы внедрения макроколичеств галлия (III), индия (III), таллия (III) и скандия (III). Физико-химическими и химическими методами определены соотношения компонентов в комплексах. Расслаивающаяся система антипирин – сульфат натрия – вода предложена для концентрирования и определения микроколичеств Fe (III), In, Sc, Mo, Th с применением эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500.

Ключевые слова: расслаивающаяся система; экстракция; антипирин

A.A. Yuminova, M.I. Degtev, A.S. Maksimov, V.A. Kharina

Perm State University, Perm, Russia

DISTRIBUTION OF METAL CATIONS IN THE AQUEOUS STRATIFIED SYSTEM OF ANTIPYRINE, SODIUM SULFATE

The possibilities of a new exfoliating extraction system without organic solvents with the participation of antipyrine, sodium sulfate and water are studied. The optimal conditions for delamination of the aqueous system are determined depending on the concentration of the components. It is shown that the organic phase is used to extract complexes of the introduction of macroquantities of gallium (III), indium (III), thallium (III), and scandium (III). The physicochemical and chemical methods determine the ratios of the components in the complexes. The antipyrine-sodium sulphate-water separation system is proposed for the isolation and determination of microquantities of Fe (III), In, Sc, Mo, and Th using an inductively coupled plasma emission spectrometer iCAP 6500.

Key words: stratified system; extraction; antipyrine

Введение

На наш взгляд экстракционные методы (вода – органический растворитель) имеют существенный недостаток – применение органических летучих, горючих и токсичных растворителей. С другой стороны, водные расслаивающиеся системы без органического растворителя обеспечивают не только высокие коэффициенты распределения катионов металлов, но и безопасность работы и возможность создания экологически чистых производств.

Антипирин (АП) и его производные – диантипирилалканы (ДАА) нашли широкое применение не только при извлечении ионов металлов в органические растворители [1–3], но оказались эффективными в расслаивающихся системах с единственным жидким компонентом – водой. В данной работе исследована система, содержащая антипирин, сульфат натрия и воду с целью изучения процессов комплексообразования и экстракции макро- (Ga, In, Tl, Sc) и микроколичеств ионов.

Экспериментальная часть

В работе применяли АП, соли Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ марки «чда» АП – 2 моль/л водный раствор, высаливатели брали в виде навесок. Растворы (0,1 моль/л) сульфатов индия (III) и галлия (III) готовили растворением навесок $In_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$ в 0,5 моль/л H_2SO_4. Растворы такой же концентрации таллия (III) и скандия – из навесок оксидов Tl_2O_3 и Sc_2O_3, которые переводили в сульфаты при трехкратном выпаривании с H_2SO_4 (конц.) и последующим растворением в 2 моль/л и 0,5 моль/л растворах H_2SO_4 соответственно. Концентрацию катионов металлов устанавливали комплексонометрически [4] на автотитраторе фирмы Mettler Toledo T70.

Процессы фазообразования и экстракции макроколичеств ионов металлов в системе АП – Na_2SO_4 – H_2O изучали без термостатирования: в делительные воронки вносили АП до концентрации 0,6 моль/л и навеску Na_2SO_4 (1 моль/л), по 1 мл 0,1 моль/л раствора извлекаемой соли и доводили дистиллированной водой до 10 мл. Для эффективного расслаивания воронки встряхивали в течение 5 мин. При этом наблюдалось расслаивание водной системы на две жидкие фазы, условно называемые водной (ВФ) и органической (ОФ). Для определения Ga, In, Tl, Sc в ОФ последнюю количественно отделяли, создавали необходимое значение pH: In (III) и Sc (III) титровали при pH=3,20 и 2,20 соответственно в присутствии ксиленолового оранжевого; концентрацию ионов Ga и Tl устанавливали методом обратного титрования [4]. Для полноты экстракции ионов металлов в такой же последовательности определяли их остаточную концентрацию в водной фазе.

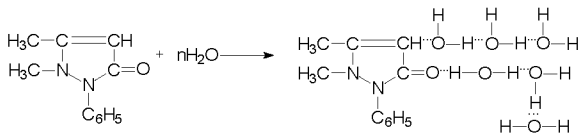
Содержание АП в ОФ устанавливали иодометрически [5], сульфат-ионов – титриметрически с нитратом свинца, используя индикатор дитизон [12].

Содержание воды в ОФ устанавливали на анализаторе влажности Ohaus MB-35 при температуре 378 К в течение 30 мин. Определение микроколичеств ионов металлов в ОФ после двукратной экстракции проводили атомно-эмиссионным методом.

Обсуждение результатов

Ранее [7, 8] установлено расслаивание водных растворов, содержащих 0,6 моль/л АП и 0,3 моль/л ССК. Нижняя ОФ (2,0–2,2 мл) извлекала 0,01 моль/л растворы Fe (III), Sn (II, IV), Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II). В настоящем сообщении водная фаза расслаивается при наличии в ней АП – 0,6 моль/л и 1 моль/л Na_2SO_4 в качестве высаливателя [8]. Новая ОФ расположена над водной – отличие от приведенной выше ОФ. Объем этой фазы 1,2 мл.

Предварительные исследования по влиянию различных концентраций, моль/л: АП – 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; Na_2SO_4 – 0,75; 0,80; 0,90; 1,00; 1,10; 1,20; 1,30 на объем ОФ показали, что оптимальными условиями являются [АП] – 0,6 моль/л, а [Na_2SO_4] – 1,0–1,2 моль/л. При этом объем ОФ = 1,2–1,35 мл. Повышение С(АП) > 0,7 моль/л приводит к выделению кристаллов. С другой стороны, чем большей высаливающей способностью обладает неорганическая соль, тем больше объем ОФ. Гидратированная форма АП может быть достаточно сложной и зависит от присоединения 2 и более молекул H_2O:



Приведенные данные подтверждены показателями плотности исходных водных растворов АП и неорганических высаливателей, а также водной и органической фаз. Значения плотностей исходных растворов, а также образовавшейся ОФ и ВФ приведены ниже.

АП – 0,6 моль/л (ρ, г/см^3 = 1,0583);

Na_2SO_4 – 1,0 моль/л (ρ = 1,1196); $(NH_4)_2SO_4$ – 1,0 моль/л (ρ = 1,0705).

моль/л: АП (0,6) + Na_2SO_4 (1,0); ρ, г/см^3: ОФ = 1,1055; ВФ = 1,1420.

моль/л: АП (0,6) + $(NH_4)_2SO_4$ (1,0) – гомогенная система.

Из данных следует, что ОФ имеет значение меньшей плотности, что и определяет ее положение вверху над ВФ.

Если вместо высаливателя Na_2SO_4 применить сульфат аммония, энергия гидратации катиона которого (ΔGh = 75 ккал/моль) меньше, чем у Na^+ (97 ккал/моль), то очевидно, что последний будет обладать большей высаливающей способностью.

Так как вода играет важную роль в процессе фазообразования, то необходимо было определить ее количественно в составе ОФ (табл. 1).

Таблица 1

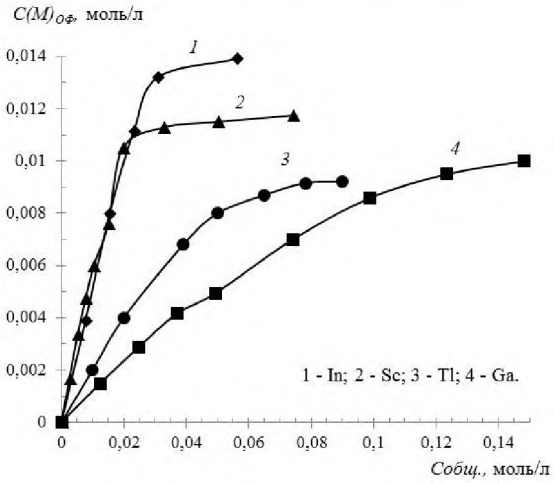
Содержание воды в верхней ОФ (данные Ohaus MB35)

C(Na_2SO_4), M	Навеска ОФ, г	H_2O, % в ОФ	АП : H_2O
0,9	1,278	52,51	1 : 11,55
1,0	1,420	51,32	1 : 11,01
1,15	1,633	45,94	1 : 8,88
1,30	1,846	38,54	1 : 6,55

Из таблицы следует, что с увеличением концентрации высаливателя процентное содержание воды в ОФ уменьшается, а реагента, соответственно, растет.

В оптимальных условиях расслаивания системы АП – Na_2SO_4 – H_2O исследована экстракция макроколичеств Ga, In Tl и Sc (см.

рисунок). Распределение указанных катионов между фазами проводили с учетом предварительной нейтрализации H_2SO_4, поскольку в кислых растворах расслаивание в системе не происходит. Как следует из рисунка, насыщение ОФ ионами галлия (0,009 моль/л) наступает при его исходной концентрации в ВФ, равной 0,15 моль/л.



Изотермы экстракции Ga (III), In (III), Tl (III) и Sc (III) в расслаивающейся системе АП – Na_2SO_4 – H_2O (моль/л: АП = 0,60, Na_2SO_4 = 1,0).

Дальнейшее увеличение C(Ga) приводит к гомогенизации системы. Для установления состава экстрагируемого комплекса применяли химический анализ насыщенного экстракта на содержание АП, Ga (III) и HSO_4^- ионов. Найденное соотношение компонентов в экстракте отвечает следующим значениям, моль: Ga^{3+}: АП : HSO_4^- = 1 : 22 : 3.

Крутизна начальных участков изотермы извлечения индия свидетельствует о высоком экстракционном сродстве АП к иону металла (см. рисунок). Предполагаемый состав комплекса $[In(HSO_4)_3(АП)_3]$ подтвержден химически (табл. 2).

Таблица 2

Химический анализ насыщенных катионами металлов экстрактов, моль/л: АП – 0,60, Na_2SO_4 – 1,0

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте, $n \cdot 10^5$ моль			
	Ga(III)	In(III)	Tl(III)	Sc(III)
АП	215,6	275,0	215,2	243,0
Me	9,8	13,1	9,8	11,6
HSO_4^-	31,1	40,2	30,9	35,0

Кривая экстракции Tl (III) по степени извлечения совпадает с экстракцией галлия (рисунок). В обоих случаях в ОФ переходит 0,0097 моль/л Ga или Tl (III). Отношение компонентов в комплексе следующее: Tl : АП : HSO_4^- = 1 : 20 : 3 (табл. 2).

Ионы скандия, наоборот, по степени извлечения близки к индию (см. рисунок). Изотерма экстракции катиона свидетельствует о том, что насыщение ОФ скандием наблюдается при C(Sc) в водной фазе 0,074 моль/л.

В ОФ переход 0,01175 моль/л скандия. Анализ насыщенного скандием экстракта на все компоненты подтвердили соотношение Sc : АП : HSO_4^- = 1 : 21 : 3 (табл. 2). Скандий по классификации Пирсона – жесткий катион, который не образует комплексных анионов, поэтому можно ожидать извлечение комплексов внедрения или смешанных комплексов.

Поскольку ОФ расслаивающейся системы АП – Na_2SO_4 – H_2O содержит до 51 % воды, то маловероятно наличие последней во внутренней координационной сфере комплексов, так как ее активность подавляется

высаливанием Na_2SO_4. Кроме этого, объем ОФ 1,2–1,4 мл, требует высокой концентрации АП (0,6 моль/л), который находится в гидратированной форме. В связи с этим можно утверждать, что все извлекаемые комплексы сольватированы во внешней сфере большим избытком гидратированного антипирина.

Приведенные данные убеждают в том, что ОФ в расслаивающейся водной системе АП – Na_2SO_4 – H_2O не обладает высокой экстракционной емкостью.

Однако расслаивающаяся система может быть эффективной при групповом выделении микроколичеств ионов металлов. Действительно, проведенный анализ стандартных образцов Agilent Part Number: 5183-4681 (Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi); 5183-4682, содержащий 26 элементов с матрицей (Fe, K, Ca, Na, Mg) 1000 мг/л, показал удовлетворительные результаты.

Методика эксперимента. В воронку вводили 3,0 мл 2,0 моль/л раствора АП, 1,0 мл каждого эталона, прибавляли 0,8 мл 2,0 моль/л раствора NaOH для нейтрализации 5 %-ной HNO_3, на которой приготовлены стандартные растворы, и Na_2SO_4 до 1,0 моль/л. Разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до общего объема в 10 мл и встряхивали 5 мин. После отстаивания и разделения фаз к водной фазе приливали еще 1,5 мл АП и проводили повторную экстракцию. Органическую фазу количественно переносили в мерную колбу на 100,0 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В объединенных экстрактах определяли содержание входящих в состав эталона компонентов (табл. 3.).

Градуировочные графики строились путем смешивания исходных многоэлементных стандартных растворов с введением реагента (4,50 мл АП). Результаты таблицы свидетельствуют о том, что данная расслаивающаяся система эффективна для группового выделения микроколичеств Sc, Mo, Th, In, Fe. Висмут извлекается на 61,4; Be – 45.2; U – 87.7; V – 70,2%. Практически не извлекаются Co, Cu (II), Mn (II), Ni, Sb (III), Se, Tb, Y, Zn, Cr (III), Mg, Sr.

Таблица 3

Количественное извлечение элементов экстракцией в системе АП –Na_2SO_4 – H_2O ($C_{АП}$ = 0,60 моль/л, $C_{Na_2SO_4}$ = 1,0 моль/л, $V_{общ}$ = 10,0 мл, n = 3, p = 0,95)

M	Введено M, мкг	Найдено $\bar{M}(x)$, мкг	Относительная ошибка, %
Fe	1000,00	987,5	1,29
In	10,00	9,54	4,70
Sc	10,00	9,68	3,80
Mo	10,00	9,60	4,10
Th	10,00	9,59	4,50

Заключение

Согласно приведенным данным в работе, можно сделать обобщение, что водные системы, содержащие 0,6 моль/л антипирина и 1 моль/л сульфата натрия, расслаиваются на две фазы: верхняя – органическая фаза, нижняя – водный раствор Na_2SO_4 и остаточная концентрация АП.

Такая фаза может быть использована для извлечения 0,010–0,012 моль/л Sc (III), In (III), Tl (III), Ga (III) каждого в отдельности или для их общего выделения с последующим атомно-эмиссионным определением. В дальнейшем возможна разработка методик их экстракционно-фотометрического определения, исключа-

ющих из процесса экстракции легколетучие, пожароопасные и токсичные органические растворители.

Список литературы

1. *Диантипирилметан* и его гомологи как аналитические реагенты. Учен. зап. Перм. ун-та, 1974. № 324. 280 с.
2. *Дёгтев М.И., Аликина Е.Н.* Физико-химические свойства антипирина и его производных. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 174 с.
3. *Дёгтев М.И., Попова О.Н.* Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами. Пермь: Перм. Ун-т, 2012. 236 с.
4. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. *Перельман Я.М.* Анализ лекарственных форм: практическое руководство. Л.: МЕДГИЗ, 1961. 616 с.
6. *Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y.* Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // J. of Dispersion science and Technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828–833.
7. *Дёгтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А.* Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов// Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 8. С. 1174–1183.
8. Юминова А.А. Дисс. … канд. хим. наук. Казань: Казанский Приволжский федеральный университет, 2016. 151 с.

References

1. *Diantipyrylmethane i ego gomologi kak analiticheskie reagent. Uchenye zapiski Permskogo universiteta.* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974), Perm, Russia.
2. *Degtev M.I. and Alikina E.N.* (2009), «Physical and chemical properties of antipyrine and its derivatives», Perm, Perm State University, Russia.
3. *Degtev M.I. and Popova O.N.* (2012), Extraction of metal ions by diantipyryl methane and its analogs, Perm, Perm State University, Russia.
4. Schwarzenbach G. and Flaschka H. (1970), *Complexometric titration*, Chimia, Moscow, Russia.
5. Perelman Ya. M. (1961), *Analysis of dosage forms: practical guidance*, Medgiz, St. Petersburg, Russia.
6. Teng H., Li N., Zhu X. and Chen Y. (2011), «Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures», *J. of dispersion science and technology*, vol. 32, Is. 6, pp. 828–833.
7. Degtev M. I., Popova O.N. and Yuminova A.A. (2013), «Organic-solvent-free systems with phase separation as efficient and safe systems for extraction of metal ions», *J. of Applied Chemistry*, 86, vol. 8, pp. 1152–1160. (In Russ.).
8. Yuminova A. A. (2016), Separating systems based on antipyrine for extraction of macro- and micro quantities of metal ions: diss. ... cand. chem. sciences: 02.00.02, Kazan, Russia.

Об авторах

Юминова Александра Александровна
кандидат химических наук, старший преподаватель
кафедра аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
aleks3004@list.ru

Дёгтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
anchem@psu.ru

Максимов Андрей Сергеевич
заведующий лабораторией спектральных методов анализа кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
htb03starosta@gmail.com

Харина Виктория Александровна
бакалавр
кафедра аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
vichka40@yandex.ru

About the authors

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna
candidate of chemistry, senior teacher
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
aleks3004@list.ru

Degtev Mikhail Ivanovich
doctor of chemistry, professor, the head of a chair of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
anchem@psu.ru

Maksimov Andrei Sergeyevich
head of spectral methods laboratory
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
htb03starosta@gmail.com

Kharina Victoria Aleksandrovna
bachelor
department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
vichka40@yandex.ru

Информация для цитирования

Юминова А.А., Дёгтев М.И., Максимов А.С., Харина В.А. Распределение катионов металлов в водной расслаивающейся системе антипирин, сульфат натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 309–315. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315.

Iuminova A.A. Degtev M.I. Maksimov A.S. Kharina V.A. *Raspredelenie kationov me-tallov v vodnoi rasslaivaiushcheisia sisteme antipirin sulfat natriia Ekstraktsiia ionov metallov fotometriche-skimi reagentami v sisteme voda katamin AB nitrat ammoniia* [Distribution of metal cations in the aqueous stratified system of antipyrine, sodium sulfate] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 309–315 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-309-315.

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КРИТЕРИИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В МЕТОДЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В качестве критериев механизма выделения водорода рассмотрены временная константа $\tau = R_2C_2$ и произведения сопротивлений R_1 и R_2 на плотность тока i (R_1, R_2 и C_2 – параметры фарадеевского импеданса). Установлено, что значения $d\lg\tau/d\eta$ (η – перенапряжение) почти не зависят от природы лимитирующей стадии в маршруте разряд – электрохимическая десорбция, но существенно зависят от природы замедленной стадии в маршруте разряд – рекомбинация. Возможности различения механизмов выделения водорода в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция при использовании iR_1 и iR_2 выше, чем при анализе τ. Кратко обсуждается влияние реакции абсорбции водорода на зависимости τ, iR_1, iR_2 от перенапряжения. Рассмотрены экспериментальные зависимости iR_1 и iR_2 от потенциала Co_2Si- и $CoSi_2$-электродов в 1 М КОН.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; механизм; критерий; электрохимический импеданс

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

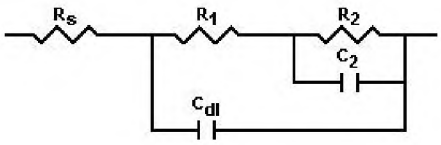
ADDITIONAL CRITERIA FOR THE MECHANISM OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN THE IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

The time constant $\tau = R_2C_2$ and the products of resistances R_1 and R_2 by current density i (R_1, R_2, C_2 are the Faradaic impedance parameters) are discussed as criteria for the hydrogen evolution mechanisms. The values of $d\log\tau/d\eta$ (η is the overvoltage) do not depend on the nature of rate-limiting step in discharge – electrochemical desorption route, but essentially depend on the nature of slow step in discharge – chemical combination route. Possibilities to distinguish between hydrogen evolution mechanisms within the limits of the discharge – electrochemical desorption route are more considerable when using iR_1 and iR_2 than analyzing τ. The influence of the hydrogen absorption reaction on the dependences of τ, iR_1 and iR_2 on η is briefly discussed. Experimental iR_1 and iR_2 data for Co_2Si and $CoSi_2$ electrodes in 1 M KOH are considered.

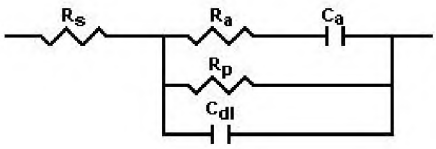
Keywords: hydrogen evolution reaction; mechanism; criterion; electrochemical impedance

Введение

В работе [1] предложены некоторые критерии механизмов реакции выделения водорода (РВВ), используемые в методе спектроскопии электрохимического импеданса. На основании измерений и анализа спектров импеданса при ряде перенапряжений η и концентраций c ионов водорода (в кислых растворах) или OH^--ионов (в щелочных средах) определяются шесть производных – $(\partial \lg X/\partial \eta)_c$ и $(\partial \lg X/\partial \lg c)_\eta$ – от параметров X ($X = R_1, R_2, C_2$) фарадеевского импеданса в эквивалентной электрической схеме А (рис. 1) для электрода, на котором протекает РВВ. Сравнение значений производных, полученных на основании опытных данных, с теоретически предсказываемыми для различных механизмов РВВ значениями позволяет делать обоснованные выводы о механизме изучаемого процесса, а также о типе изотермы адсорбции $H_{адс}$. По величинам отрезков, отсекаемых прямолинейными участками $\lg X, \eta$-зависимостей на оси ординат при равновесном потенциале водородного электрода, можно определить значения констант скорости k_i^o стадий РВВ при $\eta = 0$. Использование указанных критериев расширяет возможности метода, но не всегда дает однозначные выводы о механизме РВВ. В данной статье рассматриваются некоторые дополнительные критерии механизма РВВ, использующие импедансные данные. В числе этих критериев обсуждаются: 1) временная константа $\tau = R_2C_2$, связанная с релаксацией адсорбции атомарного водорода при наложении переменного потенциала; 2) произведения сопротивлений R_1 и R_2 на стационарную плотность тока i.



А



Б

Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы. R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя

Результаты и обсуждение

Временная константа R_2C_2

Выражение коэффициента $\partial \lg \tau/\partial \eta$ несложно получить из ранее приведенных [1] выражений для $\partial \lg R_2/\partial \eta$ и $\partial \lg C_2/\partial \eta$:

$$\left(\frac{\partial \lg \tau}{\partial \eta}\right)_c = \left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial \eta}\right)_c + \left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial \eta}\right)_c \qquad (1)$$

Однако непосредственное представление импедансных данных в координатах $\lg \tau - \eta$ иногда может быть более информативным, чем отдельные графики в координатах $\lg R_2 - \eta$ и $\lg C_2 - \eta$.

В таблице 1 даны выражения τ для различных механизмов РВВ в случае, когда адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра. В таблице: k_1 и k_2 – константы скорости стадий разряда и электрохимической десорбции, соответственно, в прямом направлении; k_{-1} и k_{-2} – константы скорости стадий разряда и электрохимической десорбции, соответственно, в обратном направлении; k_3 – константа скорости стадии рекомбинации в прямом направлении; α_1 и α_2 – коэффициенты переноса стадий разряда и

электрохимической десорбции соответственно; q_1 – заряд, необходимый для образования монослоя адсорбированного водорода. Для различных соотношений констант скорости стадий в рамках механизма разряд – электрохимическая десорбция зависимость $\lg\tau$ от η почти одинакова (табл. 1). Поскольку коэффициенты переноса α_1 и α_2 обычно близки к 0,5, производная $\partial\lg\tau/\partial\eta$ для механизмов Ia – Ie (табл. 1) близка к 8,5 (при 25°C).

Таблица 1

Выражения для τ и производной $\partial\lg\tau/\partial\eta$

Механизм РВВ	Выражение $\tau = R_2C_2$	$(\partial\lg\tau/\partial\eta)_c$
I. Разряд – электрохимическая десорбция		
Ia. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} >> k_1, k_2$	$\frac{q_1}{F}\frac{1}{2(1+\alpha_2)}\frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2{,}3RT}$
Ib. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $k_1 >> k_{-1}$, $k_2 >> k_{-2}$, $k_1 >> k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{q_1}{F}\frac{1}{k_1}$	$\frac{\alpha_1 F}{2{,}3RT}$
Ic. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $k_1 >> k_{-1}$, $k_2 >> k_{-2}$, $k_1 << k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{q_1}{F}\frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2{,}3RT}$
Id. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{q_1}{F}\frac{(\alpha_1+\alpha_2)}{2\alpha_2}\frac{1}{k_1}$	$\frac{\alpha_1 F}{2{,}3RT}$
Ie. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{q_1}{F}\frac{(\alpha_1+\alpha_2)}{2\alpha_1}\frac{1}{k_2}$	$\frac{\alpha_2 F}{2{,}3RT}$
II. Разряд – рекомбинация		
IIa. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} >> k_1, k_3$	$\frac{q_1}{F}\frac{k_{-1}}{4k_1k_3}$	$\frac{F}{2{,}3RT}$
IIb. Лимитирующая стадия – рекомбинация, область предельного тока	$\frac{q_1}{F}\frac{1}{2k_3}$	0
IIc. Лимитирующая стадия – разряд	$\frac{q_1}{F}\frac{1}{\sqrt{8k_1k_3}}$	$\frac{\alpha_1 F}{2\cdot 2{,}3RT}$

Для маршрута разряд – рекомбинация $\partial\lg\tau/\partial\eta$ принимает более специфичные значения. Поэтому производная $\partial\lg\tau/\partial\eta$ может быть более полезной при различении маршрутов разряд – электрохимическая десорбция и разряд – рекомбинация.

На рис. 2 (кривая 1) приведена расчетная зависимость $\lg\tau$ от η для механизма разряд – электрохимическая десорбция. Прямолинейный участок, экстраполирующийся в точку *a*, отвечает механизму Ia, а прямолинейный уча-

сток, экстраполирующийся в точку b, – механизму Ib. Наклоны обоих участков одинаковы.

В случае необратимых стадий в механизме разряд – электрохимическая десорбция величина τ – обратно пропорциональна константе скорости более быстрой стадии, тогда как сопротивление переноса заряда R_1 обратно пропорционально константе скорости лимитирующей стадии [1].

Свойства временной константы $\tau' = R_a C_a$ для тождественной эквивалентной схемы Б (рис. 1) ранее обсуждались в [2]. В случае механизма разряд – электрохимическая десорбция величина τ' также обратно пропорциональна константе скорости k_1 (при меньших перенапряжениях) или константе скорости k_2 (при более высоких η). В целом, выражения для τ' несколько проще выражений для τ; в частности, для механизмов Id и Ie (табл. 1) в τ' не входят коэффициенты переноса α_1 и α_2.

Величина $\partial \lg \tau / \partial \eta$ может быть критерием при обнаружении влияния реакции абсорбции водорода (РАВ) на кинетику РВВ [3]. Пример расчетного графика для процесса РВВ + РАВ (кинетический контроль РАВ) приведен на рис. 2 (кривая 2). В присутствии РАВ наблюдаются значительные отклонения от $\lg \tau, \eta$-зависимости, полученной в отсутствие РАВ, в области невысоких перенапряжений. При достаточно больших значениях константы скорости k_a реакции абсорбции водорода значения временной константы в области невысоких η стремятся к постоянному значению τ_1. По этому значению можно оценить величину $k_a = q_1/(F\tau_1)$.

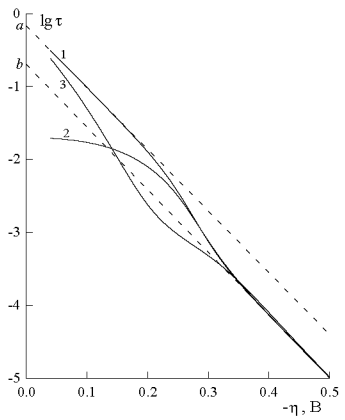


Рис. 2. Расчетные зависимости $\lg \tau$ от η.
Кинетические параметры: $k_1^o = 10^{-8}$, $k_{-1}^o = 10^{-4}$, $k_2^o = 10^{-9}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}5$. Значения k_a: 1,3 – 0, 2 – 10^{-7}. Значения k_3: 1,2 – 0; 3 – 10^{-6}.
Все константы скорости – в моль/см^2·с

Если параллельно с процессом разряд – электрохимическая десорбция происходит удаление адсорбированного водорода по реакции рекомбинации, то характер $\lg \tau, \eta$-кривой (рис. 2, кривая 3) существенно отличается от $\lg \tau, \eta$-кривой для случая, когда параллельно с процессом разряд – электрохимическая десорбция происходит удаление атомарного водорода путем абсорбции $H_{адс}$ в приповерхностном слое металла (рис. 2, кривая 2). Для двухмаршрутного механизма РВВ (разряд – электрохимическая десорбция и разряд – рекомбинация) при средних η наблюдается уменьшение наклона $\partial \lg \tau / \partial \eta$ (до 4,2 В$^{-1}$ в пределе значительных k_3), но участок постоянных значений τ отсутствует; при меньших η наклон $\partial \lg \tau / \partial \eta$ снова существенно возрастает. Таким образом, почти постоянные значения τ при небольших перенапряжениях могут служить признаком наличия стадии абсорбции водорода (при протекании РВВ через стадии разряда и электрохимической десорбции).

Отметим также, что временная константа $\tau = R_2C_2$ входит в соотношение для расчета степени заполнения θ поверхности электрода атомарным водородом [4].

Произведения iR_1 и iR_2

В литературе описано использование произведения сопротивления переноса заряда $R_t = (\partial E/\partial I)_\theta$ на стационарную силу тока I при исследовании механизма анодных процессов (активное растворение, пассивация) [5–7]. Отмечено, что определение величины R_tI позволяет обнаружить различные маршруты реакции в механизме суммарного процесса. Применение произведений R_1 (= R_t) и R_2 на плотность тока для анализа механизма РВВ ранее не рассматривалось.

Если адсорбция атомарного водорода на электроде описывается уравнением изотермы Ленгмюра, то для механизма разряд – электрохимическая десорбция плотность тока можно записать в виде:

$$i/F = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + k_2\theta - k_{-2}(1-\theta) = \frac{2(k_1k_2 - k_{-1}k_{-2})}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}} \quad (2)$$

При квазиравновесной стадии разряда

$$i/F \approx \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} = \frac{2k_1^0k_2^0}{k_{-1}^0}e^{-(1+\alpha_2)F\eta/RT}, \quad (3)$$

где k_i^0 – константы скорости при $\eta = 0$.

Используя выражения для R_1 и R_2, приведенные в [1], в этом случае получаем:

$$R_1i = \frac{2RT}{F}\frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{2RT}{F}\frac{k_2^0}{k_{-1}^0}e^{-(1+\alpha_2-\alpha_1)F\eta/RT}, \quad (4)$$

$$R_2i = \frac{RT}{(1+\alpha_2)F}. \quad (5)$$

Аналогично можно получить выражения произведений iR_1 и iR_2 для других механизмов РВВ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Выражения для iR_1 и iR_2. Маршрут разряд – электрохимическая десорбция, изотерма адсорбции Ленгмюра

Механизм РВВ	iR_1	iR_2
Ia. Квазиравновесная стадия разряда, $k_{-1} >> k_1, k_2$	$\frac{2RT}{F}\frac{k_2^0}{k_{-1}^0}e^{-(1+\alpha_2-\alpha_1)F\eta/RT}$	$\frac{RT}{(1+\alpha_2)F}$
Ib. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $k_1 >> k_{-1}$, $k_2 >> k_{-2}$, $k_1 >> k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$\frac{RT}{2\alpha^2F}\frac{k_{-1}^0}{k_2^0}e^{F\eta/RT}$
Ic. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $k_1 >> k_{-1}$, $k_2 >> k_{-2}$, $k_1 << k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{\alpha F}$	$-\frac{RT}{2\alpha^2F}\frac{k_{-1}^0}{k_2^0}e^{F\eta/RT}$
Id. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – электрохимическая десорбция, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{2RT}{(\alpha_1+\alpha_2)F}$	$\frac{RT}{F}\frac{\alpha_1-\alpha_2}{\alpha_2(\alpha_1+\alpha_2)}$
Ie. Необратимые стадии, лимитирующая стадия – разряд, $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{2RT}{(\alpha_1+\alpha_2)F}$	$\frac{RT}{F}\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\alpha_1(\alpha_1+\alpha_2)}$

Как следует из табл. 2, для механизма Ia произведение iR_1 зависит от перенапряжения, причем iR_1 увеличивается при повышении катодной поляризации; произведение iR_2 для данного механизма не зависит от η. Для механизмов Ib и Ic, напротив, произведение iR_1 не зависит от η, а величина $|iR_2|$ уменьшается при повышении катодной поляризации. Для механизмов Id и Ie оба произведения iR_1 и iR_2 являются независимыми от потенциала электрода. Таким образом, анализ зависимостей iR_1 и iR_2 от перенапряжения (или от потенциала электрода E) дает определенные возможности различения механизмов РВВ в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция.

Анализ зависимостей iR_1 и iR_2 от E был применен к импедансным данным, полученным ранее для РВВ на силицидах кобальта в щелочном растворе [8]. На рис. 3 приведены результаты для $CoSi_2$-электрода в 1 М КОН (значения потенциала – относительно н.в.э.). Для $CoSi_2$ данные были получены лишь в сравнительно узком интервале потенциалов электрода. В работе [8] для этого электрода на основании критериев, предложенных в [1], были сделаны следующие выводы: адсорбция $H_{адс}$ описывается уравнением изотермы Ленгмюра, РВВ протекает по механизму разряд – электрохимическая десорбция при необратимых обеих стадиях, электрохимическая десорбция является скорость-определяющей стадией, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$. Если эти выводы верны, должна наблюдаться независимость iR_1 от E, а произведение iR_2 должно уменьшаться при понижении E, причем $d\lg(iR_2)/dE = F/(2{,}3RT) = 16{,}9$ В$^{-1}$ при 25°С (табл. 2). Экспериментальное значение $d\lg(iR_2)/dE = 16{,}5$ В$^{-1}$ (рис. 3) хорошо согласуется с теоретическим значением. Величина iR_1 не является строго постоянной, но наклон $d\lg(iR_1)/dE$ очень мал (рис. 3). Таким образом, выводы из зависимостей iR_1 и iR_2 от E для $CoSi_2$-электрода удовлетворительно согласуются с выводами, сделанными в [8].

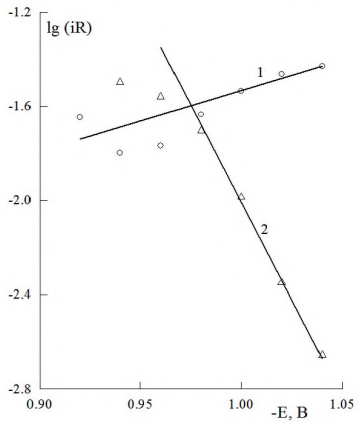


Рис. 3. Зависимости $\lg(iR_1)$ (1) и $\lg(iR_2)$ (2) от потенциала $CoSi_2$-электрода в 1 М КОН. Произведения iR – в вольтах

На рис. 4 приведены результаты для Co_2Si-электрода в 1 М КОН. В работе [8] для этого электрода на основании критериев, предложенных в [1], были сделаны следующие выводы: адсорбция $H_{адс}$ описывается уравнением изотермы Ленгмюра, РВВ протекает по механизму разряд – электрохимическая десорбция, электрохимическая десорбция является лимитирующей стадией, при $E < -1{,}15$ В обе стадии необратимы, $\alpha_1 \neq \alpha_2$. На рис. 4 при $E < -1{,}15$ В (область необратимости стадий) произведения iR_1 и iR_2 почти не зависят от E, что согласуется с механизмом Id, предполагаемым в [8] при этих E. При более высоких потенциалах электрода, по-видимому, начинается постепенный переход к квазиравновесной стадии разряда (механизм Ia).

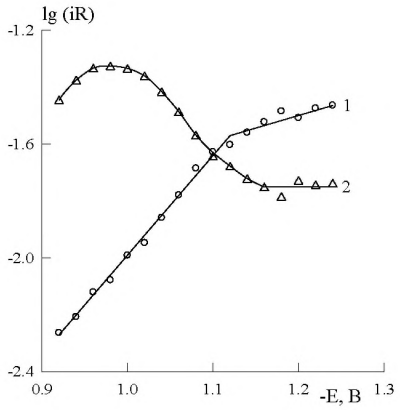


Рис. 4. Зависимости $\lg(iR_1)$ (1) и $\lg(iR_2)$ (2) от потенциала Co_2Si-электрода в 1 М КОН. Произведения iR – в вольтах

Численные расчеты зависимостей iR_1 и iR_2 от перенапряжения для механизма разряд – электрохимическая десорбция показали (рис. 5), что в переходной области (от механизма Id к механизму Ia) при заметно различающихся α_1 и α_2 произведение iR_2 проходит через максимум, прежде чем принять значение $RT/(1 + \alpha_2)F$, указанное в табл. 2. Наличие максимума на $\lg(iR_2), \eta$-кривой согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4). Если в отводе $H_{адс}$ с поверхности электрода не участвуют иные стадии, кроме электрохимической десорбции, то произведения iR_1 и iR_2 в области более высоких $|\eta|$ выходят на постоянные значения примерно при одном и том же перенапряжении (рис. 5, кривые 1 и 2). Если же в удалении $H_{адс}$ параллельно с электрохимической десорбцией участвует, например, реакция абсорбции водорода, то произведение iR_2 выходит на постоянное значение при существенно более низком потенциале по сравнению с произведением iR_1 (рис. 5, кривые 1′ и 2′). Аналогичный результат был получен для случая, когда параллельно с электрохимической десорбцией протекает реакция рекомбинации.

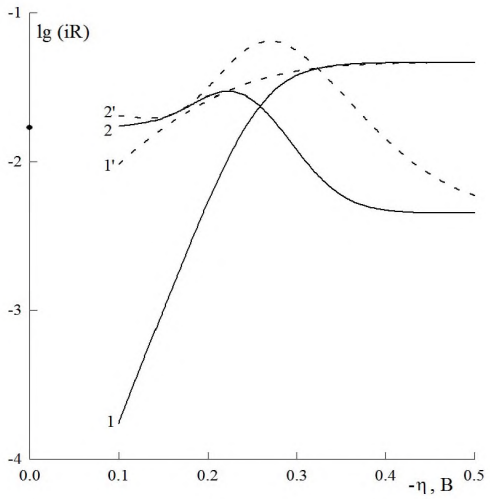


Рис. 5. Расчетные зависимости $\lg(iR_1)$ (1, 1′) и $\lg(iR_2)$ (2, 2′) от перенапряжения для механизма разряд – электрохимическая десорбция в отсутствие РАВ и при наличии РАВ. Кинетические параметры: $k_1^o = 10^{-9}$, $k_{-1}^o = 10^{-6}$, $k_2^o = 10^{-10}$, $\alpha_1 = 0{,}6$, $\alpha_2 = 0{,}5$. Значения k_a: 1,2 – 0, 1′,2′ – 10^{-7}. Все константы скорости – в моль/см^2·с; iR – в вольтах. Точкой отмечено значение $\lg[RT/(1 + \alpha_2)F]$

Экспериментальные величины iR_1 и iR_2 выходят на постоянные значения при повышении катодной поляризации примерно при одинаковом E (рис. 4), то есть можно было бы предположить, что вклад реакций, отличных от электрохимической десорбции, в удаление $H_{адс}$ пренебрежимо мал. С другой стороны, следует отметить, что экспериментальный наклон $d\lg(iR_1)/dE$ в области невысоких поляризаций значительно меньше теоретического наклона для механизма Ia. Возможно, на Co_2Si-электроде реализуется механизм разряд – электрохимическая десорбция, но при наличии некоторых дополнительных факторов (не пренебрежимо малое влияние РАВ; влияние рых-

лого оксидного слоя SiO_x, который может существовать в катодной области, и др.).

Таким образом, анализ зависимостей iR_1 и iR_2 от потенциала Co_2Si-электрода в целом согласуется с выводами о механизме РВВ, сделанными в [8], но при этом обнаруживаются некоторые особенности, не отмеченные в [8].

Заключение

Значения $\partial \lg \tau / \partial \eta$ почти одинаковы для различных соотношений констант скорости стадий в рамках маршрута разряд – электрохимическая десорбция. Для маршрута разряд – рекомбинация $\partial \lg \tau / \partial \eta$ имеет существенно отличающиеся значения; кроме того, для маршрута разряд – рекомбинация $\partial \lg \tau / \partial \eta$ зависит от природы лимитирующей стадии.

Анализ зависимостей iR_1 и iR_2 от перенапряжения (или от потенциала электрода E) позволяет с большей определенностью различать механизмы РВВ в пределах маршрута разряд – электрохимическая десорбция по сравнению с анализом временной константы $\tau = R_2C_2$.

Библиографический список

1. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
2. *Новосельский И.М., Гудина Н.Н.* Расчет механизма и кинетики выделения водорода по данным импедансных измерений // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 6. С. 670–676.
3. *Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш.* Кинетика реакции выделения водорода на моносилициде никеля в кислом и щелочном растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19, № 2. С. 222–231.
4. *Кичигин В.И.* Применение импедансного метода для определения степени заполнения поверхности катодов адсорбированным водородом // Электрохимия. 1987. Т.23, № 12. С. 1689–1692.
5. *Caprani A., Epelboin I., Morel Ph.* Valence de dissolution du titane en milieu sulfurique fluoré // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1973. Vol. 43, № 1. P. A2–A9.
6. *Caprani A., Frayret J.P.* Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism // Electrochimica Acta. 1979. Vol. 24, № 8. P. 835–842.
7. *Frayret J.P., Caprani A.* Anodic behaviour of titanium in acidic chloride containing media (HCl-NaCl). Influence of the constituents of the medium. – III. Analysis of the electrochemical impedance. General dissolution-passivation mechanism // Electrochimica Acta. 1982. Vol. 27, № 3. P. 391–399.
8. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 164. P. 260–266.

References

1. Kichigin, V.I., and Shein, A.B. (2014), “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*. Vol. 138, pp. 325–333.
2. Novoselsky, I.M., and Gudina, N.N. (1969), “Estimation of the mechanism and kinetics of hydrogen evolution from the impedance measurements”, *Elektrokhimiya*. Vol. 5, no. 6. pp. 670–676. (In Russ.).
3. Kichigin, V.I., Shein, A.B., and Shamsutdinov, A.Sh. (2017), “The kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel silicide in acidic and alkaline solutions”, *Condensed Matter and Interfaces*. Vol. 19, no. 2. pp. 222–231. (In Russ.).
4. Kichigin, V.I. (1987), “Use of the impedance method for determining the coverage of cathode surfaces with adsorbed hydrogen”, *Elektrokhimiya*. Vol. 23, no. 12. pp. 1689–1692. (In Russ.).
5. Caprani, A., Epelboin, I. and Morel, Ph. (1973), “Valence de dissolution du titane en

milieu sulfurique fluoré", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 43, no. 1. pp. A2–A9.

6. Caprani, A. and Frayret, J.P. (1979), "Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism", *Electrochimica Acta*. Vol. 24, no. 8. pp. 835–842.
7. Frayret, J.P. and Caprani, A. (1982), "Anodic behaviour of titanium in acidic chloride containing media (HCl-NaCl). Influence of the constituents of the medium. – III. Analysis of the electrochemical impedance. General dissolution-passivation mechanism", *Electrochimica Acta*. Vol. 27, no. 3. pp. 391–399.
8. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), "Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions" *Electrochimica Acta*. Vol. 164, pp. 260–266.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

Шеин Анатолий Борисович
доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the Department of physical chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kichigin@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich
doctor of chemistry, professor, Head of the Department of physical chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
ashein@psu.ru

Информация для цитирования

Кичигин В.И., Шеин А.Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 316–324. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324.

Kichigin V.I. Shein A.B. *Dopolnitelnye kriterii mekhanizma reaktsii vydeleniia vodo-roda v metode impedansnoi spektroskopii* [Additional criteria for the mechanism of hydrogen evolution reaction in the impedance spectroscopy method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 316–324 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-316-324.

УДК 544.653.22
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341

И.С. Полковников, А.Р. Шайдуллина, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение MnSi-электрода в растворах (0,5 – 3,0) М NaOH в области от Е коррозии до Е выделения кислорода включительно. Сделан вывод, что поверхность силицида марганца в щелочном электролите обогащена металлическим компонентом сплава и продуктами его окисления. Установлены кинетические закономерности анодного поведения MnSi, выяснены механизмы растворения и пассивации силицида, определены кинетические параметры выделения кислорода.

Ключевые слова: силицид марганца MnSi; анодный процесс; пассивация; гидроксид натрия

I.S. Polkovnikov, A.R. Shaydullina, V.V. Panteleeva, A.B. Shein
Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, 614990

ANODIC PROCESSES ON MANGANESE MONOSILICIDE IN SODIUN HYDROXIDE SOLUTIONS

The anodic behavior of the MnSi electrode in solutions (0.5 - 3.0) M NaOH in the region of potentials from the corrosion potential up to the potential of oxygen evolution inclusive was studied by polarization and impedance measurements. It is concluded that the surface of manganese silicide in the alkaline electrolyte is enriched with the metallic component of the alloy and the products of its oxidation. The kinetic regularities of the anodic behavior of MnSi have been determined, the mechanisms of dissolution and passivation of the silicide have been clarified, the kinetic parameters of oxygen evolution have been determined.

Keywords: manganese silicide MnSi; anodic process; passivation; sodium hydroxide

Введение

Силициды переходных металлов представляют огромный интерес для исследования, в том числе силициды марганца [1–6]. Известно, что сплавы марганца с кремнием обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением, поэтому и являются перспективными материалами. Спектр их применения обширен: защита от коррозии, термоэлектроника, получение ферромарганца и т.д. [1–6].

В зависимости от среды электрохимическое поведение силицидов может существенно отличаться. Ранее авторами [7–10] было изучено анодное поведение силицидов марганца MnSi и Mn_5Si_3 в сернокислом бесфторидном [8, 9] и фторидсодержащем [10] электролитах. Показано [8, 9], что в бесфторидных средах на первый план выходит неметаллический компонент сплава – кремний. Окисляясь, кремний образует барьерную пленку диоксида кремния, которая является определяющей в пассивации электрода. В работе [10] отмечено, что введение фторид-ионов в раствор существенно повлияло на скорость анодного растворения силицида. В результате того, что диоксид кремния растворяется в присутствии HF или F^--ионов, металлический компонент сплава и процессы, связанные с его окислением, выходят на первый план. Как известно [11], и в щелочных электролитах кремний неустойчив, на основании этого можно ожидать обогащения поверхностного слоя силицида металлом и продуктами его окисления.

Целью данной работы является выяснение роли марганца и кремния в кинетике анодных процессов на моносилициде марганца в щелочном электролите, определение механизмов растворения и пассивации силицида.

Материалы и методика эксперимента

Материалом для исследования служил моносилицид марганца MnSi, который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения были проведены при температуре 25°С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах (0,5–3,0) М NaOH. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 М Ом·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и NaOH марки «хч». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы SolartronAnalytical (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. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спир-

том, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см^2 в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтамперные кривые регистрировали от *E* коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала *v* = (2 – 100) мВ/с. Потенциалы реверса при анодно-катодной поляризации выбирали таким образом, чтобы избежать выделения водорода и кислорода. В отдельной серии экспериментов проводили поляризацию с последовательным увеличением значения *E* реверса. В ряде экспериментов по завершении первого цикла поляризации электрод подвергали последующим циклам (до пяти) в том же режиме. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения 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 (ω/2π) – от 20 кГц до 0,004 Гц, амплитуда переменного сигнала (10 – 20) мВ. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Результаты и их обсуждение

Установлено, что анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH имеют однотипный вид (рис. 1). Кривые имеют слабовыраженную область активного растворения, область первичной пассивации, после которой при потенциалах ≥0,2 В регистрируется участок спада тока, при дальнейшем увеличении *E* наблюдается область вторичной пассивации и, наконец, при значениях потенциала ≥ 0,8 В следует участок резкого возрастания плотности тока (область выделения кислорода). Потенциал коррозии смещается в катодную область с увеличением концентрации электролита, значения приведены в табл. 1. Следует отметить, что при увеличении pH электролита потенциал коррозии устанавливается значительно быстрее.

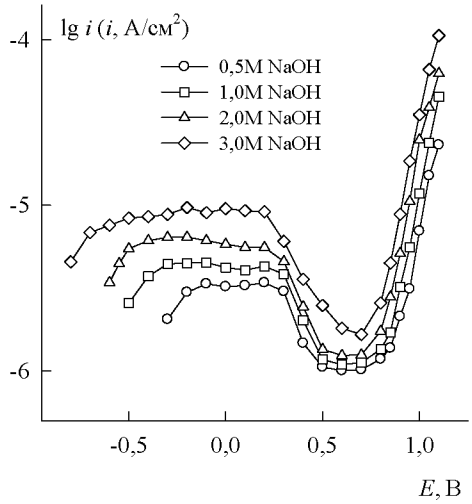


Рис.1. Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах NaOH

Таблица 1

Потенциал коррозии MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH

C_{NaOH}, М	0,5	1,0	2,0	3,0
$E_{кор}$, В	(–0,357±0,019) В	(–0,603±0,012) В	(–0,684±0,015) В	(–0,895±0,016) В

В работах [12–13], посвященных исследованию анодного поведения марганца в щелочной среде, довольно сложной задачей является определение потенциала коррозии из-за быстрого окисления марганца и сдвига потенциала в область более положительных значений [12]. При исследовании сплавов марганца с кремнием [13] делают уклон на образование полупроводниковых оксидов на поверхности электрода.

На анодных кривых MnSi-электрода (рис.1) можно наблюдать два размытых пика. С увеличением pH электролита потенциалы пиков сдвигаются в катодную область. Можно предположить, что первый пик, по-видимому, связан с процессом образования гидроксида марганца (II). Кроме этого в концентрированных щелочных электролитах может происходить образование растворимых соединений марганца (II) [14]. На основании этого можно предложить следующие реакции:

$$Mn + 2OH^- = Mn(OH)_2 + 2e^-;$$

$$Mn + 3OH^- = HMnO_2^- + H_2O + 2e^-;$$

$$Mn(OH)_2 + 2OH^- = [Mn(OH)_4]^{2-};$$

$$Mn(OH)_2 + OH^- = HMnO_2^- + H_2O.$$

Последующее смещение потенциала в анодную область приводит к уменьшению тока. В результате окисления гидроксида марганца, очевидно, образуется диоксид марганца, который можно визуально наблюдать на поверхности электрода в виде бурой пленки, переход можно описать по брутто-реакции [15]:

$$Mn(OH)_2 + 2OH^- = MnO_2 + 2H_2O + 2e^-.$$

Процесс перехода марганца к более высокой степени окисления довольно сложен. В ряде работ [14, 16–19], посвященных восстановлению электролитического диоксида марганца, говорится о том, что процесс перехода Mn (IV) в Mn (II) многостадийный, включает гомогенные и гетерогенные превращения. Свойства пленки сильно зависят от условий приготовления [16]. В зависимости от модификации MnO_2 возможно получить Mn_2O_3 или Mn_3O_4 параллельно с процессом образования $Mn(OH)_2$ [19]. Для образования диоксида марганца можно предложить реакции:

$$Mn(OH)_2 + OH^- = MnOOH + H_2O + e^-;$$

$$HMnO_2^- = MnOOH + e^-;$$

$$MnOOH + OH^- = MnO_2 + H_2O + e^-.$$

В работах [12–13] при высоких анодных потенциалах, соответствующих реакции выделения кислорода, наблюдается образование перманганат-ионов в соответствии с реакцией

$$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-.$$

Для электрохимии кремния в щелочных электролитах известен ряд превращений. Кремний неустойчив и подвергается окислению с образованием силикатов [15]:

$$Si + 6OH^- = SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-.$$

Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию SiO_3^{2-} [11]:

$$Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H_2.$$

Прекращение растворения кремния при анодной поляризации связано с образованием

на его поверхности пленки диоксида кремния (скорость растворения SiO_2 в щелочах на один-два порядка ниже скорости растворения кремния [20]):

$$Si + 4OH^- = SiO_2 + 2H_2O + 4e^-.$$

Селективное растворение кремния из поверхностного слоя силицида приводит к длительному установлению потенциала коррозии. С уменьшением концентрации электролита увеличивается длительность данного процесса.

На циклической вольтамперограмме MnSi-электрода в растворе 1,0 М NaOH (рис. 2) наблюдаются два пика (A_1 и A_2) на прямом ходе кривой подобно анодной потенциостатической кривой (рис. 1). На обратном ходе кривой можно увидеть катодный пик (K_1). Данный пик, по-видимому, характеризует восстановление продуктов окисления сплава, предположительно MnO_2. Начиная со второго цикла поляризации, амплитуда и потенциалы всех пиков (A_1, A_2, K_1) слабо зависят от номера цикла.

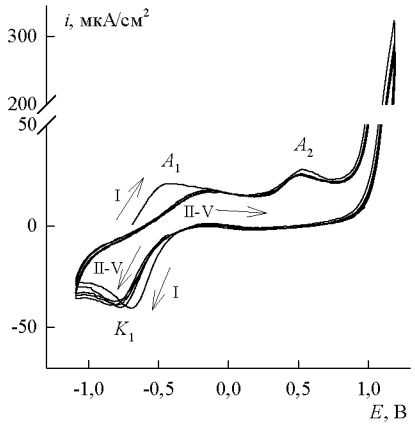


Рис. 2. Многоцикловая вольтамперограмма MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при v = 10 мВ/с. I–V – номер цикла поляризации

Изменение потенциала реверса (рис. 3) в анодной области позволяет разделить процессы. По мере уменьшения потенциала реверса уменьшается амплитуда катодного пика. Катодный пик K_1 почти полностью вырождается при потенциале реверса 0,1 В. По-видимому, второй анодный пик A_2 и катодный пик K_1 корреспондируют между собой и характеризуют процессы образования/восстановления диоксида марганца.

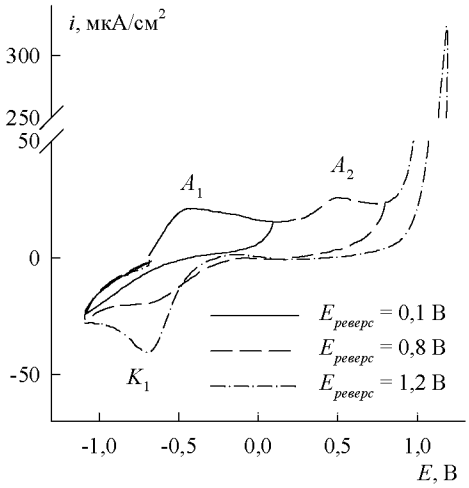


Рис.3. Влияние потенциала реверса на вид цикловольтамперограммы (I цикл) MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при v = 10 мВ/с

Повышение скорости развертки потенциала (v) с 2 до 100 мВ/с при регистрации ЦВА-кривых вызывает увеличение плотности тока образования/восстановления при всех исследованных E (рис. 4). Независимо от v амплитуда анодного пика A_2 выше амплитуды пика A_1. Параметры, характеризующие пики (A_1, A_2, K_1), приведены на рис. 5 и в табл. 2. При анализе зависимостей плотности тока от скорости развертки потенциала в логарифмических координатах (рис. 5,*а*) оказалось, что зависимость линейна. Стоит отметить, что при низких скоростях развертки потенциала (≤10 мВ/с) наклон зависимости оказывается меньше, чем при высоких (>10 мВ/с). Числовые значения коэффициентов наклона зависимостей плотности тока от скорости развертки по-

тенциала для двух анодных пиков находятся в пределах 0,62–0,81. На основании этого можно предположить о диффузионно-адсорбционном контроле протекания реакции. Данные о характере зависимостей потенциала анодных пиков от скорости сканирования и величины пикового тока отражены на рис. 5,*б* и *в* соответственно. Как и на рис. 5,*а* можно выделить два линейных участка в тех же интервалах скоростей развертки потенциала. Влияние скорости развертки потенциала на E_n указывает на то, что стадии окисления, связанные с образованием $Mn(OH)_2$ и MnO_2, не являются строго равновесными. Критериальные параметры, характеризующие катодный пик, отличаются от параметров анодных пиков. Зависимость, показанная на рис. 5,*а*, также характеризуется двумя линейными областями, однако наклон прямых составляет 0,21 и 0,45. Подобные результаты указывают на преобладание диффузионных ограничений в системе.

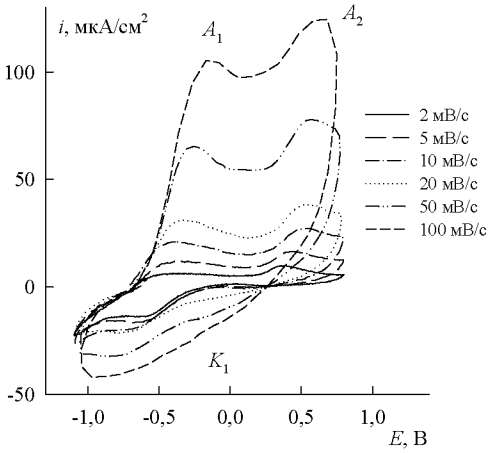
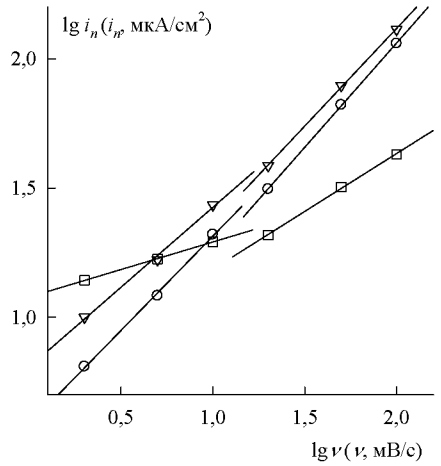
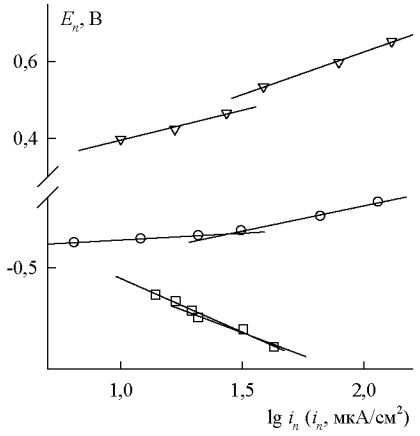


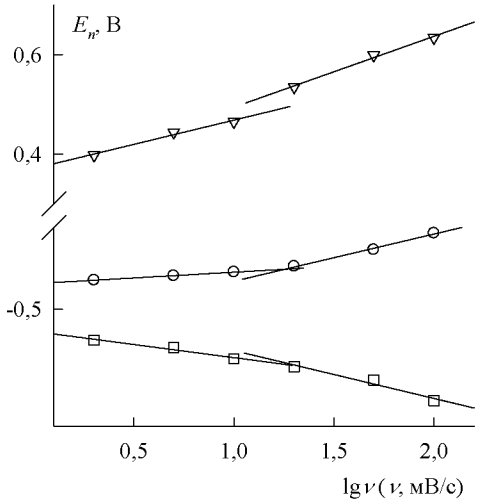
Рис. 4. Цикловольтамперограммы (I цикл) MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при различной скорости развертки потенциала



(а)



(в)



(б)

Рис. 5. Зависимости плотности пиковых токов, потенциалов пиков от скорости сканирования потенциала и потенциалов пиков от величины пиковых токов для процессов образования $Mn(OH)_2$ (○), образования MnO_2 (▽) и восстановления MnO_2 (□)

Таблица 2

Значения критериальных параметров линейной вольтамперометрии для процессов образования $Mn(OH)_2$ и образования/восстановления MnO_2

Электродный процесс	Интервал изменения скорости сканирования потенциала	Параметр		
		$\frac{dlgi_n}{dlgv}$	$\frac{dE_n}{dlgv}$	$\frac{dE_n}{dlgi_n}$
$Mn \rightarrow Mn(OH)_2$	≤ 10 мВ/с	0,70	0,04	0,07
	>10 мВ/с	0,81	0,18	0,23
$Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2$	≤ 10 мВ/с	0,62	0,21	0,12
	>10 мВ/с	0,76	0,24	0,19
$MnO_2 \rightarrow Mn(OH)_2$	≤ 10 мВ/с	0,21	–0,10	–0,48
	>10 мВ/с	0,45	–0,19	–0,41

При потенциалах > 0,8 В регистрируется резкий рост тока. Визуально наблюдается выделение газообразного вещества, по-видимому, кислорода. Помимо кислорода, визуально можно наблюдать малиновую окраску, характерную для перманганат-ионов.

При анализе участка поляризационной кривой, соответствующего реакции выделения кислорода (рис. 6,*а*), оказалось, что тангенс угла наклона практически одинаков при всех значениях концентрации электролита (0,15–0,17 В). Зависимости потенциала и логарифма плотности тока от pH (рис. 6,*б* и *в*) линейны, коэффициенты наклона составляют –0,15 В и 0,82, соответственно. Можно сделать вывод о том, что скорость-лимитирующей стадией при образовании кислорода, по-видимому, является стадия разряда.

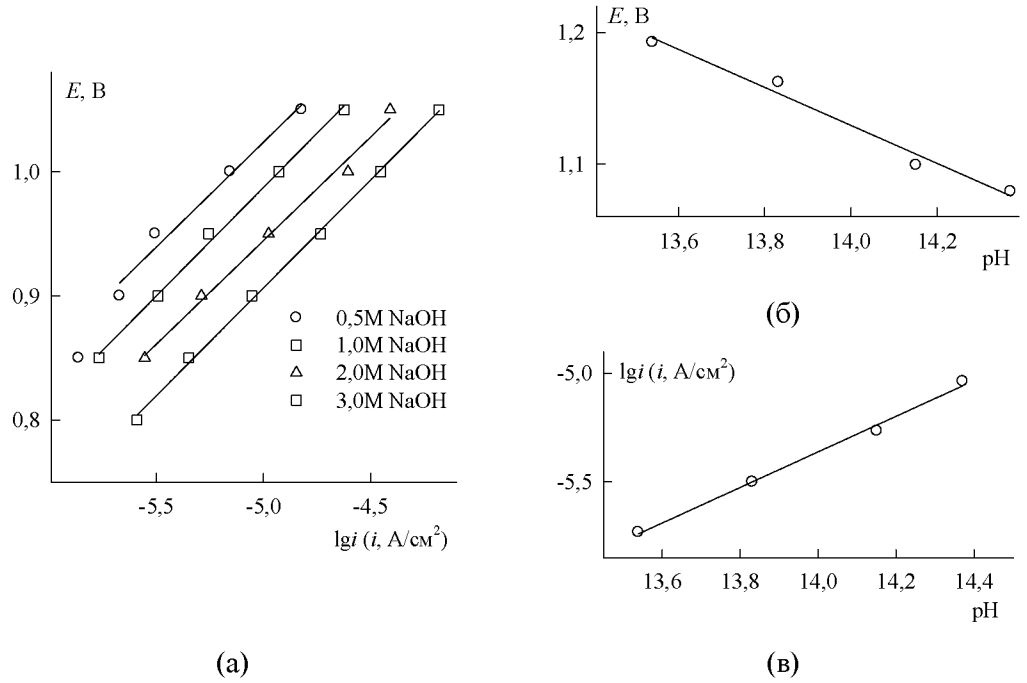
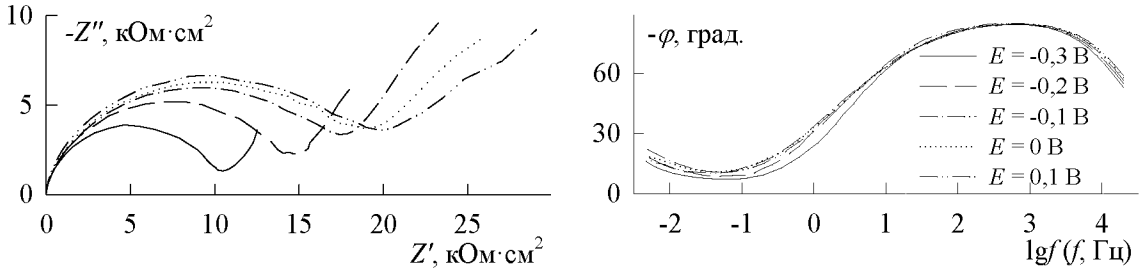


Рис. 6. Зависимости E, lg$i$; E, pH и lg$i$, pH для MnSi-электрода в области выделения кислорода в растворах NaOH

Характерные участки поляризационной кривой MnSi-электрода были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Годографы импеданса MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH имеют однотипный вид (рис. 7–10). В диапазоне потенциалов от $E_{кор}$ до $E \approx 0{,}1$ В спектры имеют две перекрывающиеся емкостные полуокружности в области высоких частот (ВЧ) и низкочастотную (НЧ) наклонную прямую. Данная зависимость говорит о пассивации электрода продуктами окисления компонентов сплава, по-видимому, гидроксидом марганца (II). Вероятно, наклонная НЧ-прямая, появляющаяся в дополнение к двум перекрывающимся полуокружностям, наблюдаемым на графиках импеданса силицида марганца в кислой среде [8], отражает влияние pH среды на процесс окисления силицида.



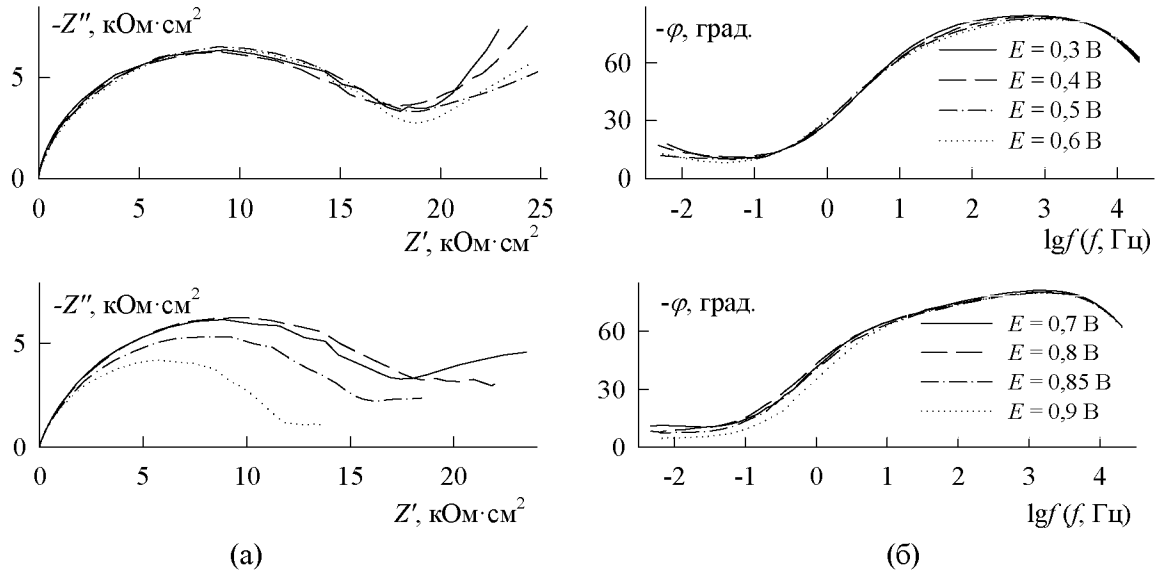


Рис.7. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 0,5 М NaOH

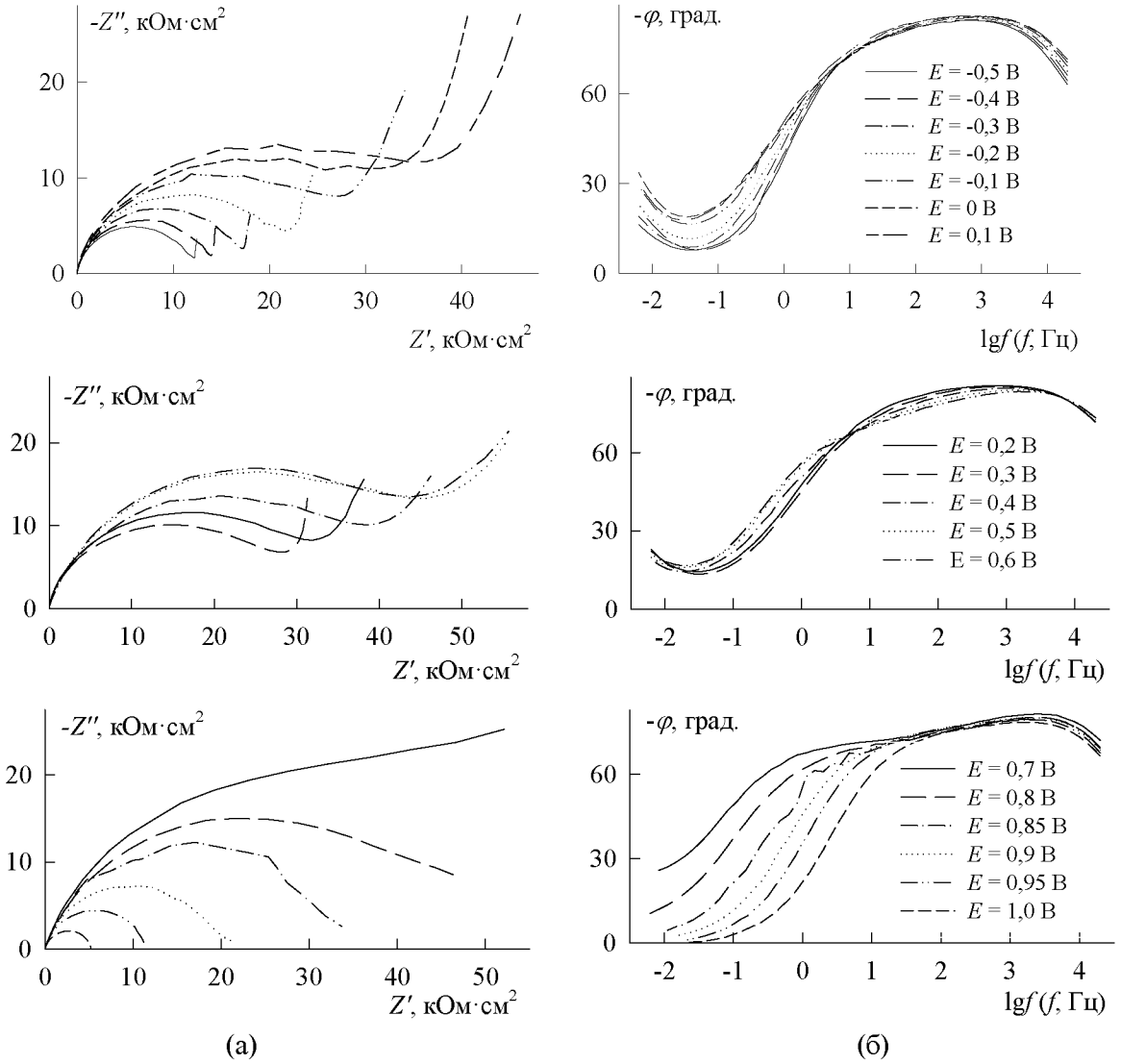


Рис.8. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 1,0 М NaOH

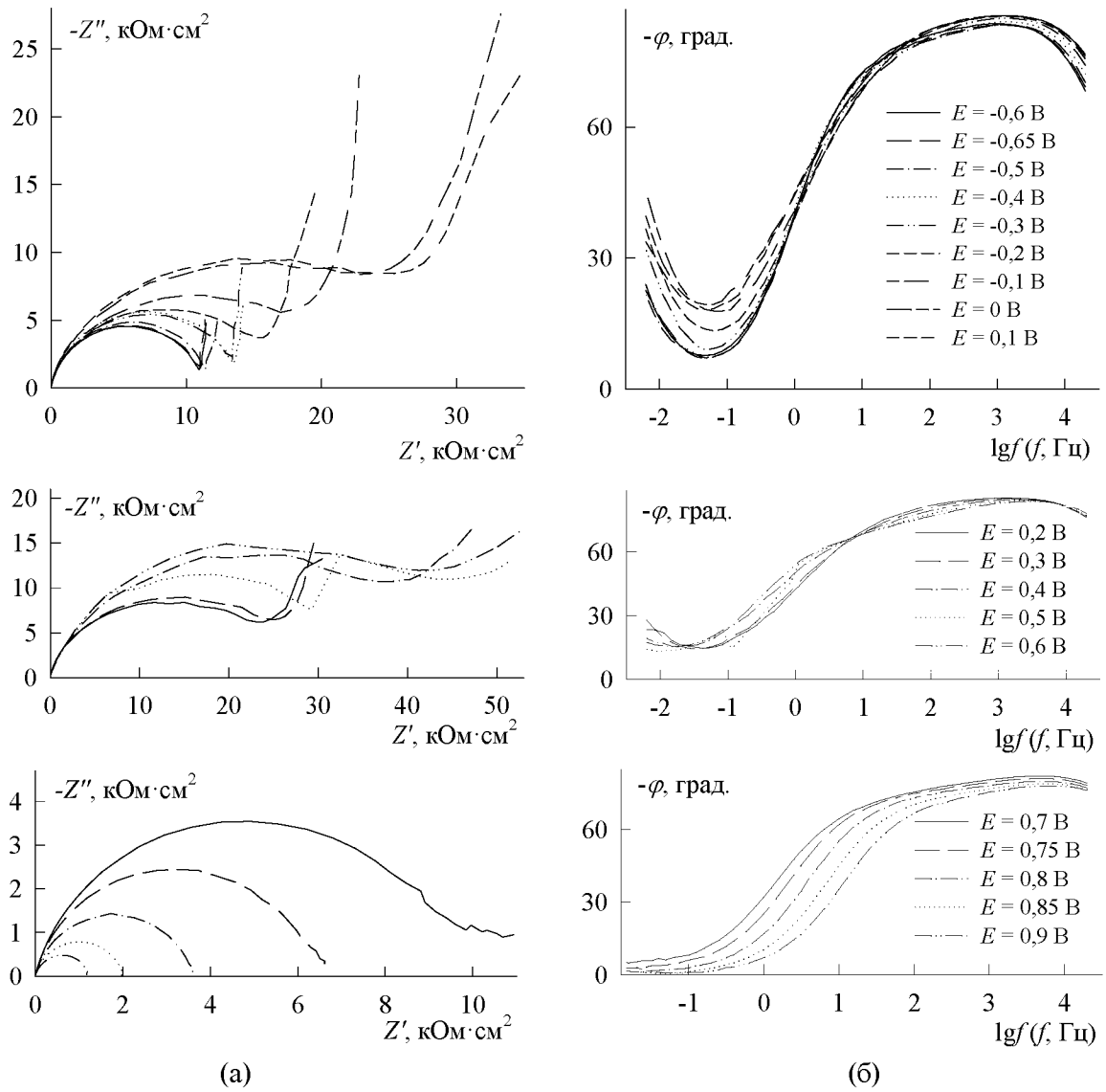
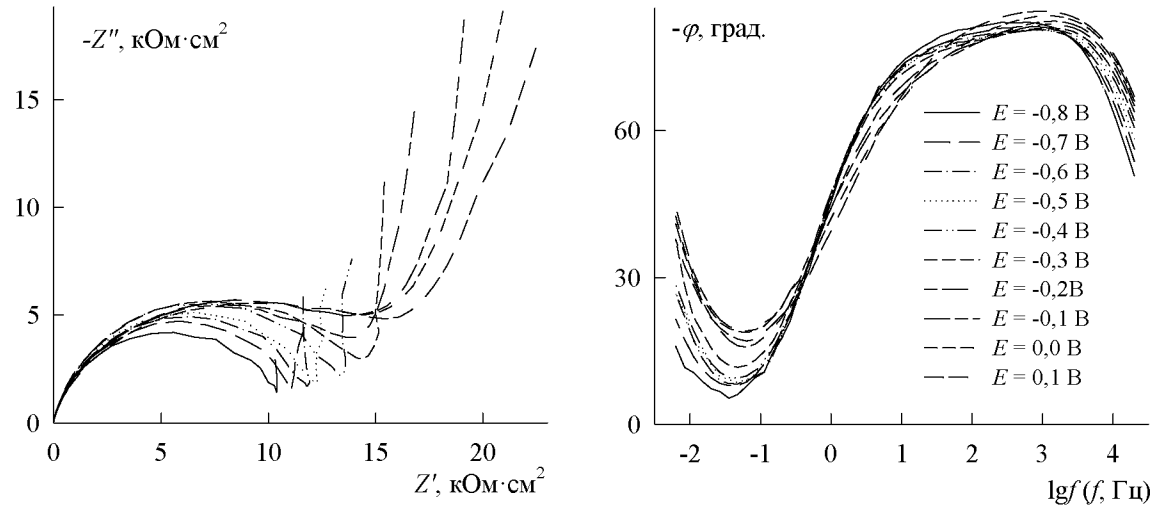


Рис.9. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 2,0 М NaOH



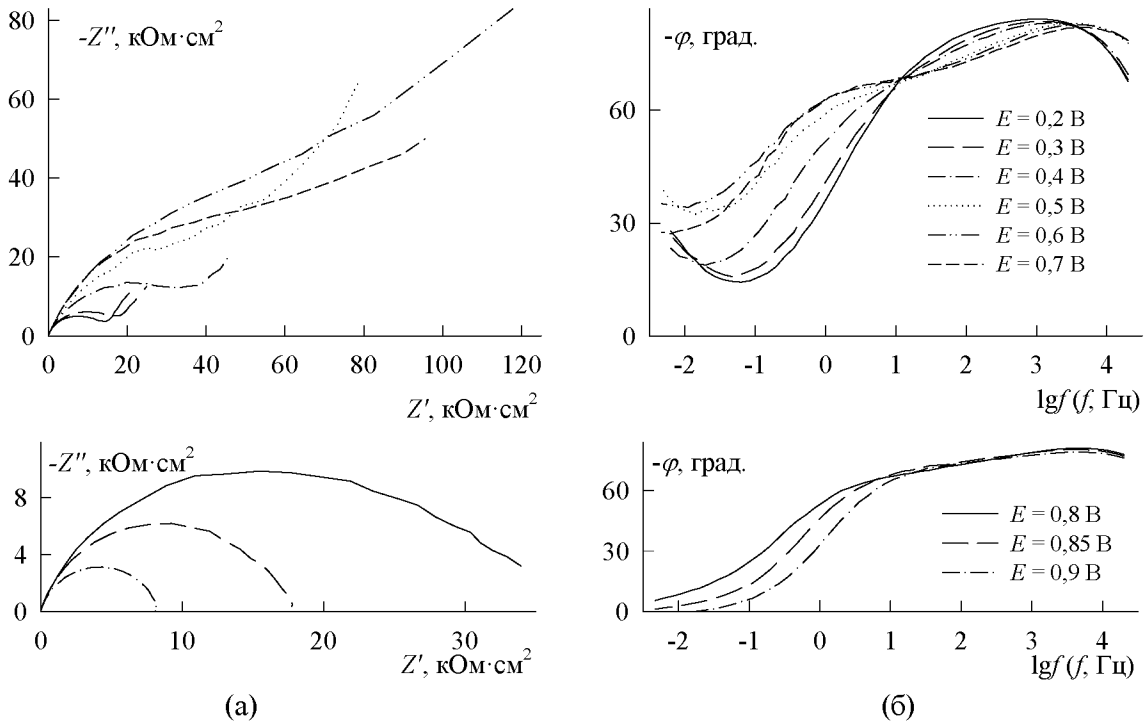


Рис.10. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 3,0 М NaOH

На основе емкости, рассчитанной из НЧ-прямой на спектрах импеданса, определены величины dδ/dE (нм/В) [21] для диапазона потенциалов от $E_{кор}$ до E = – 0,2 В (таблица 3).

Таблица 3

Значения производной *dδ/dE*, нм/В

E, В \ C_{NaOH}, М	0,5	1,0	2,0	3,0
–0,9	–	–	–	9,1
–0,8	–	–	8,4	6,5
–0,7	–	9,9	9,3	5,9
–0,6	–	9,2	6,4	5,4
–0,5	7,5	7,8	4,3	3,9
–0,4	4,3	4,7	2,9	3,0
–0,3	2,3	2,4	1,8	2,4
–0,2	1,5	1,8	1,6	2,2

Исходя из данных о dδ/dE, прирост пленки уменьшается с увеличением потенциала, что, вероятно, связано с повышением барьерных свойств оксидно-гидроксидной пленки. Уменьшение прироста толщины пленки с увеличением pH сопровождается уменьшением модуля импеданса. С ростом концентрации электролита усиливается электрохимическое растворение кремния, ток расходуется на процессы окисления кремния, что приводит к уменьшению прироста пленки.

Для понимания природы пленки на поверхности MnSi-электрода был произведен расчет дифференциальной емкости для всех исследованных концентраций при частоте 10 кГц (рис.11). Значения емкости не превышали 9 мкФ/см^2. Согласно [22], для MnSi обнаруживается зависимость сопротивления, характерная для металлических проводников. Оксиды марганца являются полупроводниками, лишь диоксид марганца может характеризоваться металлической проводимостью, но при низких температурах [23]. На основании этого можно объяснить низкие значения дифференциальной емкости появлением оксидной пленки с полупроводниковыми свойствами.

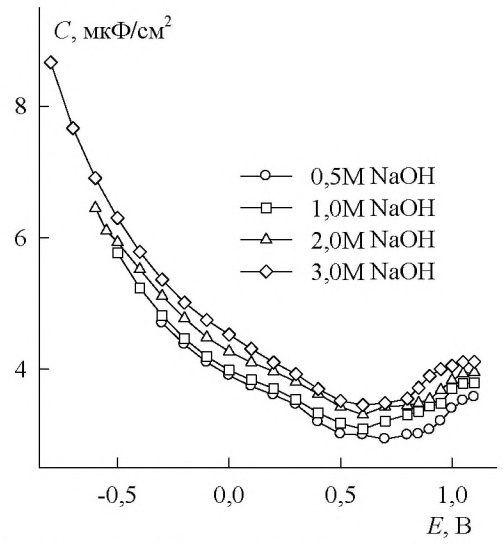


Рис.11. Зависимость дифференциальной емкости MnSi-электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах NaOH

При построении зависимости емкости от потенциала (рис. 11), оказалось, что емкость убывает в интервале потенциалов от $E_{кор}$ до области выделения кислорода, что указывает на наличие пассивных пленок, прирост которых рассчитан выше (табл. 4). Зависимость логарифма емкости от потенциала имеет три линейных участка. На основании полученных результатов можно сказать, что природа пассивации меняется с потенциалом. Вначале образуется гидроксид марганца, после чего при потенциале 0,1 В происходит образование новых продуктов окисления сплава. При потенциалах > 0,8 В рост емкости, вероятно, обусловлен удалением с поверхности электрода пассивирующей пленки в результате окисления вещества пленки до растворимых перманганат-ионов.

В соответствии с [24] пассивная пленка на поверхности многих металлов и сплавов, как в кислых, так и в щелочных средах, имеет двухслойное (состоит из плотного внутреннего слоя и рыхлого, гидратированного внешнего слоя) или многослойное строение. Для описания поведения MnSi-электрода при потенциалах области первичной пассивации в растворе (0,5–3,0) М NaOH может быть использована эквивалентная электрическая схема А (рис. 12), описывающая образование на поверхности электрода барьерной пленки. В схеме: R_s – сопротивление электролита; R_1 – сопротивление оксидной пленки; R_2 – сопротивление переноса заряда; C_1 – емкость, которая моделирует адсорбцию продуктов окисления сплава; CPE_1 – описывает емкость оксидной пленки; CPE_2 – моделирует двойнослойную емкость.

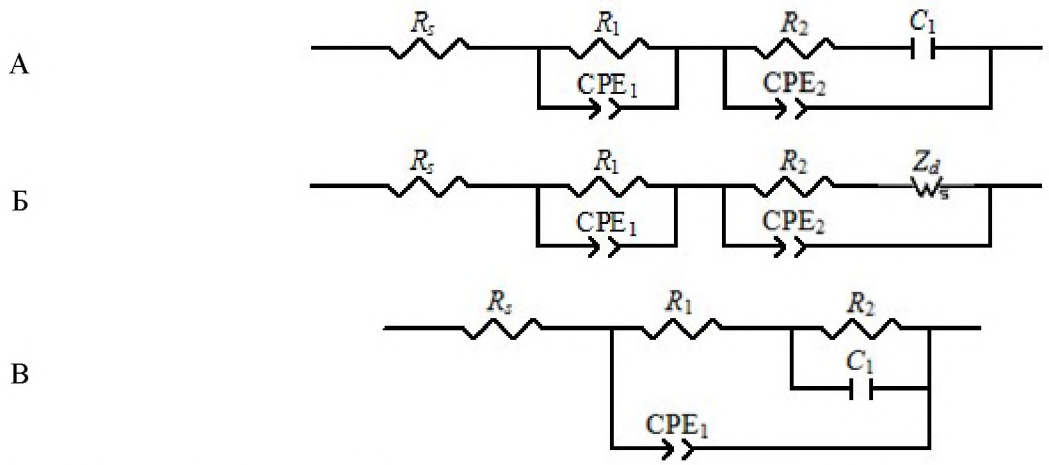


Рис.12. Эквивалентные электрические схемы для MnSi-электрода в (0,5 – 3,0) М NaOH при потенциалах: А – от $E_{кор}$ до 0,1 В; Б – от 0,2 В до 0,7 В; В – от 0,8 В до 1,1 В

При потенциале 0,2 В наблюдается небольшое уменьшение модуля импеданса системы. Полученные результаты указывают на окисление пассивирующей пленки. Наклон НЧ-прямой уменьшается до значения 45°, что указывает на наличие диффузионных ограничений в системе. На поверхности находится пленка $Mn(OH)_2$, следовательно OH^--ионы должны внедриться в пленку и продиффундировать для протекания реакции образования MnO_2. Появление диффузионных ограничений позволяет предложить модель Б (рис. 12). В данной модели: R_s – сопротивление электролита; R_1– сопротивление оксидной пленки; R_2– сопротивление переноса заряда; Z_d – диффузионное сопротивление переноса OH^--ионов; CPE_1 – описывает емкость оксидной пленки; CPE_2 – моделирует двойнослойную емкость. При смещении потенциала в анодную область модуль импеданса увеличивается. На графиках Боде можно зафиксировать увеличение ассиметрии ВЧ-пика. Полученные данные указывают на вторичную пассивацию в системе, по-видимому, обусловленную окислением соединений марганца до MnO_2. Увеличение концентрации щелочного электролита приводит к уменьшению модуля импеданса системы, что указывает на частичную растворимость продуктов окисления.

В области выделения кислорода спектры импеданса состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей. С ростом поляризации модуль импеданса уменьшается. По-видимому, происходит частичное разрушение оксидного слоя, сопровождающееся реакциями перехода MnO_2 в MnO_4^- и образования кислорода, на что указывает размытие одного из пиков на графике Боде. На основании этого для системы можно предположить схему В (рис.12). Модель характеризует адсорбцию на поверхности электрода промежуточного вещества реакции выделения кислорода. Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентные схемы хорошо описывают экспериментальные спектры импеданса MnSi-электрода. Значения χ^2 составляют $\leq 8\cdot10^{-4}$.

Выводы

1) Анодное поведение MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH определяется преимущественно металлическим компонентом сплава – марганцем, который, окисляясь до $Mn(OH)_2$ и MnO_2, вызывает пассивацию электрода; при потенциалах области выделения кислорода происходит образование MnO_4^--ионов. Роль кремния, химически и электрохимически растворяющегося из поверхностного слоя, сводится к потреблению части количества электричества на окисление и возможному включению продуктов его окисления в состав пассивирующих пленок.

2) Пассивирующая пленка $Mn(OH)_2$ на поверхности MnSi в щелочном электролите имеет двухслойное строение – внутренний барьерный и внешний пористый слои; определяющую роль в пассивации силицида играет внутренний слой пленки. Импеданс и однородность пленки $Mn(OH)_2$ имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области; внутренний слой пленки характеризует-

ся более высокой степенью однородности, чем внешний слой.

3) Рост пассивирующей пленки MnO_2 на MnSi протекает с диффузионным контролем по массопереносу внедрившихся OH^--ионов в поверхностную пассивирующую пленку $Mn(OH)_2$ к границе силицид/пленка.

4) Процесс выделения кислорода на MnSi-электроде в щелочном электролите обнаруживает кинетические закономерности, характерные для Mn-электрода. Величины $dE/d\lg i$, $d\lg i/d\mathrm{pH}$, $dE/d\mathrm{pH}$ в (0,5–3,0) М NaOH составляют соответственно (0,15–0,17) В, 0,82 и т -0,15 В.

5) Во всем исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области выделения кислорода) MnSi имеет сравнительно невысокие значения плотности тока растворения ($i \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ А/см^2), что указывает на коррозионную и анодную стойкость силицида.

Библиографический список

1. *Гельд П.В., Сидоренко Ф.А.* Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 582с.
2. *Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б.* Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионностойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов, 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616.
3. *Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O. and Bunshah R.F.* Corrosion properties of thin molybdenum silicide films // Surf. Coat. Technol, 1997. Vol. 96. № 2-3. P. 245-254.
4. *Vijh A.K., Belanger G. and Jacques R.* Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // Int. J. Hydrogen Energy, 1990. Vol. 15. № 11. P. 789-794.
5. *Martinez-Duart J.M., Gomez R., Albella J.M., Climent A. and Montero I.* Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition // Thin Solid Films, 1991. Vol. 203. № 1. P. 61-70.
6. *Borisenko V.E.* Semiconducting silicides. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. P.349.
7. *Шеин А.Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269с.
8. *Русских М.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Анодное поведение моносилицида марганца в растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Химия, 2015. Вып.3 (19). С. 50-59.
9. *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.
10. *Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Импеданс анодных процессов на Mn_5Si_3-электроде в сернокислом фторидсодержащем электролите // Вестник Пермского университета. Химия, 2017. Вып.3 (19). С. 250-259.
11. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. 824с.
12. *Электрохимия* марганца / Под ред. *Р.И. Агладзе.* Т. 1. Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1957.518 с.
13. *Электрохимия* марганца / Под ред. *Р.И. Агладзе.* Т. 7. Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1978. 196 с.
14. *Kozawa A., Kalnoki-Kis T. and Yeager J. F.* Solubilities of Mn(II) and Mn(III) ions in concentrated alkaline solutions// Journal of the

electrochemical society, 1966. Vol. 113. P. 405-409.

15. *Справочник* по электрохимии / Под ред. *Сухотина А.М.* Л.: Химия, 1981. 488с.
16. *Hernandez Ubeda M. et al.* The electrochemical response of manganese hydroxide-oxide films in slightly alkaline solutions // ElectrochimicaActa, 1998. Vol. 44. P. 513-519.
17. *Bernard M.-C., GoffA.H.-L. and Thi B.V.* Electrochromic Reactions in Manganese Oxides // Electrochemical Society, 1993. Vol. 140.P. 3065-3070.
18. *Kozawa A. and Yeager J.F.* The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte // Journal of the electrochemical society, 1965. Vol.112. P. 959-963.
19. *McBbreen J.* The electrochemistry of β-MnO_2 and γ-MnO_2 in alkaline electrolyte // ElectrochimicaActa, 1975. Vol. 20. P. 221-225.
20. *Мямлин В.А., Плесков Ю.В.* Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 338с.
21. *KeddamM., Lizee J.-F., Pallotta C. and Takenouti H.* Electrochemical behavior of passive iron in acid medium// Electrochemical science and technology, 1984. Vol. 131. P. 2016-2024.
22. *Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.* Силициды. М.: Металлургия, 1979. 272с.
23. *Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1978. 168с.
24. *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200с.

References

1. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silisides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moskow, Russia. (In Russ.)
2. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Koloty`rkin, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991) "Metallides 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.)
3. Herranen, M., Delblanc Bauer, A., Carlsson, J.-O. and Bunshah, R.F.(1997),"Corrosion properties of thin molybdenum silicide films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 96, no. 2-3, pp. 245-254.
4. Vijh, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1990), "Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 11, pp. 789-794.
5. Martinez-Duart, J.M., Gomez, R., Albella, J.M., Climent, A. and Montero, I. (1991), "Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition", *Thin Solid Films,* vol. 203, no. 1, pp. 61-70.
6. Borisenko, V.E. (2000), *Semiconducting silicides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
7. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t., Perm', Russia. (In Russ.)
8. Russkikh, M.A., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Anodic behavior of manganese monosilicides in sulfuric acid", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry",* no.3 (19), pp. 50-59. (In Russ.)
9. Okuneva, T.G., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2016), "Anodic processes on the Mn_5Si_3-electrode in acidic solutions",

Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, vol. 18, no. 3, pp. 383-393. (In Russ.)

10. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2017) "Impedance of anodic processes on Mn_5Si_3-electrode in fluoride-containing sulphate electrolyte", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 3 (19), pp. 250-259. (In Russ.)
11. Remi, G. (1972), *Kurs neorganicheskoj khimii* [Course of inorganic chemistry], Mir, Moskow, Russia. (In Russ.)
12. Agladze, R.I. (ed.) (1957), *Elektrokhimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.)
13. Agladze, R.I. (ed.) (1978), *Elektrokhimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.)
14. Kozawa, A., Kalnoki-Kis, T. and Yeager, J. F. (1966), "Solubilities of Mn(II) and Mn(III) ions in concentrated alkaline solutions", *Journal of the electrochemical society*, vol. 113, pp. 405-409.
15. Sukhotin, A. M. (ed.) (1981), *Spravochnik po elektrokhimii* [Reference book on an electrochemistry], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.)
16. Hernandez Ubeda, M. et al. (1998), "The electrochemical response of manganese hydroxide-oxide films in slightly alkaline solutions", *ElectrochimicaActa,* vol. 44, pp. 513-519.
17. Bernard, M., Goff, A. and Vu Thi, B. (1993), "Electrochromic Reactions in Manganese Oxides", *Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 3065-3070.
18. Kozawa, A. and Yeager, J.F. (1965), "The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte", *Journal of the electrochemical society*, vol. 112, pp. 959-963.
19. McBbreen, J. (1975), "The electrochemistry of β-MnO_2 and γ-MnO_2 in alkaline electrolyte", *ElectrochimicaActa*, vol. 20, pp. 221-225.
20. Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V. (1965), *Elektrokhimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of semiconductors], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.)
21. Keddam, M., Lizee, J.-F., Pallotta, C. and Takenouti, H. (1984), "Electrochemical behavior of passive iron in acid medium", *Electrochemical science and technology*, vol.131, pp. 2016-2024.
22. Samsonov, G.V., Dvorina, L.A. and Rud', B.M. (1979), *Silitsidy* [Silicides], Metallurgiya, Moskow, Russia. (In Russ.)
23. Lazarev, V. B., Krasov, V. G. and Shaplygin, I.S. (1978), *Elektroprovodnost' okisnykh system i plenochnykh struktur* [Electrical conductivity of oxydic systems and film structures], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.)
24. Odynets, L.L. and Orlov, V.M. (1990), *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide layers], Nauka, Leningrad, Russia. (In Russ.)

Об авторах

Полковников Игорь Сергеевич,
студент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Шайдуллина Анна Рафитовна,
студент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Пантелеева Виктория Вячеславовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About the authors

Polkovnikov Igor Sergeevich,
student, Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Shaydullina Anna Rafitovna,
student, Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Panteleeva Viktoria Vyacheslavovna,
Candidate of Chemistry Sciences, Assistant Professor
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
ashein@psu.ru

Информация для цитирования

Полковников И.С., Шайдуллина А.Р., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на монокремниде марганца в растворах гидроксида натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341.

Polkovnikov I.S., Shaydullina A.R., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Anodnye prosessy na monosiliside margantsa v rastvorah gidroksida natriya* [Anodic processes on manganese monosilicide in sodium hydroxide solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 325–341 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341

УДК 541.138.2
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-342-348

И.Л. Ракитянская, К.Ю. Мозжегорова, М.В. Ерженков
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДО-ГЕРМАНИДОВ МАРГАНЦА РАЗНОГО СОСТАВА В СРЕДЕ 1М NaOH

Методами снятия поляризационных кривых, циклических вольтамперных кривых, микрорентгеноспектрального анализа и микрофотографии поверхности исследовано анодное поведение силицидо-германидов марганца состава $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ *и* $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$, *а также их индивидуальных компонентов Mn, Si и Ge в среде 1MNaOH. Предпринята попытка установить зависимость коррозионного поведения указанных материалов от соотношения германия и кремния в них.*

Ключевые слова: силицидо-германицы; марганец; кремний; германий; гидроксид натрия; анодное поведение

I.L. Rakitianskaia, K. Yu. Mozzhegorova, M.B. Erzhenkov
Perm State University, Perm, Russia

ANODIC BEHAVIOUR OF DIFFERENT MANGANESE SILICIDO-GERMANIDES IN 1M NaOH

The anodic behaviourin 1M NaOHof the manganese silicido-germanides of the following compositions $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ *and* $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ *and also their components Mn, Si and Ge was investigated by the PC curves, CVA curves, micro X-ray spectroscopy and microphotography.Herewe tried to find the dependence of corrosion behavior of these manganese silicido-germanides on the silicon-germanium ratio in their compositions.*

Keywords: silicido-germanides; manganese; silicon; germanium; sodium hydroxide; anodic behavior

Введение

Изучение коррозионно-электрохимического поведения систем, состоящих из двух и более элементов, сильно отличающихся по свойствам, является сложной и в то же время интересной задачей, так как зачастую свойства исследуемого материала в целом имеют мало схожего со свойствами составляющих его индивидуальных компонентов в аналогичных условиях. Это связано, в первую очередь, с изменением энергии связи между атомами в кристаллической решетке многокомпонентного материала по сравнению с аналогичными параметрами индивидуальных компонентов [1].

Анодное поведение чистых марганца, кремния и германия в щелочной среде на данный момент изучено достаточно хорошо. При анодной поляризации германия в водных растворах, как правило, образуются кислородные соединения германия: твердые оксиды GeO и GeO_2; $Ge(OH)_2 \cdot aq$ (нейтральные, щелочные растворы),а также GeO_2при pH больше 12 [2].

В щелочной среде анодное поведение марганца может быть описано как последовательное превращение одних окисленных форм в другие с увеличением степени окисления металла в образуемых соединениях при увеличении поляризации [3].

В настоящее время имеется достаточное количество работ, посвященных изучению коррозионно-электрохимических свойств силицидов и германидов переходных металлов четвертого периода в широком спектре агрессивных сред. Было показано, что в кислых бесфторидных средах анодная стойкость силицида марганцаMn_5Si_3 по крайней мере на 4 порядка величины плотности тока выше, чем для чистого марганца за счет селективных превращений кремния на поверхности, формирующего защитный оксидный слой. Анодная же стойкость германида марганца Mn_5Ge_3 гораздо ниже, так как оба компонента, составляющие соединение, хорошо переходят в раствор, а суммарное анодное поведение определяется растворением и марганца, и германия из подрешетки образца [4, 5].

Частичная замена в силицидах атомов Si на атомы Ge вызывает, как правило, снижение коррозионной устойчивости материала. В среде 0,5 MH_2SO_4 анодные поляризационные кривые таких соединений показывают сложную зависимость lg*i* от *E*. Так анодная стойкость $Mn_5Ge_{0,3}0Si_{2,70}$ уменьшается приблизительно на 2 порядка величины плотности анодного тока, а $Mn_5Ge_{0,6}0Si_{2,40}$ – на 3 порядка по сравнению с Mn_5Si_3 [6].

Материалы и методы исследования

Изготовление образцов $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$, подготовка электродов к исследованиям, методики электрохимических измерений аналогичны использованным ранее [4, 6]. Поляризационные и циклические вольтамперные кривые снимали с помощью потенциостата-гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с при комнатной температуре в условиях стационарной диффузии. Значения потенциала *E* в работе приведены к стандартной водородной шкале. При приготовлении всех растворов использовалась бидистиллированная вода (R=18,2MΩ), произведенная в аквадистилляторе Milli-QAdvantage A10 (Германия). Рабочий раствор 1M NaOH готовили из сухих порошков марки «хч». Микроскопические измерения

осуществлялись с помощью электронного микроскопа ScanningElectronMicroscopeHITA-CHIS-3400N с приставкой для микрорентгено-спектрального анализа BRUKER.

Результаты и обсуждение

Анодные поляризационные кривые силицидо-германидов с различным соотношением германия и кремния, полученные в среде 1M NaOH представлены на рисунке 1. По величинам плотностей анодного тока коррозионная стойкость силицидо-германидов марганца сопоставима с чистым марганцем, будучи при этом на порядок ниже, чем аналогичная характеристика германия и на порядок выше, чем кремния.

Анодные кривые силицидо-германидов марганца в 1MNaOH сходны по форме, отличаются друг от друга лишь величинами плотностей тока на аналогичных участках. Эти отличия, однако, укладываются во вполне объяснимую закономерность: с увеличением доли германия растет плотность анодного тока, и следовательно, снижается коррозионная стойкость. Тем не менее, столь значительное сходство кривых позволяет при детальном рассмотрении процессов, происходящих на изучаемых материалах, ограничиться обсуждением результатов исследования только одного из них, $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$, допуская, что все реакции, протекающие на поверхности, имеют аналогичную природу и отличаются лишь количественными характеристиками.

Равновесные потенциалы исследованных силицидо-германидов марганца устанавливаются в области от – 1,08 В до – 1,20 В, причем с увеличением доли германия эта величина сдвигается в сторону более отрицательных значений.

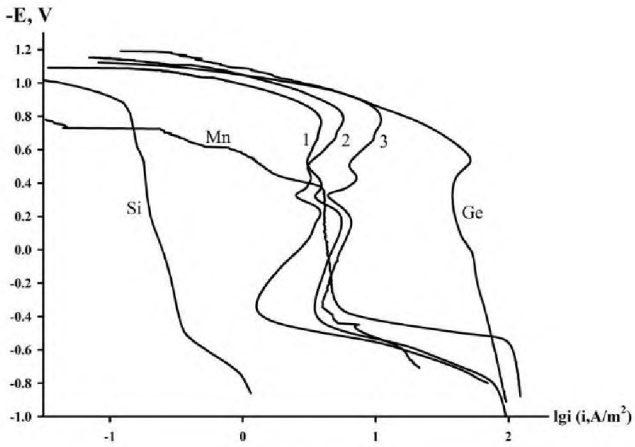


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Si, Mn, Ge, а также силицидо-германидов марганца $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$ (кривая 1), $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ (кривая 2) и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ (кривая 3) в 1MNaOH.

При анодной поляризации до E = –0,80 В фиксируется область активного растворения материала, связанная с окислением элементов, входящих в состав материала,и образованием на поверхности SiO_2, растворяющегося в щелочной среде и переходящего в раствор в виде силикат-ионов SiO_3^{2-}, GeO, плохо растворяющегося в воде [7], и $Mn(OH)_2$, также имеющего незначительную растворимость. В связи с формированием на поверхности исследуемого материала смеси труднорастворимых оксидов и гидроксидов, анодный ток несколько снижается. Однако в случае силицидо-германидов марганца нет оснований говорить о полноценной пассивации образца: уже при потенциале E = –0,45 В наблюдается второй пик тока, связанный, предположительно, с переходом $Mn(OH)_2$в более стабильный MnO_2, а затем третий при E = –0,28 В, возникающий вследствие перехода GeOв GeO_2. Плотность тока при этих процессах оказывается сопоставимой по величине с плотностью тока на образце чи-

стого марганца. После достижения потенциала E = +0,4В ток начинает быстро расти в связи с переходом MnO_2в растворимый MnO_4^{2-}, а затем в MnO_4^-. Об этом же свидетельствует окрашивание приэлектродного слоя раствора сначала в зеленый, в затем в розово-фиолетовый цвет.

Циклические вольтамперные кривые позволяют детальнее рассмотреть процессы, происходящие при анодном окислении силицидо-германида марганца. Рисунок 2, на котором циклирование происходит в пределах первых трех пиков, до E = –0,4 В, показывает значительное (в пять раз) снижение плотности тока на образце при наложении анодной поляризации во второй раз. Кривые обратного хода не имеют пиков, следовательно, процессы перехода $Si \rightarrow SiO_2$, $Ge \rightarrow GeO$ и$Mn \rightarrow Mn(OH)_2$ являются необратимыми. Снижение анодного тока при циклировании свидетельствует о накоплении на поверхности труднорастворимых продуктов, препятствующих окислению новых порций материала. При этом форма кривых прямого хода повторяется из цикла в цикл, что указывает на идентичность процессов анодного окисления силицидо-германидов марганца.

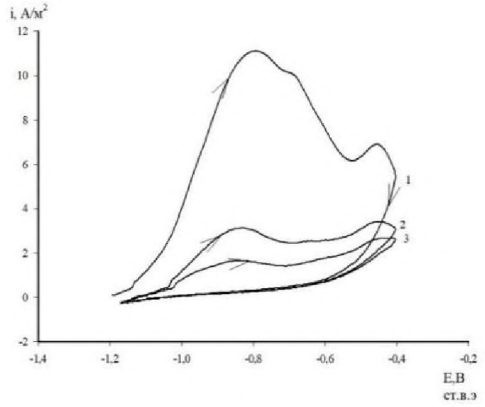


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ в 1MNaOH при поляризации до E = –0,4 В, скорость развертки v= 1 мВ/сек.

Сравнение микрофотографий поверхности образца до и после анодной поляризации до E = –0,4В дает основания утверждать, что растворение поверхности протекает селективно (рис. 3). Данные микрорентгеноспектрального анализа в таблице ниже показывают снижение атомной доли кремния на поверхности на 60 % и германия на 22 % при значительном увеличении доли кислорода в образце. Таким образом, можно заключить, что все элементы, составляющие исследуемый материал, после анодной поляризации находятся в окисленном состоянии, при этом поверхностный слой сильно обедняется кремнием вследствие достаточно хорошей растворимости силиката натрия в воде.

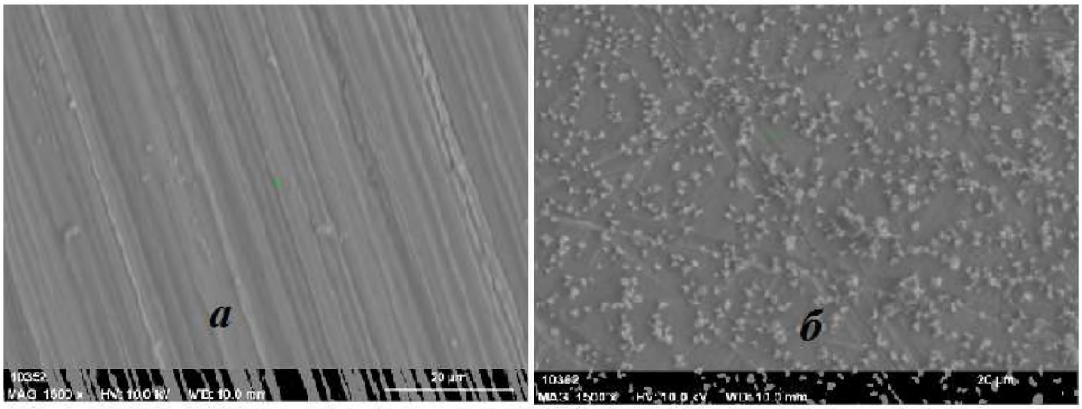


Рис. 3. Микроструктура поверхности $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ до поляризации (а) и после анодной поляризации до E = –0,4 В (б)

Атомное процентное содержание компонентов $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ до поляризации и после анодной поляризации в 1М NaOHдо E = -0.4 В.

Элемент	at. - %, до поляризации	at. - %, после поляризации
Mn	61,34	56,23
Ge	30,51	21,97
Si	3,27	1,18
O	4,88	20,63

Циклические вольтамперные кривые, представленные на рис. 4, сняты в более широком диапазоне потенциалов, захватывающем переход $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$, при потенциалах, соответственно, E = –0,24В и E = +0,18 В. При циклировании токи пиков кривых прямого хода последовательно уменьшаются, соответственно, снижается и скорость процессов окисления. Однако это снижение оказывается не столь резким, как в случае предыдущих пиков, так как к этому времени поверхность уже достаточно хорошо покрыта слоем разнообразных продуктов коррозии, и скорость процесса окисления зависит, помимо прочего, еще и от скорости диффузии компонентов сквозь оксидный слой. Токи обратной развертки потенциала при циклировании увеличиваются, так как все большие порции оксидов становятся доступными для восстановления.

Мы видим, что на кривых обратного хода явно фиксируются два пика восстановления при E = –0,19 В (предположительно, процесс$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$) и E = –0,43 В (предположительно, процесс $MnO_2 \rightarrow Mn(OH)_2$). Согласно общепринятым критериям [8], процессы, отображаемые парами симметричных пиков, являются квазиобратимыми, и их конечная скорость зависит не только от переноса заряда, но и от скорости массопереноса как в поверхностном оксидном слое, так в приповерхностном слое электролита.

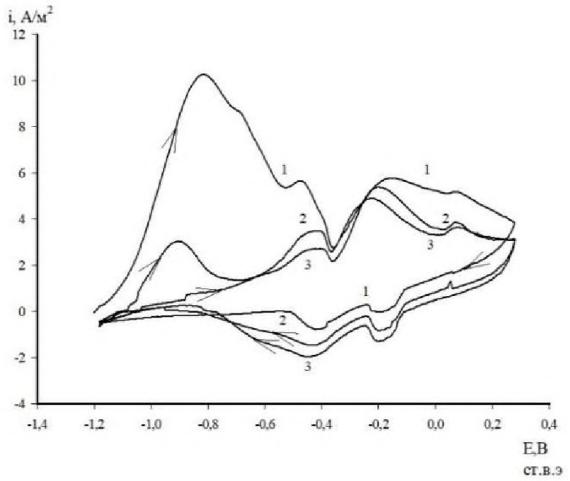


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ в 1MNaOH при поляризации до E = +0,3 В, скорость развертки v= 1 мВ/сек

Заключение

Таким образом, можно утверждать, что с увеличением доли германия в образцах $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ характер процессов, протекающих на поверхности, практически не меняется, в то время как их скорость увеличивается, а, следовательно, уменьшается анодная стойкость материала. Процесс анодного окисления силицидогерманидов марганца является многостадийным включающим селективное окисление компонентов из подрешетки материала. При этом, кремний переходит в раствор в виде силикат-ионов, германий окисляется сперва до малорастворимого GeO, а затем до GeO_2, в щелочной среде также переходящего в раствор в виде германат-ионов, а марганец претерпевает последовательные превращения: $Mn \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$. Смесь мало-

растворимых продуктов, образующихся на поверхности, способна несколько снизить интенсивность анодного растворения силицидо-германидов марганца в диапазоне потенциалов от – 0,80 В до + 0,32 В. Тем не менее, скорость растворения силицидо-германидов марганца остается сопоставимой со скоростью растворения чистого марганца. Таким образом, присутствие кремния и германия в материале не дает серьезного выигрыша в коррозионной стойкости силицидо-германидов марганца по сравнению с чистым марганцем.

Библиографический список

1. *Гельд П.В., Сидоренво Ф.А.* Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1981. 392 с.
2. *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.: илл.
3. *Takeno N.* Atlas of Eh pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. 287с.
4. *Шеин А.Б., Зубова Е.Н.* Электрохимическое поведение Mn_5Si_3 и Mn_5Ge_3 в сернокислом электролите //Электрохимия, 2004.Т. 40, № 2.С. 205–210.
5. *Шеин А.Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269с.
6. *Шеин А.Б.* Коррозионно-электрохимическое поведение Mn_5Si_3, Mn_5Ge_3 и $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ в сернокислом электролите //Ползуновский вестник, 2009.№ 3. С. 247-252.
7. *Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г.* Электрохимия германия и кремния. М.: Госхимиздат, 1963. 180 с.
8. *WangJ.*AnalyticalElectrochemistry.NewYork: Willey-VCH,2001. 223 c.

References

1. Gel'd, P.V., Sidorenko, F.A., (1981), Silicidy perehodnyh metallov chetvyortogo perioda [Silicides of Transient Metals of the Fourth Period]. Metallurgiya, Moscow,Russia.
2. Batenkov,V.A., (2002),Electrohimiya poluprovodnikov [Electrochemistry of Semiconductors],Altay University Publishing House, Barnaul,Russia.
3. Takeno,N.,(2005), AtlasofEh-pHdiagrams. Geological Survey of Japan Open File Report No.419,NationalInstituteofAdvancedIndustrial ScienceandTechnology,Japan.
4. Shein, A.B., Zubova,E.N..(2004), "Electrochemical Behaviour of Mn_5Si_3иMn_5Ge_3 in Sulfuric Acid Electrolyte"*Electrochemistry*, Vol. 40, N 2, pp. 205–210.
5. Shein, A.B., (2009), Elektrohimiya silicidov b germanidov perehodnyh metallov [Electrochemistry of transient metals silicides and germanides], Perm State University, Perm, Russia.
6. Shein, A.B., (2009), "Corrosion-electrochemical behavior of Mn_5Si_3, $Mn_5Ge_3$and$Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ in sulfuric acid electrolyte", *Polzunivskiy Vestnik,* N 3, pp. 247-252.
7. Efimov, E.A., Erusalimchik, I.G., (1963), Elektrohimiyagermaniya I kremniya [Electrochemistry of Germanium and Silicon], Goskhimizdat, Moscow, Russia.
8. Wang, J., (2001), AnalyticalElectrochemistry,Willey-VCH, NewYork, USA.

Об авторах

Ракитянская Ирина Леонидовна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
irisa@yandex.ru

Мозжегорова Кристина Юрьевна,
студент
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Ерженков Максим Владиславович,
студент
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Rakitianskaia Irina Leonidovna
Candidate of Chemistry, Associate Professor
Department of Physical Chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Mozzhegorova Kristina Yuryevna
Student
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Erzhenkov Maksim Vladislavovich
Student
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Ракитянская И.Л., Мозжегорова К.Ю., Ерженков М.В. Анодное поведение силицидо-германидов марганца разного состава в среде 1M NaOH // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 342–348. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-342-348.

Rakitianskaia I.L. Mozzhegorova K.Iu. Erzhenkov M.V. Anodnoe povedenie silitsido-germanidov margantsa raznogo sostava v srede 1M NaOH [Anodic behaviour of different manganese silicido-germanides in 1M NaOH] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 325–341 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341

УДК 620.197.3
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359

Д.А. Пономарёв, М.Д. Плотникова, А.Б. Шеин, А.Е. Рубцов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА НА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

В статье приводятся результаты исследования защитного действия на малоуглеродистой стали Ст.3 в растворе 5 %-ной соляной кислоты синтезированных потенциальных ингибиторов класса тиазолов и тиадиазолов. Методом поляризационных кривых проведена оценка механизма защитного действия исследованных соединений, изучено их влияние на кинетику парциальных электродных реакций.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; соляная кислота; тиазол; тиадиазол; защитное действие

D.A. Ponomarev, M.D. Plotnikova, A.B. Shein, A.E. Rubtsov
Perm State University, Perm, Russia

STUDY OF THE PROTECTIVE ACTION OF THIAZOLE AND THIADIAZOLE DERIVATIVES ON LOW-CARBON STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION

The article presents the results of a study of the protective effect on low-carbon steel in solutions of 5% hydrochloric acid of the synthesized potential inhibitors from a group of thiazoles and thiadiazoles. The mechanism of the protective action of the investigated compounds was evaluated by the method of polarization curves, and their influence on the kinetics of partial electrode reactions was studied.

Keywords: corrosion; inhibitor; hydrochloric acid; thiazole; thiadiazole; protective action

Введение

Согласно статистике в Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла [1]. Суммарно в большинстве стран потери от коррозии составляют 4–6 % национального дохода. Все это указывает на исключительную важность проблемы борьбы с коррозией металлов, а следовательно, и на большую значимость развития научно-технических работ в данной области.

Как известно, ингибиторы являются одним из наиболее широко используемых, эффективных и технологичных средств защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования. Ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Полученные к настоящему времени данные по ингибированию коррозии сталей в соляной кислоте в концентрациях от 1М до 5М при повышенных температурах (основные условия, применяемые при нефтедобыче для очистки труб и оборудования) позволяют сделать некоторые выводы о предпочтительной структуре ингибитора и содержащихся в них функциональных группах.

Ранее [2] нами в качестве потенциальных ингибиторов был синтезирован и исследован ряд аминотиазолов с различным содержанием атомов азота и серы в кольце. Аминопроизводные выбраны в связи с возможностью их дальнейшей модификации и улучшенной растворимостью в кислых водных средах. Целью данной работы является определение защитного действия ряда производных тиазола и тиадиазола, а также исследование механизма ингибирования в растворе соляной кислоты.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проводили в водном растворе 5 %-ной HCl. Растворы готовили из реактивов марки «хч» на дистиллированной воде.

Материал для испытаний на коррозию – малоуглеродистая сталь Ст3 состава, % мас.: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Для гравиметрических испытаний использовали стальные пластинки прямоугольной формы размером 20*25*2 мм, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 0,3 см. Образцы для исследования зачищали наждачной бумагой, обезжиривали спиртом, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали (m). Далее образцы погружали в соответствующие растворы на 24 часа (τ). По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии мягким ластиком, просушивали фильтровальной бумагой и вновь взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Скорость коррозии стали (K) рассчитывали по формуле

$$K_m=\Delta m/(S\cdot\tau)\ .$$

Защитное действие (Z, %) определяли по формулам:

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1]\cdot 100$$

$$\text{или } [(i_1 - i_2)/i_1]\cdot 100,$$

где K_1, K_2 – скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним [г/(м^2•ч)]; i_1, i_2 – плотность коррозионного тока в неингибируемой и ингибируемой среде, соответственно [А/м^2].

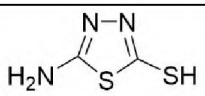
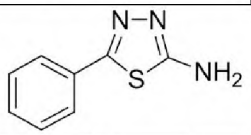
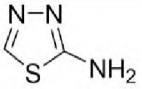
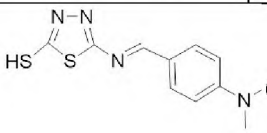
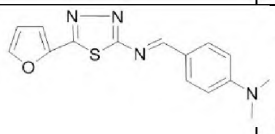
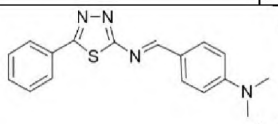
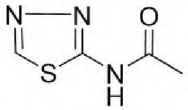
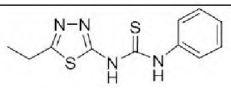
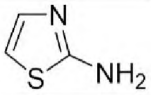
Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, площадь рабочей поверхности S=0,13 см^2. Перед измерениями электрод зачищали на мелкозернистой шлифовальной бумаге, промывали дистиллированной водой, бидистиллятом, обезжиривали и выдерживали в рабочем растворе 0,5–1 ч до установления постоянного значения (ΔE не более 1 мВ за последние 10 мин) потенциала коррозии $E_{кор}$. Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 0,3 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280C (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Оценка коррозионных разрушений поверхности исследуемых образцов была произведена оптическим методом с помощью микроскопа «OLYMPUS BX51M» с системой визуализации изображений.

В качестве потенциальных ингибиторов исследованы соединения, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Соединения, исследованные в качестве ингибиторов коррозии в 5 %-ной HCl

№	Соединение	Название по номенклатуре
1.		5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол
2.		2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол
3.		2-амино-1,3,4-тиадиазол
4.		(E)-5-{[4-(диметиламино) бензилиден]амино}-1,3,4-тиадиазол-2-тиол
5.		(E)-N,N-диметил-4-{[(5-(фуран-2-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин
6.		(E)-N,N-диметил-4-{[(5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино]метил}анилин
7.		1,3,4-тиадиазол-2-иламид уксусной кислоты
8.		3-фенил-1-(5-этил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)тиомочевина
9.		2-аминотиазол

Результаты и их обсуждение

Результаты определения защитного действия исследованных соединений гравиметрическим методом приведены в табл. 2 (нумерация соединений соответствует табл. 1).

Таблица 2

Защитное действие соединений на стали Ст3 в 5% HCl

Соединение	Концентрация, г/л	Защитное действие Z, %
1	0,05	89,54
	0,1	90,80
2	0,05	61,20
	0,1	78,40
3	0,05	40,09
	0,1	46,23
4	0,05	89,55
	0,1	88,37
5	0,05	83,40
	0,1	86,44
6	0,05	78,27
	0,1	82,88
	0,2	87,31
7	0,05	81,91
	0,1	84,09
	0,2	86,53
8	0,05	59,82
	0,1	83,85
9	0,05	52,41
	0,1	70,89
	0,2	77,34

Исходя из структуры данных соединений, можно высказать следующие предположения об ингибирующем действии их функциональных групп:

- Отрицательно заряженные атомы азота в тиазольной, тиадиазольной, аминной, иминной группах обеспечивают адсорбцию на поверхности металла (образуется координационная связь между атомами азота и железа) [3]. Таким же образом может действовать атом кислорода в фуране, карбонильной группе.

- Тиольные группы образуют малорастворимые тиолаты с образующимися в результате коррозии катионами железа.

- Бензольное кольцо оказывает экранирующее действие, способствуя образованию защитной пленки.

- Аминогруппы (особенно в случае тризамещенных аминов) повышают pH среды.

Можно выделить два ряда ингибиторов, отличающихся лишь одной функциональной группой. Первую группу составляют соединения 1–3. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что наибольшим защитным действием обладает соединение 1, содержащее тиольную группу, причем при уменьшении концентрации ингибитора защитное действие меняется незначительно. Замена тиольной группы на бензольное кольцо снижает защитное действие, как в случае соединения 2, при этом защитное действие заметно уменьшается при уменьшении концентрации. Наименьшим защитным действием в этом ряду обладает соединение 3, не имеющее ни объемного бензольного кольца, ни тиольной группы, способной прочно связать ион железа в нерастворимую солевую пленку.

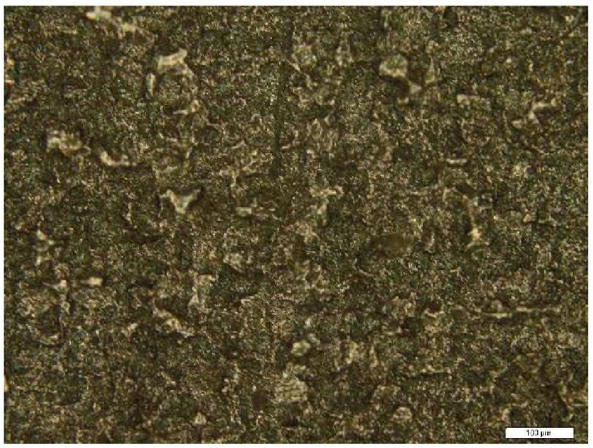
В ряду соединений 4–6 лучший защитный эффект проявляет соединение 4. При замещении тиольной группы на фуран (соединение 2) и бензольное кольцо (соединение 3) защитное действие падает. Защитное действие фурансодержащего ингибитора 2 несколько больше,

чем защитное действие соединения 6, в котором фуран замещен на бензол. Возможно, замена бензольного кольца на фуран позволяет увеличить защитное действие (в фуране есть электроотрицательный атом кислорода, который обеспечивает лучшую адсорбцию). Нужно отметить, что в этом ряду при замещении одной функциональной группы на другую защитное действие уменьшается незначительно. Вероятно, основной вклад в защитное действие вносят тиадиазольное кольцо, иминная группа, 4-(диметиламино)фенил.

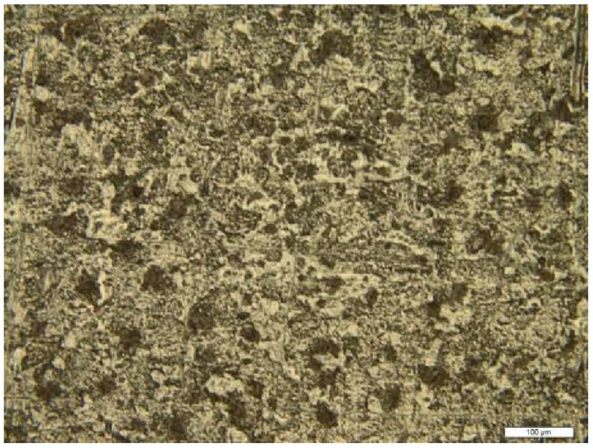
Важно заметить, что для соединения 4 максимальное защитное действие наблюдается при концентрации 0,05 г/л, при повышении концентрации ингибитора оно уменьшается. Возможно, это обусловлено конкуренцией тиольных групп за катионы железа, возрастающей при увеличении концентрации.

Из результатов, приведенных в табл. 2, заметно, что соединение 7, имеющее в структуре молекулы карбонильную группу, проявляет большее защитное действие, чем соединение 8, несмотря на то, что объем молекулы соединения 8 больше. Причем при концентрации соединения 7 0,05 г/л достигается такое же защитное действие, как для соединения 8 при концентрации 0,1 г/л. Это может быть обусловлено, во-первых, электроотрицательностью атома кислорода в карбонильной группе, во-вторых, стерическим фактором. Таким образом, заметим, что большой размер молекулы не всегда полезен [4].

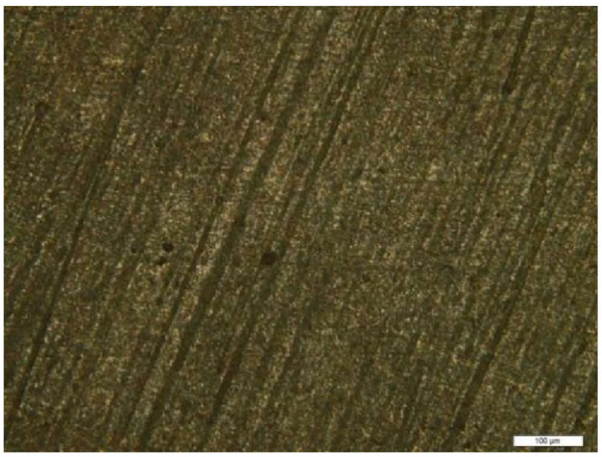
С помощью микроскопа OLYMPUS XC50 получены снимки поверхности образцов стали 3, полученные после их выдержки в неингибированном и ингибированном растворах соляной кислоты и их очищения от продуктов коррозии. В качестве примера на рис.1 приведены результаты для соединений 3 и 6.



А



Б



В

Рис.1. Структура поверхности стали 3 после выдержки 24 ч в 5 %-ном растворе HCl:

А – без ингибитора; Б – + 0,1 г/л соединения 3; В – + 0,1 г/л соединения 6. Увеличение x50

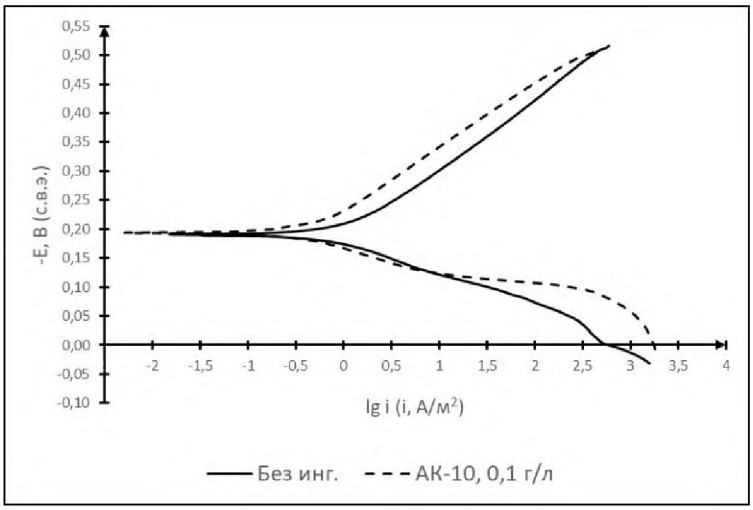
Видно, что поверхность образца, подвергшегося коррозии в растворе без ингибитора (рис.1, А), сильно растравлена. Поверхность образца, корродировавшего в присутствии относительно слабого в качестве ингибитора соединения 3, растравлена меньше, можно различить остаточные следы шлифовки (рис.1, Б). На поверхности образца, корродировавшего в присутствии соединения 6, четко видны следы шлифовки, растрав поверхности существенно меньше, нежели в случае соединения 3 (рис.1, В).

Результаты исследования кинетики парциальных электродных процессов на стали 3 в не ингибированном и ингибированном растворах соляной кислоты методом поляризационных кривых приведены в табл. 3. Данный метод позволяет отнести исследуемые ингибиторы к катодному, анодному или смешанному типу. Также по поляризационным кривым можно определить Тафелевы наклоны катодной (b_k) и анодной (b_a) ветвей, потенциал коррозии ($E_{кор}$), плотность тока коррозии ($i_{кор}$). Путем сравнения плотности тока коррозии в растворе с ингибитором и без ингибитора можно рассчитать защитное действие (Z). В табл. 3 приведены данные по соединениям, проявившим лучшую эффективность при гравиметрических испытаниях.

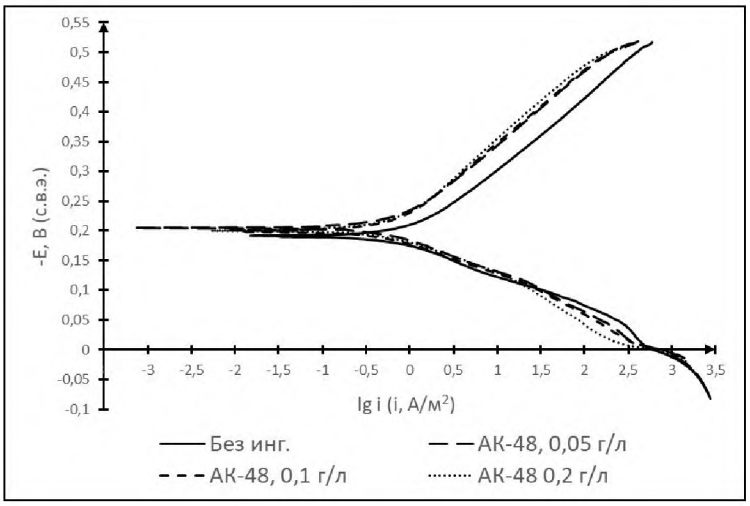
Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики стали Ст3 в 5 %-ном растворе HCl

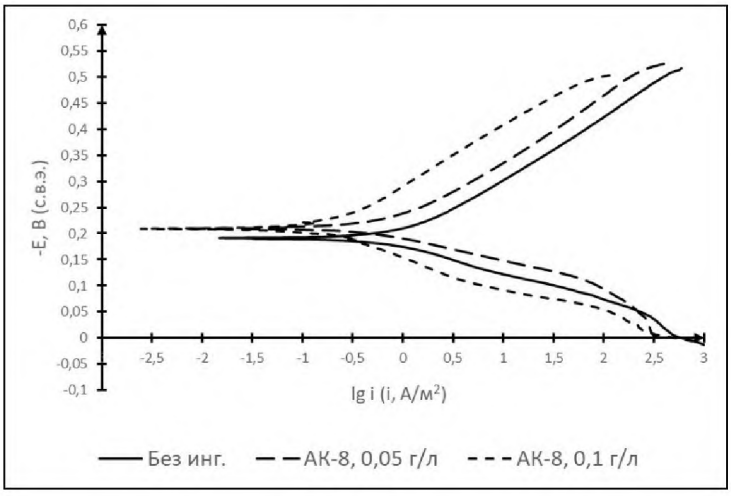
Ингибитор	С, г/л	b_k, мВ	b_a, мВ	$E_{кор}$, В	$i_{кор}*10^5$, А/см^2	Z, %
Нет	-	112	57	-0,182	8,43	-
1	0,1	109	52	-0,187	4,08	51,62
2	0,05	106	50	-0,190	4,67	44,65
2	0,1	91	46	-0,201	4,73	43,89
4	0,05	86	30	-0,191	3,17	62,36
4	0,2	95	25	-0,187	4,36	48,22
5	0,05	114	54	-0,198	5,66	32,91
5	0,1	118	49	-0,192	5,23	38,01
5	0,2	114	49	-0,195	5,12	39,25
6	0,1	118	41	-0,184	6,20	26,38
6	0,2	119	44	-0,187	5,28	37,41
8	0,05	106	43	-0,202	5,72	32,12
8	0,1	118	69	-0,205	1,88	77,70



А



Б



В

Рис. 2. Поляризационные кривые для стали 3, полученные в растворе 5 %-ной HCl в присутствии ингибиторов 1 (А), 5 (Б), 8 (В)

На рис. 2 приведены типичные поляризационные кривые, полученные в присутствии в растворе соляной кислоты соединений 1 (рис. 2, А), 5 (рис. 2, Б) и 8 (рис. 2,В). Можно увидеть, что основное влияние данные ингибиторы оказывают на кинетику катодного процесса выделения водорода.

Ранее некоторые производные тиазола и тиадиазола уже являлись предметом исследований. Так, в работе [5] методами весовых испытаний, поляризационных и импедансных исследований изучены защитное действие и адсорбция 2–меркаптотиазолина на малоуглеродистой стали в растворах соляной кислоты. В работе определены также значения энергии активации, энергии и теплоты адсорбции, потенциала нулевого заряда и ряд других параметров. Показано, что 2–меркаптотиазолин является эффективным ингибитором коррозии стали в 0,5 М HCl.

В работе [6] приводятся результаты исследования ингибирующих свойств 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола на малоуглеродистой стали в 0,5 М HCl. Установлено, что защитное действие данного соединения при концентрации 10^{-2} М, оцененное гравиметрическим методом после 120 ч испытаний, превышает 99 %, при этом сам ингибитор демонстрирует хорошую термостабильность.

В работе [7] приведены результаты исследования 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола в качестве ингибитора коррозии малоуглеродистой стали в 0,5 М H_2SO_4 и 1 М HCl. Показано, что защитное действие соединения в 0,5 М H_2SO_4 выше, чем в 1 М HCl, и оно возрастает с увеличением его концентрации в растворе. Адсорбция соединения в обеих кислотах описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. Показано, что в случае сульфат-ионов система Fe+анион+ингибитор имеет более отрицательную энергию взаимодействия в сравнении с адсорбцией с участием хлорид-ионов.

В работе [8] исследовано защитное действие бис-производных тиадиазола на малоуглеродистой стали в 1 М HCl. Показано, что при концентрации 0,04 г/л все соединения обладают защитным действием, превышающим 90 %, а их адсорбция описывается изотермой Ленгмюра. Методом поляризационных кривых установлено, что исследованные соединения относятся к смешанному типу ингибиторов (тормозят оба парциальных электродных процесса). В малых концентрациях они адсорбируются физически, а при высоких концентрациях имеет место хемосорбция соединений.

В работах [9, 10] исследовано защитное действие 2,5-бис(4-пиридил)-1,3,4-тиадизола на малоуглеродистой стали в 1 М HCl, 0,5 М H_2SO_4, 1 М $HClO_4$. Показано, что наилучшую эффективность данное соединение проявляет в 1 М HCl, а в 1 М $HClO_4$ при низких концентрациях данного соединения происходит стимулирование коррозионного процесса. Во всех кислотах адсорбция соединения описывается изотермой Ленгмюра.

В работе [11] в качестве потенциальных ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в 1 М HCl исследован ряд новых 2,5-замещенных 1,3,4–тиадиазолов. Показано, что большинство из них является хорошими ингибиторами коррозии, однако при малых концентрациях 2,5-бис (4-нитрофенил)-1,3,4- тиадиазол и 2,5-бис (4-хлорфенил)-1,3,4- тиадиазол проявляют стимулирующий эффект.

Детальный обзор результатов исследования производных тиомочевины и тиадиазола в качестве ингибиторов коррозии сталей в различных средах представлен в работе [3].

Таким образом, производные тиазола и тиадиазола являются перспективными ингибиторами коррозии в растворах соляной кислоты.

Заключение

Проведено исследование защитного действия ряда производных тиазола и тиадиазола против коррозии малоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты. Установлено, что повышению защитного действия способствует внедрение в молекулу ингибитора групп, несущих электроотрицательный заряд тиольной группы. Показано, что при увеличении размера молекулы защитное действие не всегда увеличивается.

Методом поляризационных кривых установлено, что большинство исследованных ингибиторов относится к катодному типу.

Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на то, что поиск потенциальных ингибиторов коррозии для кислых сред в ряду соединений тиадиазола и их последующий целенаправленный синтез является вполне обоснованным для разработки новых эффективных ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-43-590419).

Библиографический список

1. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
2. *Мокрушин М.А., Шеин А.Б., Рубцов А.Е.* Поиск потенциальных ингибиторов коррозии в ряду серосодержащих органических соединений // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Вып. 3(27). С. 271-278.
3. *Loto R.T., Loto C.A., Popoola A.P.I.* Corrosion inhibition of thiourea and thiadiazole derivatives: A Review // J. Mater.Environ. Sci. 2022. № 3(5). P. 885-894.
4. *Харина Г.В., Шихалев И.А.* Серосодержащие ингибиторы коррозии хромированного чугуна. – М.: Изд-во Грамота. 2016.
5. *Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M.* Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptotiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media // Electrochimica Acta. 2008. V.53. P.5941-5952.
6. *Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M.* Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V.312. P.7-17.
7. *Tang Y., Yang X., Yang W., Chen Y., Wan R.* Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole //Corrosion Science. 2010. V.52. P.242-249.
8. *Singh A.K., Quraishi M.A.* The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid // Corrosion Science // 2010. V.52. P.1373-1385.
9. *Lebrini M., Bentiss F., Vezin H., Lagrenee M.* The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure – activity correlation // Corrosion Science. 2006. V.48. P.1279-1291.
10. *Bentiss F., Mernari B., Traisnel M., Vezin H., Lagrenee M.* On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives in acidic media: AC impedance and DFT studies // Corrosion Science. 2011. V.53. P.487-495.

11. *Bentiss F., Lebrini V., Lagrenee M., Traisnel M., Elfarouk A., Vezin H.* The influence of some new 2,5 dusubstituted 1,3,4 – thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M YCl solution: AC impedance study and theoretical approach // Electrochim. Acta. 2007. V.52. P.6865-6872.

References

1. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Corrosion and protection of metals. Moscow: FIZMATLIT, 2002. (In Russ).
2. *Mokrushin M.A., Shein A.B., Rubtsov A.E.* Poisk potensialnykh ingibitorov korrozii v ryadu serusoderzhaschikh organicheskikh soedinenii [The search of potential corrosion inhibitors in a series of sulfur-containing organic substances] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. № 3(27). P. 271-278 (In Russ.)
3. *Loto R.T., Loto C.A., Popoola A.P.I.* Corrosion inhibition of thiourea and thiadiazole derivatives: A Review // J. Mater.Environ. Sci. 2022. № 3(5). P. 885-894.
4. *Харина Г.В., Шихалев И.А.* Серосодержащие ингибиторы коррозии хромированного чугуна. – М.: Изд-во Грамота. 2016.
5. *Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M.* Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptotiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media // Electrochimica Acta. 2008. V.53. P.5941-5952.
6. *Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M.* Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V.312. P.7-17.
7. *Tang Y., Yang X., Yang W., Chen Y., Wan R.* Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole //Corrosion Science. 2010. V.52. P.242-249.
8. *Singh A.K., Quraishi M.A.* The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid // Corrosion Science // 2010. V.52. P.1373-1385.
9. *Lebrini M., Bentiss F., Vezin H., Lagrenee M.* The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure – activity correlation // Corrosion Science. 2006. V.48. P.1279-1291.
10. *Bentiss F., Mernari B., Traisnel M., Vezin H., Lagrenee M.* On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives in acidic media: AC impedance and DFT studies // Corrosion Science. 2011. V.53. P.487-495.
11. *Bentiss F., Lebrini V., Lagrenee M., Traisnel M., Elfarouk A., Vezin H.* The influence of some new 2,5 dusubstituted 1,3,4 – thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M YCl solution: AC impedance study and theoretical approach // Electrochim. Acta. 2007. V.52. P.6865-6872.

Об авторах

Пономарёв Даниил Андреевич,
студент, кафедра физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Плотникова Мария Дмитриевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

Рубцов Александр Евгеньевич,
кандидат химических наук, зав. лабораторией асимметрического синтеза
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Ponomarev Daniil Andreevich,
graduate student, Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Plotnikova Maria Dmitrievna,
Candidate of Chemistry Sciences, Assistant Professor
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
ashein@psu.ru

Rubtsov Alexander Evgenievich, Candidate of Chemistry Sciences, Assistant Professor
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Пономарёв Д.А., Плотникова М.Д., Шеин А.Б., Рубцов А.Е. Исследование защитного действия производных тиазола и тиадиазола на малоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 349–359. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359.

Ponomarev D.A., Plotnikova M.D., Shein A.B., Rubtsov A.E. Issledovanie zaschitnogo deistvija proizvodnykh tiazola i tiadiazola na malouglerodistoi stali v rastvore solyanoi kislotu [Study of the protective action of thiazole and thiadiazole derivatives on low-carbon steel in hydrochloric acid solution] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 349–359 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359

УДК 544.77
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368

М.Г. Щербань[1], М.Х. Сосна[2], О.Ш. Гоголишвили[1], Б.М. Аникушин[2], Е.В. Корнилицина[1]
[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия

ДИНАМИЧЕСКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИИ

В статье приводятся результаты исследования агрегативной устойчивости высококонцентрированных дисперсных систем, стабилизированных ПАВ в зависимости от времени, разбавления и присутствия электролита-коагулятора.

Ключевые слова: высококонцентрированная дисперсия; агрегативная устойчивость, концентрация дисперсной фазы; флокуляция.

M.G. Shcherban[1], M.H. Sosna[2], O.Sh. Gogolishvili[1], B.M. Anikushin[2],E.V. Kornilicina[1]
[1]Perm State University, Perm, Russia
[2], Gubkin Russian state university of oil and gas, Moscow, Russia

DYNAMIC AGGREGATIVE STABILITY OF HIGHLY CONCENTRATED DISPERSION

The article presents the results of the investigation of the aggregative stability of highly concentrated disperse systems stabilized by surfactants, depending on the time, dilution and presence of the electrolyte-coagulant

Keywords: highly concentrated dispersion; aggregative stability, concentration of dispersed phase; flocculation

Введение

Развитие современной химической технологии предполагает широкое применение высококонцентрированных дисперсных систем, особенно в тех областях, которые связаны с применением гетерогенных химико-технологических процессов. Их скорость определяется величиной активной межфазной поверхности, а, следовательно, степенью дисперсности и концентрацией дисперсной фазы. От этих же факторов зависят прочность и долговечность материалов, образующихся в результате процессов спекания исходных дисперсий [1]. Широкое и разнообразное применение высококонцентрированных систем, содержащих твердую фазу, обусловливает необходимость всестороннего изучения их свойств, особое место среди которых занимают кинетическая и агрегативная устойчивость.

Методы исследования

Измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц концентрированной и разбавленной дисперсий ПТФЭ производили на приборе Delso Nano C Particle Analyzer фирмы Beckman Coulter.

Кинетику коагуляции изучали фотометрически на спектрофотометре КФК–3КМ при длине волны 440 нм. Мутность системы рассчитывали по уравнению

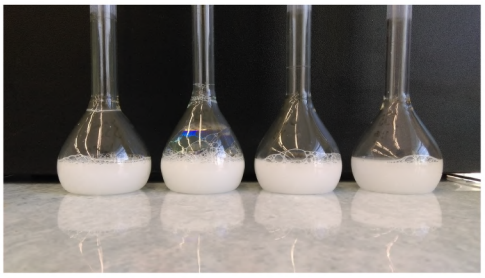
$$\tau = \frac{2{,}303 \cdot D}{l},$$

где τ – мутность, D – оптическая плотность системы, l – толщина кюветы.

Результаты и обсуждение

Нами было изучено влияние времени жизни, разбавления и присутствие электролита-коагулятора на стабильность высококонцентрированных дисперсий ПТФЭ, предварительно стабилизированных неионным ПАВом. Исходные образцы высококонцентрированной дисперсии ПТФЭ с содержанием дисперсной фазы 60 % мас. разбавляли водой в объемных соотношениях концентрированный образец:вода 3:2, 1:1, 1:3 и 1:9 и выдерживали в течение 15 сут. На рис. 1 приведены фотографии образцов в начальный и конечный моменты проведения эксперимента.

а



б

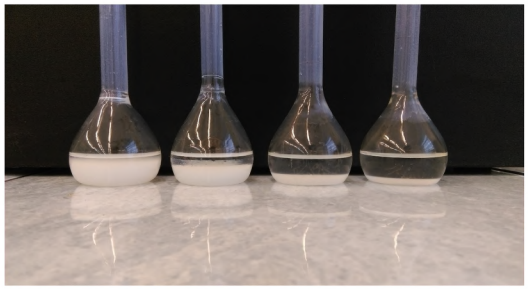


Рис. 1. Внешний вид образцов стабилизированной дисперсии ПТФЭ, разбавленной в соотношениях (слева направо): 1:0,5, 1:1, 1:3, 1:9 при времени жизни а –1ч, б – 15 сут.

Из него следует, что разбавление дисперсии вызывает ее дестабилизацию и приводит к расслаиванию, которое в случае разбавления в соотношениях 1:3 и 1:9 визуально фиксировалось уже через сут., через 7 сут. становилось заметным в случае разбавления 1:1, и через 15 суток в системе, разбавленной в соотношении 3:2. Исходная концентрированная система сохраняла свою седиментационную устойчивость в течение полугода и более.

Следует упомянуть, что критерием коллоидной дисперсности является способность частиц совершать в соответствующей дисперсионной среде броуновское движение. Однако в случае концентрированных дисперсных систем участие дисперсных частиц в броуновском движении перестает быть решающим фактором. Кинетическая устойчивость, т.е. отсутствие седиментации частиц дисперсной фазы, обеспечивается за счет фиксированного положения частиц в пространственной структурной сетке, либо в результате возникновения коагуляционных контактов между ними. Частицы располагаются на расстояниях ближнего либо дальнего порогов коагуляции, что соответствует расстояниям порядка 10^{-9}–10^{-7} м. Если в структурообразовании принимает участие ПАВ, то в случае гидрофобной дисперсной фазы неполярная группа молекулы ПАВ адсорбируется гидрофобной поверхностью твердой фазы, а полярная часть обращена в водную. Адсорбируясь, ПАВ раздвигают частицы дисперсной фазы по крайней мере на расстояние двух мономолекулярных слоев, одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки макромозаичной поверхности частиц. Сила и энергия связи коагуляционных контактов при этом значительно падают, в результате система сохраняет свою кинетическую и агрегативную устойчивость [2].

В случае увеличения доли дисперсионной среды при разбавлении следует ожидать увеличения дисперсности системы, что может быть вызвано диффузией молекул растворителя в объем флокул, существующих в концентрированных системах, в которых частицы дисперсной фазы расположены относительно друг друга в положении дальнего коагуляционного контакта и разделены перекрывающимися адсорбционными слоями стабилизатора. Это становится возможным, так как внешняя часть адсорбционного слоя на индивидуальных частицах образована полярными группами молекул ПАВ, закрепленных неполярной частью на низкоэнергетической поверхности твердой фазы.

Данное предположение подтверждается результатами, приведенными на рис. 2:

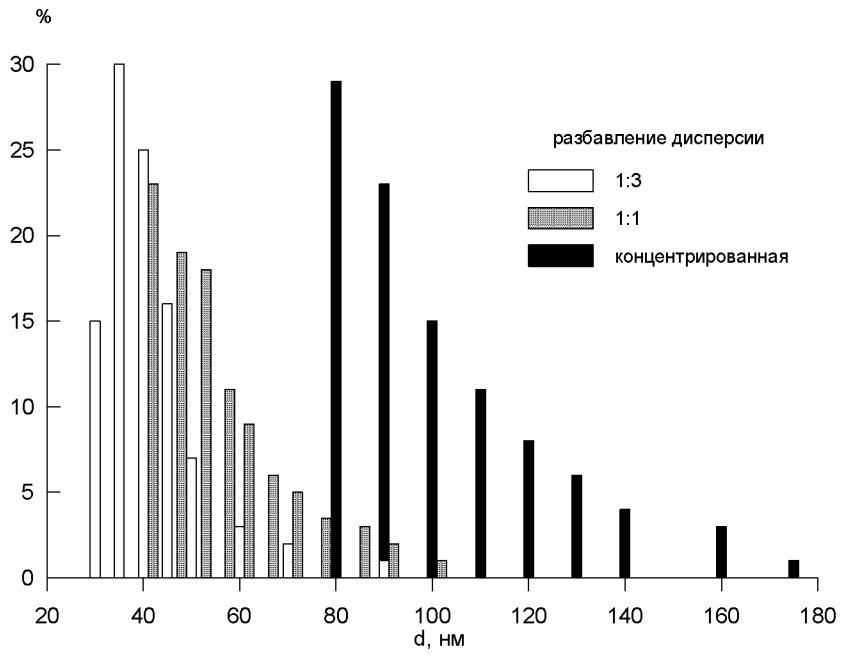


Рис. 2. Влияние разбавления на размеры частиц дисперсии ПТФЭ.

Время жизни концентрированной дисперсии – 7 сут.

по мере разбавления исходного образца наблюдается тенденция к уменьшению размеров частиц из-за разрушающего действия молекул растворителя по отношению к флокулам дисперсной фазы.

Напротив, в исходных образцах концентрированных дисперсий с течением времени происходит рост флокул. Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлено распределение частиц по размерам для исходного образца: в течение 6 месяцев средний размер увеличивается практически в два раза.

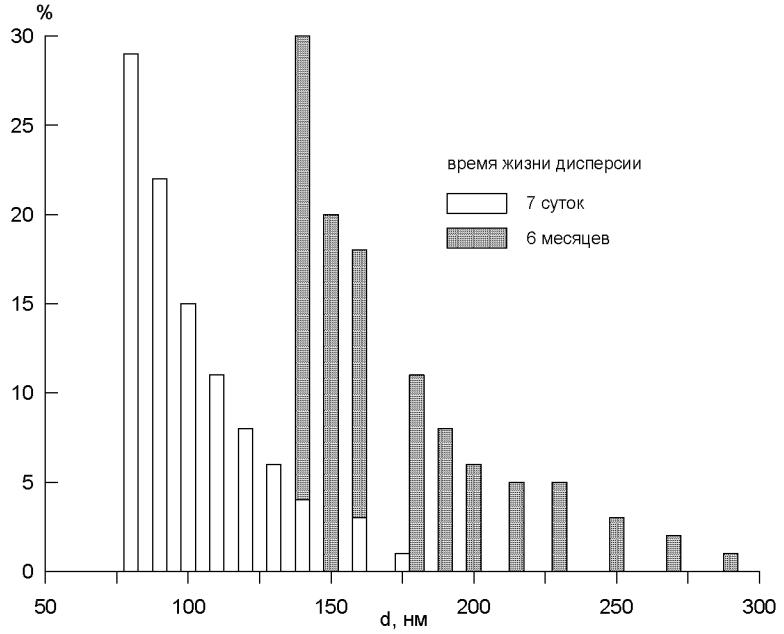


Рис. 3. Изменение размеров частиц концентрированной дисперсии в процессе старения

Образующиеся в процессе старения дисперсии флокуляционные структуры не являются достаточно прочными, так как разрушаются при увеличении объемного соотношения вода : концентрированная дисперсия аналогично свежеприготовленной (рис. 4).

Увеличение соотношения дисперсионная среда – дисперсная фаза снижает кинетическую устойчивость исследуемых образцов. Это связано с разрушением адсорбционно-сольватного слоя молекул ПАВ на поверхности частицы. Адсорбция молекул ПАВ на ПТФЭ носит физический характер и, согласно литературным данным, достаточно легко обратима [3]. Увеличение объемной доли дисперсионной среды приводит к десорбции ПАВ в объем раствора и его удалению с поверхности ПТФЭ, в результате чего система теряет свою кинетическую и седиментационную устойчивость.

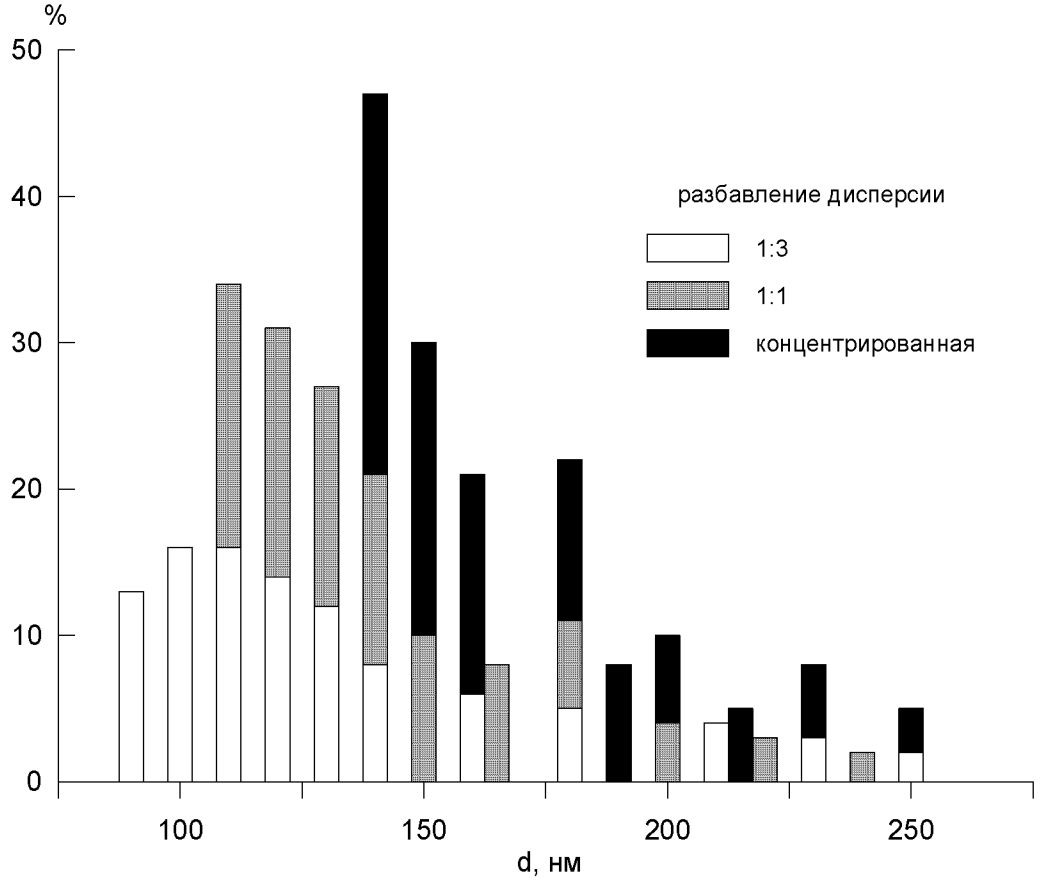


Рис. 4. Влияние разбавления на размеры частиц дисперсии ПТФЭ.
Время жизни концентрированной дисперсии – 6 месяцев

Значения электрокинетических потенциалов, которые по модулю уменьшаются как в процессе старения, так и по мере разбавления исходного образца водой (табл. 1), также свидетельствуют о потере устойчивости [4].

Таблица 1

Значения электрокинетического потенциала концентрированных и разбавленных дисперсий

Время жизни дисперсии	Значения электрокинетического потенциала (мВ) при объёмных соотношениях концентрированный образец: вода			
	1:0	1:1	1:3	1:9
7 суток	-32,3	-28,6	-15,6	-14,8
6 месяцев	-30,7	-23,2	-18,5	-11,4

Агрегацию частиц, сопровождающую процесс старения дисперсии, изучали оптическим методом. Так как концентрированные образцы были стабильны в течение достаточно длительного времени, процесс агрегации стимулировали введением ионов Al^{3+}, обладающих высокой коагулирующей способностью, и зарядом, противоположным по отношению к частицам ПТФЭ. Оптическую плотность фиксировали в течение часа.

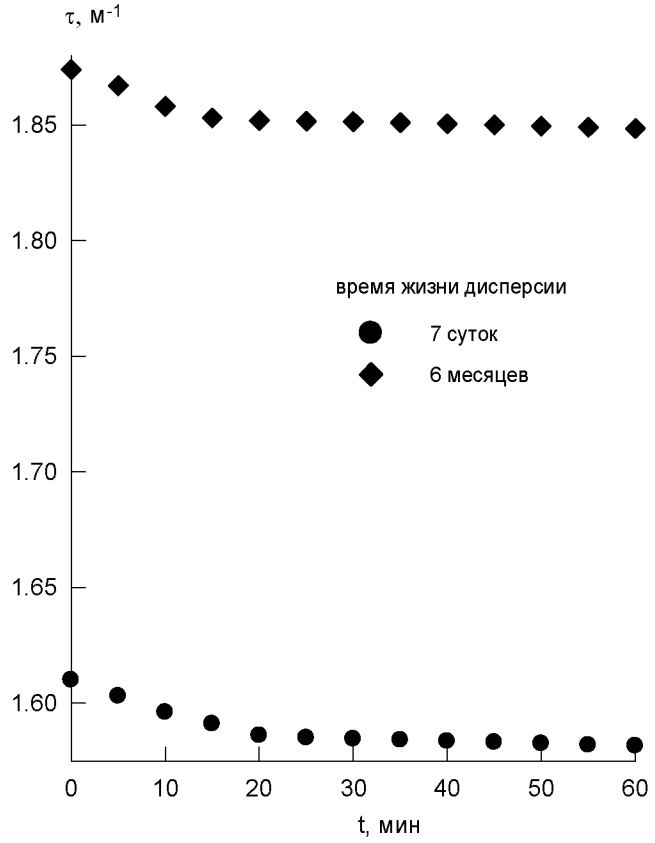


Рис. 5. Изменение мутности дисперсии ПТФЭ в процессе электролитной коагуляции

Исследуемые системы в значительной степени полидисперсны, и процесс агрегации мог быть инициирован как частицами больших, так и частицами малых размеров.

Полученные нами убывающие зависимости мутности от времени (рис. 5), согласно литературным данным, наблюдаются в первом случае, и, напротив, если бы коагуляция инициировалась частицами малых размеров, экспериментально фиксировался бы рост мутности во времени [5].

Наличие двух линейных участков в координатах $\frac{D_0}{D-D_\infty}=f(t)$ (здесь D_0, D_∞, D – оптические плотности в момент времени t=0, $t=\infty$ и t) (рис. 6) позволяет говорить о том, что, независимо от времени жизни дисперсии, коагуляция протекает в два этапа, при этом частицы коагулята имеют линейную форму. При этом, согласно результатам табл. 2, созревшая дисперсия коагулирует значительно быстрее, чем свежеприготовленная.

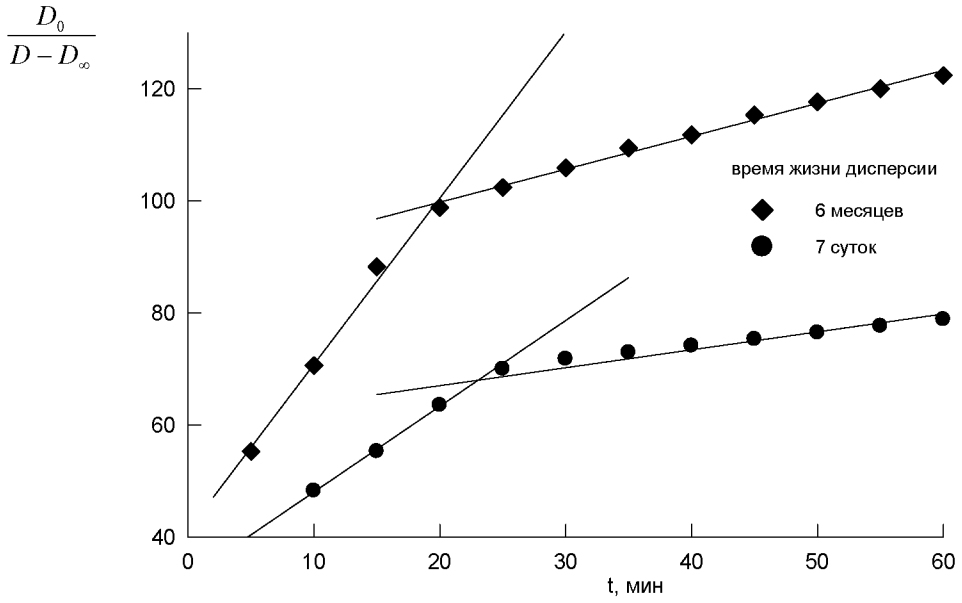


Рис. 6. Анализ результатов кинетики электролитной коагуляции

Таблица 2

Скорость коагуляции образцов дисперсии с разным временем жизни

Угловой коэффициент (мин$^{-1}$) кинетических кривых коагуляции образцов дисперсий с временем жизни			
7 суток		6 месяцев	
Участок 1	Участок 2	Участок 1	Участок 2
1,53	0,32	2,97	0,59

Это объясняется большим количеством флокул, образовавшихся в процессе созревания дисперсии.

Заключение

Проведенные эксперименты подтверждают, что как кинетическая, так и агрегативная устойчивость в случае концентрированной дисперсии определяются поддержанием концентрационной однородности распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды.

Нарушение этой однородности посредством разбавления приводит к росту степени дисперсности образцов вследствие разрушения флокул за счет диффузии растворителя и сопровождается десорбцией стабилизатора с поверхности частиц. Последнее приводит к снижению седиментационной устойчивости.

В процессе созревания частицы укрупняются, однако образующиеся контакты не являются достаточно прочными. Электролитная коагуляция протекает в два этапа, при этом созревшая дисперсия коагулирует значительно быстрее по сравнению со свежеприготовленными образцами.

Библиографический список

1. *Клюжин Е.С.* Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение. дис. докт. хим. наук. Москва, 2015. 243 с
2. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
3. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2011. 565 с.
4. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. учебник. 2-е изд., испр. СПб.: Изд. «Лань», 2015. 672 с.
5. Коновалов В.К. Основы новой физики и картины мироздания. URL: http://www.vixri.ru (дата обращения: 11.08.2018).

References

1. Klyuzhin E.S. (2015), *Poliakrilovye dispersii dlya adgezivnyh i plyonkoobrazuyushchih kompozicij, poluchenie, svojstva i primenenie* [Polyacrylic dispersions for adhesive and film-forming compositions, production, properties and application] – Diss. na soiskanie uch. st. doktora him. nauk. – Moskow (In Russ.).
2. Ur'ev N.B. (1980), *Vysokokoncentrirovannye dispersnye sistemy* [Highly concentrated disperse systems] –Khimiya, Moskow (In Russ.).
3. Roldugin V.I. (2011), *Fizikohimiya poverhnosti* [Physical chemistry of surfaces] - Intellect, Dolgoprudny (In Russ.)
4. Volkov V.A. (2015), *Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]— Izdatel'stvo Lan', . Sankt-Peterburg (In Russ.).
5. Konovalov V.K (2010). *Osnovy novoj fiziki i kartiny mirozdaniya* [Fundamentals of new physics and pictures of universe]. [Elektronnyj resurs]. URL: http://www.vixri.ru, (In Russ.).

Об авторах

Щербань Марина Григорьевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ma-sher74@mail.ru

Сосна Михаил Хаймович,
д.т.н., профессор кафедры газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
член научного совета РАН по газохимии,
член диссертационного совета Д 212.200.04 при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
19991, г.Москва, Ленинский проспект, д.65
dr.michael.sosna@gmail.ru

Гоголишвили Отар Шотаевич,
магистр, выпускник кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Аникушин Борис Михайлович,
аспирант, инженер кафедры физической и коллоидной химии, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.65
anikushin.b@gmail.com

Корнилицина Елена Витальевна,
студент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Shcherban' Marina Grigor'evna,
candidate of chemistry,associate professor of the Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
ma-sher74@mail.ru

Sosna Mikhail Haimovich,
Doctor of technical science, Professor of the Department of Gas Chemistry, Gubkin Russian state university of oil and gas , member of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Gas Chemistry , member of the Dissertation Council D 212.200.04, Gubkin University
65, Leninsky prospect, Moscow, Russia, 119991.
dr.michael.sosna@gmail.ru

Gogolishvili Otar Shotaevich,
Master, graduate of Department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Anikushin Boris Mikhaylovich, engineer of the department of Physical and Colloid Chemistry, Gubkin University
65, Leninsky prospect, Moscow, Russia, 119991.
anikushin.b@gmail.com

Kornilicina Elena Vital'evna,
student, department of physical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Щербань М.Г., Сосна М.Х., Гоголишвили О.Ш., Аникушин Б.М., Корнилицина Е.В. Динамическая агрегативная устойчивость высококонцентрированной дисперсии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 360–368. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368.

Shcherban M.G., Sosna M.H., Gogolishvili O.Sh., Anikushin B.M., Kornilicina E.V. *Dinamicheskaya agregativnaya ustoychivost' vysokokontsentrirovannoy dispersii* [Dynamic aggregative stability of highly concentrated dispersion] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» –Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 360–368 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-360-368

УДК 544.22:621.372.8
DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-369-378

И.В. Петухов, В.И. Кичигин, С.С. Мушинский, М.А. Пермякова, Л.Н. Малинина, А.Б. Волынцев
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ОБРАТНОГО ПРОТОННОГО ОБМЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ НА X-СРЕЗЕ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Исследованы изменения структуры и оптических свойств протонообменных слоев на X-срезе ниобата лития в ходе обратного протонного обмена. Показано, что при обратном протонном обмене фазовые превращения в протонообменных слоях происходят быстрее, чем при отжиге при той же температуре, при этом образования частиц κ_l-фазы не наблюдается.

Ключевые слова: ниобат лития; волновод; обратный протонный обмен; структура

I.V. Petukhov, V.I. Kichigin, S.S. Mushinsky, M.A. Permyakova, L.N. Malinina, A.B. Volyntsev
Perm State University, Perm, Russia

INFLUENCE OF REVERSE PROTON EXCHANGE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROTON-EXCHANGE LAYERS IN X CUT OF LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

The changes in the structure and optical properties of proton-exchange layers during reverse proton exchange were investigated on X cut lithium niobate. It was shown that the phase transformations in proton-exchange layers at reverse proton exchange proceed faster than during annealing at the same temperature; κ_l phase particles are not formed at reverse proton exchange.

Keywords: lithium niobate; waveguide; reverse proton exchange; structure

Введение

Для создания волноводов различных интегрально-оптических устройств на подложках ниобата лития широко используется протонный обмен [1]. При этом в поверхностном слое ниобата лития часть ионов лития замещается ионами водорода:

$$LiNbO_3 + xH^+ = Li_{1-x}H_xNbO_3 + xLi^+. \quad (1)$$

В поверхностном слое, где произошла замена ионов лития на протоны, увеличивается показатель преломления необыкновенного луча (ниобат лития обладает свойством двулучепреломления), благодаря чему создается оптический волновод. Протонный обмен проводят при повышенной температуре (170–250^{0}C). В качестве источника протонов обычно служат расплавы или растворы органических или неорганических кислот [1–3]. Для повышения стабильности оптических характеристик протонообменных волноводов и повышения электрооптического коэффициента обычно проводится отжиг (330–400^{0}C) [4–6].

В результате протонного обмена (ПО) в поверхностном слое ниобата лития создаются высокие деформации и напряжения. Последующий отжиг снижает концентрацию протонов в поверхностном слое и напряжения, но полностью не устраняет все дефекты структуры, возникшие в ходе протонного обмена. По этой причине в ряде случаев используют так называемый мягкий протонный обмен, в ходе которого сразу формируется требуемая структура и глубина волноводного слоя без последующего отжига [7, 8]. Однако такой метод протонного обмена требует повышенных температур и тщательной герметизации реактора, в котором проводится протонный обмен.

Также следует учитывать, что поверхностный слой исходного ниобата лития содержит большое количество дефектов, образовавшихся при полировке поверхности кристалла. Эти дефекты, а также искаженная структура поверхностного слоя, сказываются на свойствах ниобата лития и на последующем процессе протонного обмена [9].

Дефекты структуры, сформировавшиеся как при механической обработке ниобата лития, так и при протонном обмене, могут служить местами накопления свободных зарядов, возникающих при изменении температуры, а также вызывают дополнительное рассеяние света, увеличивая оптические потери. Это негативно сказывается на работе интегрально-оптических устройств.

Обратный протонный обмен (ОПО), в ходе которого реакция (1) протекает в обратном направлении [10], позволяет частично «залечить» дефекты поверхностного слоя, образовавшиеся в результате протонного обмена, а также приводит к заглублению оптического волновода. Заметим, что обратный протонный обмен осуществляется в расплавах смеси солей, содержащих ионы лития.

В работе изучено влияние процесса обратного протонного обмена на структуру и некоторые свойства протонообменных слоев на X-срезе ниобата лития.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовались кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава, X-срез (Crystal Technology). Рабочими образцами служили пластины толщиной 1 мм

размером 15x10 мм, вырезанные из вейфера диаметром 76 мм.

Протонный обмен проводился в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты («чда») при температуре 190°С в течение 2 ч. Для обратного протонного обмена использовался расплав эвтектической смеси нитратов 37,5 мол.% $LiNO_3$, 44,5 мол.% KNO_3, 18,0 мол.% $NaNO_3$. Обратный протонный обмен проводился последовательно с шагом 1 ч при температуре 330°С в циркониевом реакторе на неотожженных планарных ПО-волноводах.

Для исследуемых планарных волноводов определяли профили приращения показателя преломления необыкновенного луча $\Delta n_e(x)$ и значения $\Delta n_e(0)$ на поверхности волноводного слоя. Для определения $\Delta n_e(x)$ и $\Delta n_e(0)$ на планарных волноводах использовали метод модовой спектроскопии. С помощью призменного ввода измеряли эффективные показатели преломления волноводных мод на длине волны $\lambda = 0{,}633$ мкм. Профиль $\Delta n_e(x)$ по глубине волноводного слоя восстанавливался с помощью обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [11].

Для визуализации структуры ПО-слоев использовали метод оптической микроскопии (Olympus BX 61) в поляризованном свете с применением методики светлого и темного полей.

Рентгенографические исследования образцов ниобата лития проводились на рентгеновском двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении кобальтового анода с использованием длины волны λ_β = 1,62073 Å. Регистрировали θ/2θ кривые. Величина деформации ε_{33} определялась непосредственно из θ/2θ кривых измерением углового расстояния Δθ между положением максимума дифракционного отражения от подложки ниобата лития и максимумом дифракционного отражения от соответствующей фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ в соответствии с формулой Вульфа–Брэгга в дифференциальной форме

$$\varepsilon_{33} = -\Delta\theta \mathrm{ctg}\theta,$$

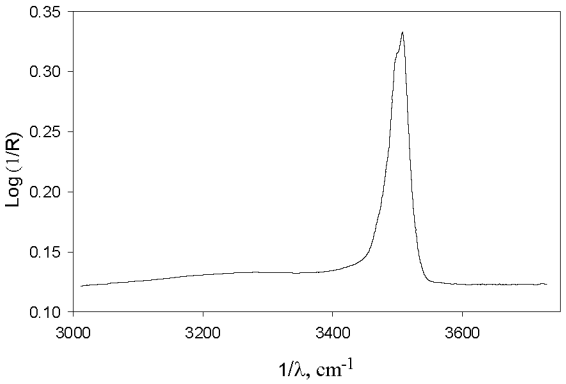
где θ – Брэгговский угол отражения, ассоциированный с рассматриваемым семейством кристаллических плоскостей.

Образцы ниобата лития с планарными ПО-волноводами также исследовали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра Bruker Spectrum Two в частотном диапазоне 400–6000 см$^{-1}$ с разрешением < 1 см$^{-1}$.

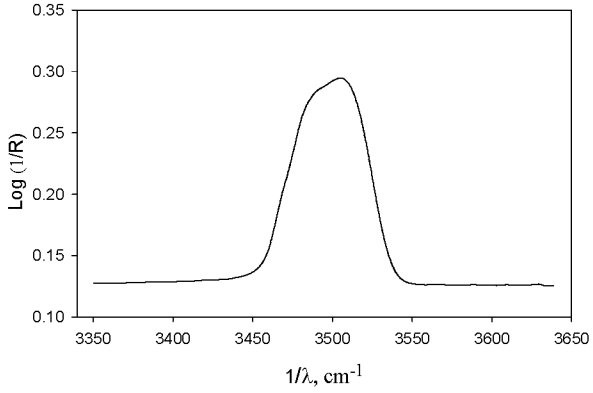
Результаты и обсуждение

Непосредственно после протонного обмена при температуре 190°С в течение 2 ч формируется двухмодовый волновод глубиной 1,5 мкм, величина приращения показателя преломления (см. таблицу) указывает на то, что он может быть образован β-фазами твердого раствора $Li_{1-x}H_xNbO_3$ [12]. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 1). На ИК-спектре поглощения наблюдается расщепленный пик с максимумом 3508 см$^{-1}$ и широкий размытый пик в области 3000-3400 см$^{-1}$, соответствующий β_2-фазе. Поскольку протоны β_2-фазы в кристаллической решетке ниобата лития занимают случайные положения, их энергия связи в кристаллической решетке варьируется в широких пределах, поэтому увеличение поглощения имеет место в широком диапазоне

значений волновых чисел. Асимметричный максимум поглощения, расщепляющийся в верхней части на два пика, обусловлен, вероятно, присутствием β_1-фазы и α-фазы в протонообменных слоях.



а



б

Рис. 1. ИК-спектры поглощения протонированного ниобата лития после отжига в течение, ч: а – 0, б – 2

Таблица 1

Приращение показателя преломления $\Delta n_e(0)$ и глубина волновода δ в зависимости от продолжительности отжига и обратного протонного обмена

ОПО, ч	Отжиг, ч	$\Delta n_e(0)$	δ, мкм
0	0	0,1078	1,50
0	1	0,0872	2,27
0	2	0,0887	2,37

Окончание таблицы

ОПО, ч	Отжиг, ч	$\Delta n_e(0)$	δ, мкм
0	3	0,0842	2,44
1	0	0,0793	2,80
2	0	0,0673	2,61
3	0	0,0709	2,47

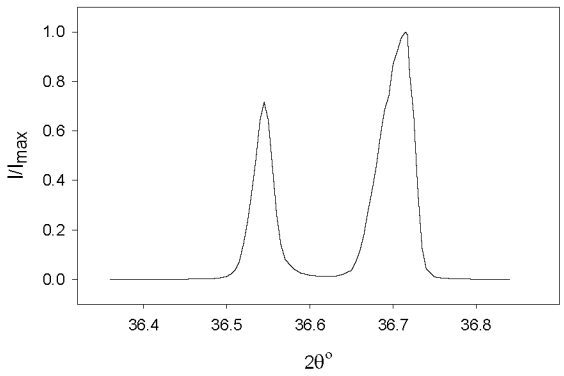
Отжиг вызывает увеличение глубины волновода и снижение величины $\Delta n_e(0)$ (см. таблицу). В результате отжига при температуре 330°С первоначально происходит образование низкотемпературной κ_2-фазы твердого раствора. На это указывают значения $\Delta n_e(0)$ [12] и результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2,а). На кривых качания наблюдается интенсивный максимум, которому соответствует значение ε_{33} = 0,0044, и асимметричный пик, обусловленный наложением пика κ_1-фазы на пик ниобата лития (рис. 2,б). На $\theta/2\theta$ кривой второго порядка отражения присутствие κ_1-фазы вызывает появления плеча на ассиметричном пике (рис. 2,б). После отжига также исчезает широкий пик ИК-поглощения, соответствующий β_2-фазе (рис. 1,б), уменьшается асимметричность пика поглощения при ~3500 см$^{-1}$.

Обратный протонный обмен в течение 1 ч приводит к снижению эффективной величины $\Delta n_e(0)$, в то же время по результатам расчетов эффективная глубина волновода несколько увеличивается по сравнению с отожженным при той же температуре образцом (см. таблицу). Данные параметры рассматриваются как эффективные, поскольку при обратном протонном обмене происходит заметное снижение показателя преломления волновода на поверх-

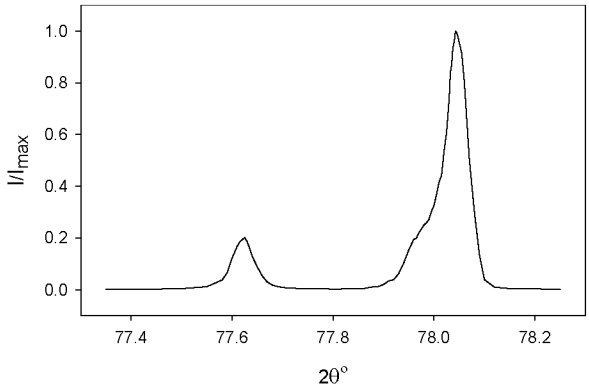
ности, что не учитывается в используемой процедуре восстановления профиля показателя преломления. Увеличение продолжительности ОПО сопровождается уменьшением глубины волновода и снижением значений $\Delta n_e(0)$.

Результаты рентгеноструктурного анализа указывают на то, что при проведении обратного протонного обмена заметно уменьшается доля низкотемпературной κ_2-фазы по сравнению с долей этой фазы в отожженных образцах (рис. 2, 3). Увеличение продолжительности ОПО вызывает последовательное снижение доли κ_2-фазы. Величина деформаций κ_2-фазы соответствует деформациям этой фазы, образовавшейся при отжиге, и находится в пределах $(4{,}4–4{,}6)\cdot 10^{-3}$.

Известно, что в процессе отжига протонообменных слоев происходят следующие фазовые превращения: β_1, β_2-фазы $\rightarrow$ κ_2-фаза $\rightarrow$ κ_1-фаза $\rightarrow$ α-фаза [13, 14]. Переход из κ_2-фазы в κ_1-фазу при отжиге занимает 8–9 ч. Кривая качания после 3 ч ОПО примерно соответствует кривой качания после 9 ч отжига. Более быстрое снижение концентрации протонов связано с тем, что часть протонов диффундирует не только вглубь образца, как это имеет место при отжиге, но и к его поверхности с последующим переходом протонов в расплав солей. По этой причине протонообменный слой после 3 часов ОПО состоит преимущественно из κ_1-фазы и α-фазы.



а



б

Рис. 2. $\theta/2\theta$ кривые протонированных слоев на кристалле ниобата лития после отжига продолжительностью 2 ч: а – отражение (110); б – отражение (220).

При отжиге в процессе фазового перехода из κ_2-фазы в κ_1-фазу из-за большой разницы в величинах напряжений сосуществующих фаз происходит формирование частиц κ_1-фазы [14]. Релаксация напряжений при фазовом переходе осуществляется за счет образования частиц κ_1-фазы, которые по мере отжига формируют модулированную структуру.

Образование частиц имеет место уже после 1 ч отжига, после 3 ч отжига на микрофотографиях в поляризованном свете, как на светлопольных, так и темнопольных изображениях, отчетливо видны частицы

κ_1-фазы и формирующаяся из них модулированная структура (рис. 4).

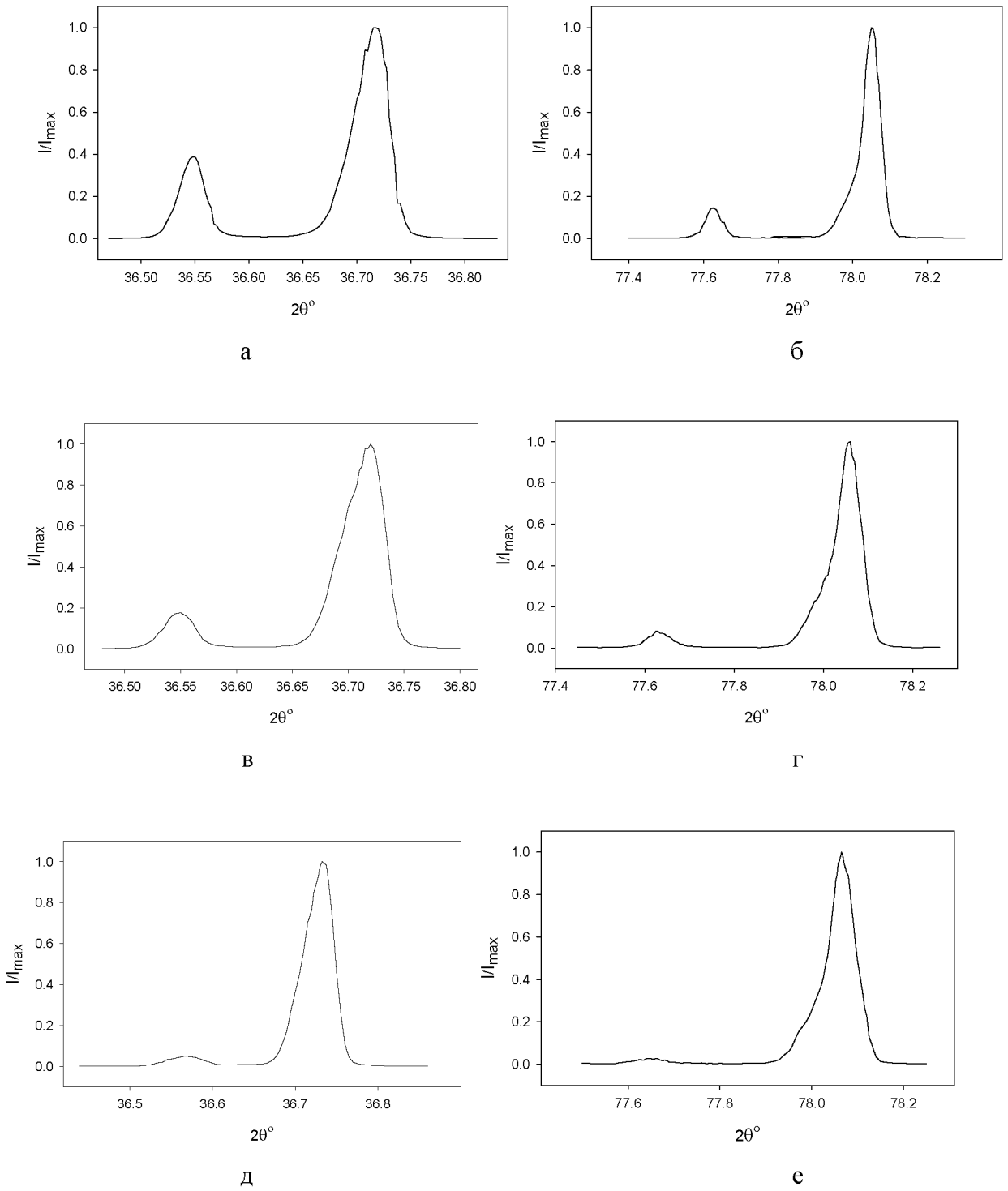
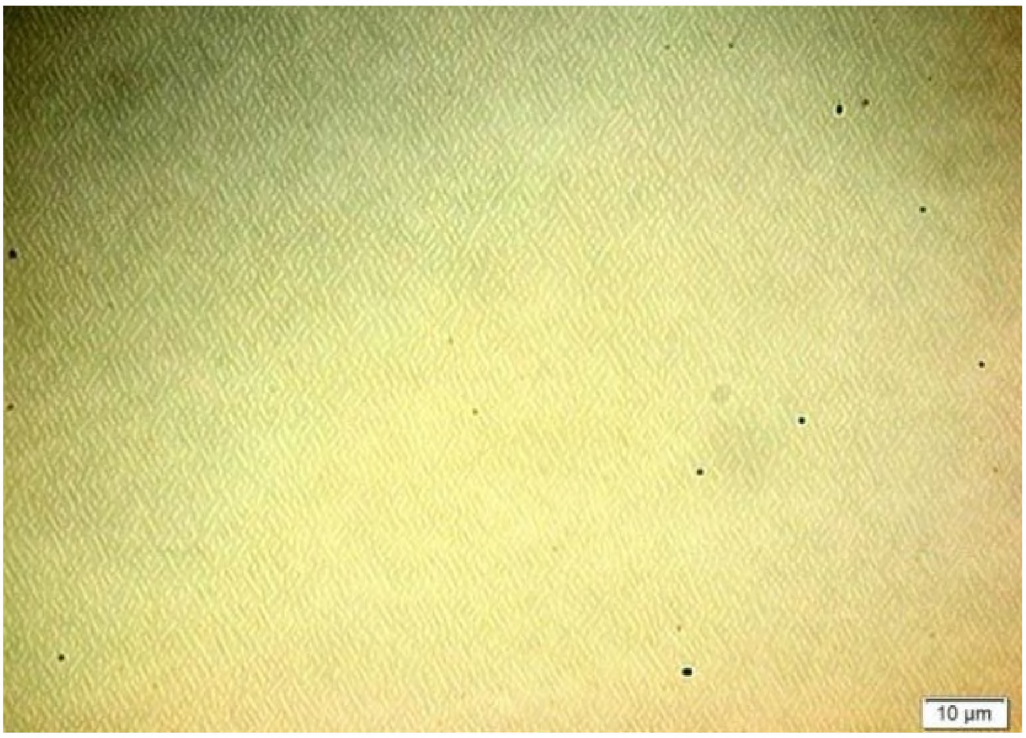


Рис. 3. θ/2θ кривые протонированных слоев на кристалле ниобата лития после ОПО продолжительностью, ч: а, б – 1, в, г – 2, д, е – 3; а, в, д - отражение (110); б, г, е – отражение (220)



а

б

Рис. 4. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения протонообменного слоя в поляризованном свете; ПО 190^{0}С, 2 ч, отжиг 330^{0}С 3 ч

В ходе обратного протонного обмена образования частиц κ_1-фазы не наблюдалось. Это, вероятно, связано с тем, что в ходе ОПО в поверхностном слое из-за значительного снижения концентрации протонов уменьшаются и напряжения. Именно в тонком поверхностном

слое, в котором после протонного обмена имеется наибольшее количество дефектов структуры, будет облегчаться процесс зародышеобразования новой фазы, возникающей при фазовом переходе κ_2-фазы в κ_1-фазу в процессе отжига. Можно также предположить, что из-за более быстрого уменьшения концентрации протонов уже после 1 ч обратного протонного обмена в тонком поверхностном слое кристалла ниобата лития существует только α-фаза.

Выводы

1. Показано, что при обратном протонном обмене фазовые превращения в протонообменных слоях происходят быстрее, чем при отжиге при той же температуре.

2. При обратном протонном обмене не наблюдается образования частиц κ_1-фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-43-590309 р_а).

Библиографический список

1. *Jackel J., Rice C.E., Veselka J.J.* Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$ // Appl. Phys. Lett. 1982. V.41. N 7. P.607-608.
2. *Cargo J.T., Filo A.J., Hughes M.C., Kannan V.C., Stevie F.A., Taylor J.A.* Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate // J. Appl. Phys. 1990. V.67. P.627-633.
3. *De Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M.* Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides // Optics Letters. 1983. V. 8. N 2. P.114-115.
4. *Suchoski P.G., Findakly T.K., Leonberger F.J.* Stable low-loss proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro-optic degradation // Optics Letters 13 (1988) 1050–1052.
5. *Bortz M.L., Fejer M.M.* Annealed proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguides // Optics Letters 16 (1991) 1844–1846.
6. *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A.* Structural and optical characterization of annealed proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides // Optical Materials. 5 (1996) 175–185.
7. *Baldi P., De Micheli M.P., El Hadi K., Nouh S., Cino A.C., Aschieri P., Ostrowsky D.B.* Proton exchanged waveguides in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ for integrated lasers and nonlinear frequency converters // Optical Engineering. 37 (1998) 1193–1202.
8. *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A., Feoktistova O.Y.* LiNbO3 optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange // J. Lightwave Technol. 18 (2000) 562–568.
9. *Пономарев Р.С.* Структурная модель дрейфовых явлений в интегрально-оптических схемах на основе $H_xLi_{1-x}NbO_3$ канальных волноводов. Дисс. … канд. физ.-мат. наук. Пермь, 2014. 148 с.
10. *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A., Morozova T.M., Caccavale F., Gonella F., Segato F.* Reverse proton exchange for buried waveguides in $LiNbO_3$ // J. Opt. Soc. America. A. 1998. V.15. N 7. P.1838–1842.
11. *Колосовский Е.А., Петров Д.В., Царев А.В.* Численный метод восстановления профиля показателя преломления в диффузионных волноводных слоях // Ж. квант. электрон. 1981. Т. 8. № 12. С. 2557–2568.
12. *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A.* Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties // IEEE J. Select. Top. Quant. Electron. 1996. V. 2. № 2. P. 187–196.
13. *Korkishko Yu. N., Fedorov V. A.* Dependences of the refractive indices on the proton concentration in H:$LiNbO_3$ waveguides // Technical Physics. 1999. V. 44. № 3. P. 307–316.
14. *Mushinsky S.S., Kichigin V.I., Petukhov I.V., Permyakova M.A., Shevtsov D.I.* Structural phase transformations of proton-exchanged layers of lithium niobate during annealing // Ferroelectrics. 2017. V. 508. P. 40–48.

References

1. Jackel, J., Rice, C.E. and Veselka, J.J. (1982), "Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$", *Appl. Phys. Lett.* Vol.41, no. 7. pp. 607–608.
2. Cargo, J.T., Filo, A.J., Hughes, M.C., Kannan, V.C., Stevie, F.A. and Taylor, J.A. (1990), "Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate", *J. Appl. Phys.* Vol.67. pp. 627–633.
3. De Micheli, M., Botineau, J., Neveu, S., Sibillot, P., Ostrowsky, D.B. and Papuchon, M. (1983), "Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides", *Optics Letters*. Vol. 8, no. 2. pp. 114–115.
4. Suchoski, P.G., Findakly, T.K. and Leonberger, F.J. (1988), "Stable low-loss proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro-optic degradation", *Optics Letters*. Vol. 13. pp. 1050–1052.
5. Bortz, M.L. and Fejer, M.M. (1991), "Annealed proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguides", *Optics Letters*. Vol. 16. pp. 1844–1846.
6. Korkishko, Yu.N. and Fedorov, V.A. (1996), "Structural and optical characterization of annealed proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides", *Optical Materials*. Vol. 5. pp. 175–185.
7. Baldi, P., De Micheli, M.P., El Hadi, K., Nouh, S., Cino, A.C., Aschieri, P. and Ostrowsky, D.B. (1998), "Proton exchanged waveguides in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ for integrated lasers and nonlinear frequency converters", *Optical Engineering*. Vol. 37. pp. 1193–1202.
8. Korkishko, Yu.N., Fedorov, V.A. and Feoktistova O.Y. (2000), "LiNbO3 optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange", J. Lightwave Technol. Vol. 18. pp. 562–568.
9. Ponomarev, R.S. "A structural model for drift phenomena in integrated optical circuits based on $H_xLi_{1-x}NbO_3$ channel waveguides". Diss. … cand. phys.-math. sci. Perm, 2014. 148 p. (in Russ.).
10. Korkishko, Yu.N., Fedorov, V.A., Morozova, T.M., Caccavale, F., Gonella, F. and Segato, F. (1998), "Reverse proton exchange for buried waveguides in $LiNbO_3$", *J. Opt. Soc. America. A*. Vol. 15, no.
11. Kolosovskii, E.A., Petrov, D.V. and Tsarev, A.V. (1981), "Numerical method for the reconstruction of the refractive index profile of diffused waveguides", *Sov. J. Quantum Electron.* Vol. 11, no. 12. pp. 1560–1566.
12. Korkishko, Yu.N. and Fedorov, V.A. (1996), "Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties", *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron*. Vol. 2, no. 2. pp. 187–196.
13. Korkishko, Yu.N. and Fedorov, V.A. (1999), "Dependences of the refractive indices on the proton concentration in H:$LiNbO_3$ waveguides", *Technical Physics*. Vol. 44, no. 3. pp. 307–316.
14. Mushinsky, S.S., Kichigin, V.I., Petukhov, I.V., Permyakova, M.A. and Shevtsov, D.I. (2017), "Structural phase transformations of proton-exchanged layers of lithium niobate during annealing", *Ferroelectrics*. Vol. 508. pp. 40–48.

Об авторах

Петухов Игорь Валентинович,
кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, Букирева, 15
petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, Букирева, 15
kichigin@psu.ru

Мушинский Сергей Сергеевич,
начальник отдела
Пермская научно-производственная приборостроительная компания
614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106
sergey.mushinsky@gmail.com

Пермякова Мария Александровна,
инженер-технолог
ПАО Пермская научно-производственная приборостроительная компания
614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106
permyakovamarusya@gmail.com

Малинина Людмила Николаевна
инженер, кафедра физики твердого тела
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, Букирева, 15

Волынцев Анатолий Борисович,
доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики твердого тела, профессор
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, Букирева, 15
voland@psu.ru

About the authors

Petukhov Igor Valentinovich
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
petukhov-309@yandex.ru

Kichigin Vladimir Ivanovich
Candidate of Chemistry, Senior Researcher of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kichigin@psu.ru

Mushinsky Sergey Sergeevich,
Head of Department
Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company
106, 25th October st., Perm, Russia, 614990
sergey.mushinsky@gmail.com

Permyakova Mariya Alexandrovna
Engineer
Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company
106, 25th October st., Perm, Russia, 614990
permyakovamarusya@gmail.com

Malinina Lyudmila Nikolaevna
Engineer, Solid State Physics Department
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Volyntsev Anatoliy Borisovich,
Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Head of Solid State Physics Department,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
voland@psu.ru

Информация для цитирования

Петухов И.В., Кичигин В.И., Мушинский С.С., Пермякова М.А., Малинина Л.Н., Волынцев А.Б. Влияние обратного протонного обмена на структуру и свойства протонообменных слоев на X-срезе кристалла ниобата лития // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 369–378. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-369-378.

Petukhov I.V. Kichigin V.I. Mushinskii S.S. Permiakova M.A. Malinina L.N. Volyntsev A.B. Vliianie obratnogo protonnogo obmena na strukturu i svoistva protonoobmennykh sloev na X-sreze kristalla niobata litiia [Influence of reverse proton exchange on the structure and proper-ties of proton-exchange layers in X cut of lithium niobate crystal] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» –Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 369–378 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-369-378

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы.**

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются!

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

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.

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. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматируется по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплатина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова:салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALYCILIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008. Примеры:

1. *Басоло Ф., Пирсон Р.*Механизмы неорганических реакций. М.:Мир, 1972.С. 52.
2. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al.*Organic Analysis.New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. *Булах А.Г., Булах К.Г.*Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.

4. *Неводные* растворители / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. *Стрижов Н.К., Тюрина Л.В.* Экстракция металлов// Журнал органической химии. 1980. Т. 50,вып. 5.С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).
Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E.(2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmetan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov,B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93.(In Russ.).

После библиографических списков 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.
Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the Department of analytical chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
alikina-en@yandex.ru

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
student,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 8 (2018)

Выпуск 3

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*
Онлайн редакция А.М. Елохов
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) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 21.09.2018. Выход в свет
Формат 60x84⅛. Усл. печ. л. 15,11. 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

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке