

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 10 (2020)
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, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 10 (2020)
Vyпуск 3

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

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

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

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 10 (2020)
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.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2020

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.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулюков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорovich Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей
и неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гыманович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process, Insti-
tute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and Tech-
nology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of the
Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS (Perm,
Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УрО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry,
Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Environmental Protection,
Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor,
Department of Natural and Bioactive Compounds,
Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria
Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Inorganic Chemistry,
Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Organic Chemistry,
Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Dean of the Faculty of Chemistry,
Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Natural and Bioactive Compounds,
Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor,
Department of Analytical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Laboratory synthesis of active reagents
Department of Organic Synthesis,
UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

А.И. Белослудцева, Р.А. Шабанов, Н.С. Кистанова, М.С. Жаворонкова Определение фазовых равновесий и построение диаграммы системы $\text{KN}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCL} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	246
Х.П. Наврузов, И.Н. Ганиев, Х. Амонулло, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева Теплоемкость и термодинамические функции сплавов системы Pb-Zn	257
С.А. Заболотных, С.А. Денисова Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты	268
В.С. Корзанов, М.П. Красновских Влияние термического воздействия на прочность бетона	277
А.А. Решетников, М.П. Красновских, К.Н. Рогожникова (Гарпинич), И.Г. Мокрушин Пиролиз обработанной огнезащитными составами древесины погонажных изделий	285
А.Н. Игнашевич, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев Синтез и использование этилендоксиитофена и его замещенных (обзор)	300
С.П. Шавкунов, Д.В. Чернов Исследование электрических свойств танталовых конденсаторов циклическими поляризационными и импедансными измерениями	318

CONTENTS

A.I. Belosludceva, R.A. Shabanov, N.S. Kistanova, M.S. Zhavoronkova Study of phase equilibrium and construction of phase diagram for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C	246
H.P. Navruzov, I.N. Ganiev, H. Amonullo, B.B. Eshov, N.M. Mulloeva Heat capacity and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Zn System	257
S.A. Zabolotnykh, S.A. Denisova Spectrophotometric determination of lanthanum (III) with arsenazo III in the presence of alkylbenzenesulfonic acid	268
V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh The effect of thermal exposure on the strength of concrete	277
A.A. Reshetnikov, M.P. Krasnovskikh, K.N. Rogozhnikova (Garpinich), I. G. Mokrushin Pyrolysis of processed by fire-protective compositions of wood of furniture products	285
A. N. Ignashevich, E. V. Shklyueva, G. G. Abashev Synthesis and use of ethylendoxythiophene and its substitutes (Overview)	300
S.P. Shavkunov, D.V. Chernov The investigation of electrical parameters of tantalum elec-trolytic capacitors by cyclic polarization curves and impedance measurements	318

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-246-256

А.И. Белослудцева, Р.А. Шабанов, Н.С. Кистанова, М.С. Жаворонкова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Фазовые равновесия в ограничивающих четырехкомпонентных системах исследованы оптимизированным методом сечений. Экспериментально определены составы невариантных точек в трех ограничивающих системах. Показана эффективность алгоритма прогнозирования составов эвтонических растворов в многокомпонентных системах. На основании полученных данных рассчитан состав четырехкратно насыщенного раствора и построена фазовая диаграмма пятикомпонентной системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. На диаграмме показаны линии моновариантного равновесия и выделены области кристаллизации индивидуальных солевых компонентов. Рассчитаны величины N , P_2O_5 , K_2O в составах эвтонических растворов системы.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия; нитрат калия; хлорид калия; сульфат калия; фазовая диаграмма

A.I. Belosludceva, R.A. Shabanov, N.S. Kistanova, M.S. Zhavoronkova

Perm State University, Perm, Russia

STUDY OF PHASE EQUILIBRIUM AND CONSTRUCTION OF PHASE DIAGRAM FOR THE SYSTEM $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ AT 25 °C

Phase equilibria in the $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C five-component water-salt system and its boundary systems have been studied at 25 °C by an optimized sections method. The compositions of saturated solutions of the three boundary systems have been obtained in the experiment. The efficiency of the algorithm for predicting the compositions of eutonic solutions in the multi-component systems has been shown. According to the experimental data, the phase diagram has been drawn. Monovariant equilibria lines and the areas of all four salts crystallize have been designed on the phase diagram. The values of N , P_2O_5 , K_2O have been calculated for the saturated solutions of the system.

Keywords: monopotassium phosphate; potassium nitrate; potassium chloride; potassium sulfate; phase diagram

Введение

Жидкие комплексные удобрения – это суспензии или водные растворы, содержащие необходимые растениям питательные макро- и микроэлементы в легкоусвояемой форме. В жидких комплексных удобрениях число питательных элементов можно достаточно широко регулировать. В отличие от твердых, жидкие комплексные удобрения обладают свободной текучестью, не пылят, не слеживаются, не содержат нерастворимого балласта, их потребительские свойства не зависят от влажности окружающей среды [1–3]. Калий, как и азот, и фосфор, относится к числу макроэлементов, играющих в жизни растений исключительно важную роль. Калий улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов, повышает засухоустойчивость растений. Содержание калия в удобрениях выражают в пересчете на K_2O . Недостаток калия, особенно в жаркую погоду, ведет к усилению увядания растений, приостанавливает превращения простых сахаров в более сложные, тормозит синтез белка [4]. Особенно важную роль в минеральном питании растения играет азот, входящий в состав белков и хлорофилла, с помощью которого растения усваивают углерод из находящегося в атмосфере углекислого газа. Растения извлекают азот из минеральных солей (солей аммония и нитратов). Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений. Усиление питания фосфором повышает засухоустойчивость и морозостойкость растений. Восприимчивость растений фосфорных удобрений зависит от их растворимости и от характера почв, в первую очередь от кислотности почв. Наличие

в почве значительного запаса подвижной (усвояемой растениями) формы фосфора способствует хорошему использованию других удобрений – азотных и калийных. Содержание фосфора в фосфорных удобрениях принято выражать в пересчете на P_2O_5 .

Соотношение питательных элементов в жидких комплексных удобрениях может быть различным, и это позволяет удовлетворить потребности разных культур с учетом свойств почв [4]. В жидких комплексных удобрениях в случае большой их концентрации происходит высаливание, кристаллизация солей при понижении температуры. Применение же менее концентрированных растворов приводит к необходимости перевозить большие количества растворителя – воды. Поэтому важно найти такие композиции жидких удобрений, которые имели бы высокие концентрации и низкие температуры кристаллизации.

Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений основан на построении $(n-1)$ -угольной фазовой диаграммы, вершины которой соответствуют простым удобрениям (n) и H_2O [5–7]. Подбор компонентов и оптимизацию составов проводят на основании данных по фазовым равновесиям в поликомпонентных системах, содержащих исходные компоненты получаемого жидкого комплексного удобрения. Соотношение питательных веществ N , P_2O_5 и K_2O определяют в максимально насыщенных составах системы, которые являются единственно оптимальными в выбранной системе координат [8]. На основании диаграммы растворимости системы, содержащей исходные компоненты жид-

кого комплексного удобрения, определяют величину максимальной совместной растворимости солей, которая соответствует координатам эвтонических точек.

Растворы четырех компонентов дигидрофосфата калия, нитрата калия, хлорида калия и сульфата калия с общим ионом образуют простую пятикомпонентную систему $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Для построения диаграммы четырехкомпонентной системы использована каноническая проекция тетраэдра. На ребрах фигуры располагаются двухкомпонентные системы, на гранях – трехкомпонентные, в основании – безводные системы из трех солей, а внутри фигуры – четырехкомпонентная система. Состав компонентов выражен в масс. %. Проекция пятикомпонентной системы построены в виде фигуры с произвольным расположением вершин по методике, описанной в работе [9]. Какие-либо графические расчеты по проекциям не проводили.

Система $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ образована четырьмя четырехкомпонентными системами: $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$ [10, 11]; $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$; $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$; $\text{KNO}_3\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Каждая четырехкомпонентная система, в свою очередь, образована тремя трехкомпонентными ограняющими системами. Системы $\text{KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12], $\text{KCl--KH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12], $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [13], $\text{KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ [12], $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12] и $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [14] – простого эвтонического типа, составы невариантных растворов насыщены индивидуальными солевыми компонентами. Фазовые равновесия в трех четырехкомпонентных системах изучены впервые.

Экспериментальная часть

В работе использовали соли марки «хч». Содержание дигидрофосфата калия в его насыщенном растворе составило 20,0 % масс., нитрата калия – 27,5 % масс., хлорида калия – 26,5 % масс., сульфата калия – 10,7 % масс. При выполнении эксперимента исходные смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических электронных весах AND GR-200 с точностью $\pm 0,0001$ г. Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ единиц. Термостатирование осуществляли при помощи циркуляционного термостата LOIP LT-316a с погрешностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$ и шейкера DAIHAN WiseShake SHO-2D.

Фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах исследованы оптимизированным методом сечений [15, 16]. Сущность метода сечений состоит в определении точек изломов изотерм функциональных зависимостей показателя преломления равновесной жидкой фазы различных исходных смесей компонентов, составы которых доведены до равновесия и закономерно меняются по сечениям и разрезам фигуры состава. О достижении равновесия судят по постоянной во времени величине показателя преломления жидкой фазы гетерогенных смесей. Каждому виду фазового равновесия системы на графике соответствует определенная функциональная линия, а точки пересечения линий указывают на состав, лежащий в данном сечении на границе полей с разным фазовым состоянием системы. Метод включает в себя прогнозирование и вычисление предполагаемого состава невариантного раствора, определение составов на границах фазовых

переходов и вычисление по ним составов жидких и твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии [16–18].

Для определения состава тройного эвтонического раствора использовали его предполагаемый состав, который определялся по следующей методике (рис. 1). Составы невариантных точек ограничивающих систем располагают в порядке уменьшения содержания в них воды: e_3, e_2, e_1 . Затем вычисляют составы промежуточных точек. Первая промежуточная точка (T_1) делит отрезок e_3e_2 , соединяющий две невариантные точки ограничивающих систем с мак-

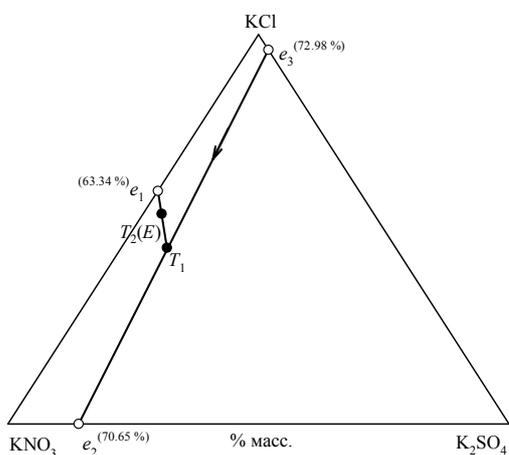


Рис. 1. Прогнозирование состава эвтонического раствора в системе $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

симальным содержанием воды, на две части в соотношении (1). Вторая промежуточная точка (T_2) делит отрезок T_1e_1 на две части в соотношении (2). Последняя промежуточная точка (T_2) является искомым предполагаемым составом трехкратно насыщенного раствора E . Результаты расчетов приведены в табл. 1. На основании предполагаемого состава эвтонического раствора T_2 рассчитывается структура изогидрического разреза невариантной области системы (рис. 2):

$$e_3T_1/T_1e_2 = \{H_2O\}_{e_3} / \{H_2O\}_{e_2} \quad (1)$$

$$T_1T_2/T_2e_1 = \{H_2O\}_{T_1} / \{H_2O\}_{e_1} \quad (2)$$

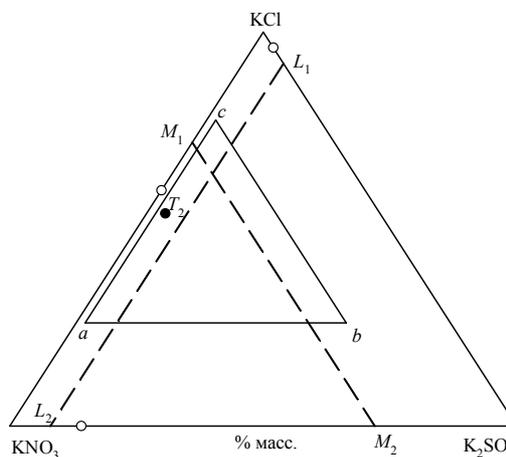


Рис. 2. Планирование сечений для определения границ изогидрического разреза невариантной области системы $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1

Составы невариантных и промежуточных точек в системе $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$

Точка	Состав жидкой фазы, % масс.				Твердая фаза
	KNO_3	K_2SO_4	KCl	H_2O	
e_3	0,00	1,07	25,95	72,98	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$
T_1	12,88	2,56	12,76	71,79	
e_2	25,36	4,01	0,00	70,64	$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
$T_2(E)$	13,83	1,20	17,63	67,34	
e_1	14,66	0,00	21,92	63,42	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$

Составы на границах невариантных областей установлены с помощью изогидрических разрезов [19, 20]. Планирование сечений для определения границ изогидрического разреза невариантной области в системе KNO_3 – K_2SO_4 – KCl – H_2O при 25 °С показано на рис. 2. Все составы исходных смесей компонентов в сечениях разреза готовили добавлением к раствору одной соли двух других солей. В сечениях L_{12} к раствору сульфата калия в воде добавляли соли: KNO_3 , KCl . В сечении M_{12} использовали раствор нитрата калия, к которому добавляли соли K_2SO_4 и KCl . Экспериментально полученные составы l_2 и m_2 располагаются на грани невариантной области K_2SO_4 – T_2 – KNO_3 . Состав точки l_1 располагается на грани K_2SO_4 – T_2 – KCl . Состав точки m_1 находится на грани KCl – T_2 – KNO_3 . Состав эвтонического раствора ($E_{экс.}$) вычислен по значениям коэффициентов на каждой грани (табл. 2) по формулам (3) и (4).

$$W = \frac{100}{(1+K_A+K_C+K_D)} \quad (3)$$

$$X = K_{A,C,D} \cdot W \quad (4)$$

где W – содержание воды в тройном невариантном растворе, K_A – отношение содержания нитрата калия к содержанию воды, K_D – отношение содержания сульфата калия к содержанию воды, K_C – отношение хлорида калия к содержанию воды, X – содержание солевого компонента в эвтоническом растворе, $K_{A,C,D}$ – соответствующий коэффициент. Результат вычисления приведен в табл. 2. Как видно из таблицы, спрогнозированный состав (T_2) отличается от экспериментального (E_{ACD}) не более чем на 5% масс. по хлориду натрия и воде, и менее чем на 1% по нитрату и сульфату

калия. Прогноз такой точности позволяет значительно минимизировать экспериментальное исследование по времени и реактивам.

Таблица 2

Составы точек на границах невариантной области изогидрического разреза системы $KNO_3(A)$ – $K_2SO_4(D)$ – $KCl(C)$ – H_2O при 25 °С и вычисленный состав эвтонического раствора (E_{ACD})

Точка	Состав жидкой фазы, % масс.				Соотношение компонентов		
	A	D	C	H ₂ O	{C} {H ₂ O}	{A} {H ₂ O}	{D} {H ₂ O}
m_2	14,0 1	19,1 4	16,8 1	50,0 4	0,336	0,006	0,234
l_2	29,2 3	4,00	16,7 3	50,0 4			
m_1	14,0 1	0,32	35,6 3	50,0 4	0,335	0,006	0,234
l_1	11,7 0	4,00	34,2 6	50,0 4			
Средние значения коэффициентов					0,335	0,006	0,234
Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.				Твердая фаза(ы);		
	A	D	C	H ₂ O	(4).		
T_2	14,8 3	1,20	17,6 3	67,3 4	A + B + C		
E_{ACD}	14,8 3	0,41	21,3 1	63,4 5	То же		

В системе $KH_2PO_4(B)$ – $K_2SO_4(D)$ – $KCl(C)$ – H_2O по составам эвтонических растворов ограничивающих систем (формулы 1 и 2) вычислен предполагаемый состав трехкратно насыщенного раствора (E_{BCD}^* , табл. 3) и рассчитаны два изогидрических разреза с содержанием воды 55,0 и 65,0 % масс. Исследованы шесть сечений и получены по два состава на каждой границе невариантной области. По формулам (3), (4) вычислен состав эвтонического раство-

ра, насыщенный дигидрофосфатом калия, сульфатом калия и хлоридом калия (E_{BCD} , табл. 3).

В системе $KNO_3(A)-KH_2PO_4(B)-K_2SO_4(D)-H_2O$ по формулам (1) и (2) рассчитан предполагаемый состав трехкратно насыщенного раствора (E_{ABD}^* , табл. 3). Изучены два изогидрических разреза с содержанием воды 52,0 и 57,0 % масс. и установлено два состава на каждой грани невариантной области системы. По формулам (3) и (4) вычислен состав эвтонического раствора, насыщенный дигидрофосфа-

том калия, сульфатом калия и нитратом калия (E_{ABD} , табл. 3).

Исходными данными для расчета предполагаемого состава эвтонического раствора (E_{ABCD}) в пятикомпонентной системе $KNO_3(A)-KH_2PO_4(B)-KCl(C)-K_2SO_4(D)-H_2O$ являются эвтоники ограничивающих ее четырехкомпонентных систем (табл. 3). Последовательным вычислением ряда промежуточных точек (T_i) находим точку T_3 , которая и является предполагаемым составом четырехкратно насыщенного раствора E_{ABCD} .

Таблица 3

Составы невариантных и промежуточных точек в системе $KNO_3(A)-KH_2PO_4(B)-KCl(C)-K_2SO_4(D)-H_2O$ при 25 °С

Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.					Твердая фаза
	$KNO_3(A)$	$KH_2PO_4(B)$	$KCl(C)$	$K_2SO_4(D)$	H_2O	
$E_{BCD}(E_{BCD}^*)$	–	3,12(5,72)	24,10(19,17)	0,58(1,62)	72,20(73,49)	B+C+D
T_1	10,67	5,83	11,65	2,08	69,78	
$E_{ABD}(E_{ABD}^*)$	20,64(17,63)	8,37(8,73)	–	3,48(2,36)	67,51(71,29)	A+B+D
T_2	12,85	2,78	16,71	1,21	66,46	
$E_{ACD}(E_{ACD}^*)$	14,83(14,83)	–	21,31(17,63)	0,41(1,20)	63,45(67,34)	A+C+D
$T_3 (E_{ABCD})$	13,31	2,47	18,99	0,59	64,64	A+B+C+D
$E_{ABC}[15]$	13,75	2,18	21,16	–	62,91	A+B+C

Границы невариантной области определяют структуру фазовых областей системы, число и характер взаимодействия всех твердых фаз, образующихся в системе. На основании вычисленного состава эвтонического раствора (T_3) рассчитана структура фазовых областей системы $KNO_3(A)-KH_2PO_4(B)-KCl(C)-K_2SO_4(D)-H_2O$ при 25 °С. В пятикомпонентной системе границами невариантной области являются гиперплоскости, задаваемые точками составов эвтонического раствора E и безводных солевых компонентов. На рис. 3 представ-

лена проекция пятикомпонентной системы в виде произвольной фигуры на плоскости. Изображение системы в виде произвольной проекции позволяет увидеть «дерево» линий моновариантных равновесий, образующих контуры поверхностей начала кристаллизации одной, двух, трех и четырех солей. В системе $KNO_3(A) - KH_2PO_4(B) - KCl(C) - K_2SO_4(D) - H_2O$ при 25 °С наибольший объем кристаллизации наблюдается у сульфата калия, наименьший – у хлорида калия.

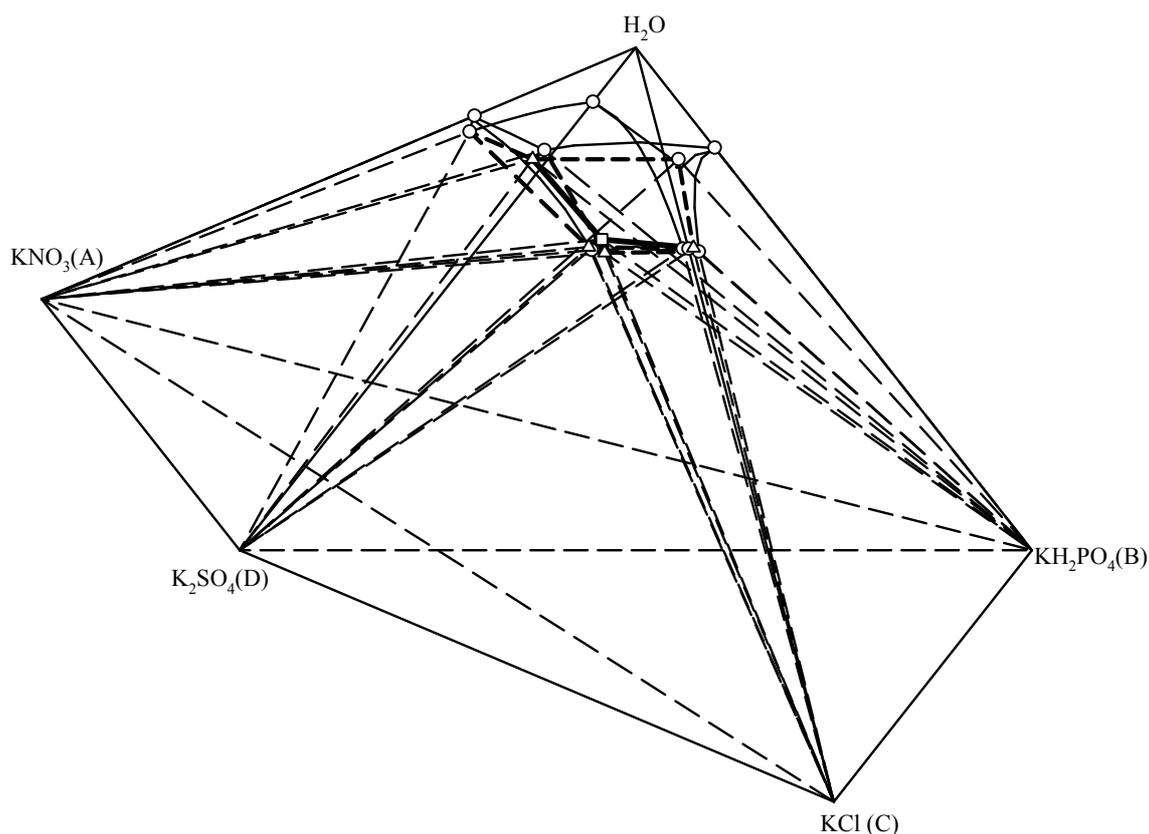


Рис. 3. Объемы кристаллизации индивидуальных солей в системе $\text{KNO}_3(\text{A})\text{--KH}_2\text{PO}_4(\text{B})\text{--KCl}(\text{C})\text{--K}_2\text{SO}_4(\text{D})\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С

В таблице 4 приведены составы эвтонических растворов в водно-солевой системе, образованной нитратом калия, дигидрофосфатом калия, хлоридом калия и сульфатом калия. Состав с максимальным содержанием питательных веществ и минимальным содержанием воды соответствует эвтоническому раствору системы $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$. В составе E_{ACD} , e_{AC} , при сумме питательных веществ равной 23, нет фосфора. Наибольший интерес представляет состав раствора, насыщенного всеми солями E_{ABCD} , содержащий серу в качестве микроэлемента.

Выводы

Оптимизированным методом сечений установлены составы фаз, участвующих в невариантных равновесиях, в ограняющих четырехкомпонентных системах $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{KNO}_3\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С. На основании полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма пятикомпонентной системы. На диаграмме состояния системы $\text{KNO}_3\text{--KH}_2\text{PO}_4\text{--KCl--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С показаны линии моновариантного равновесия, выделены области кристаллизации индивидуальных солевых компонентов. Рассчитаны значения N, P_2O_5 и K_2O в составах насыщенных растворов системы.

Таблица 4

**Величины N, P₂O₅ и K₂O в составах двух-, трех- и четырехкратно насыщенных растворов
в системе KNO₃(A)–KH₂PO₄(B)–KCl(C)–K₂SO₄(D)–H₂O при 25 °С**

Точка	Состав, % масс.					NPK, % масс.			Сумма питательных веществ
	KNO ₃	KH ₂ PO ₄	KCl	K ₂ SO ₄	H ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
E_{ABC}	13,75	2,18	21,16	–	62,91	2	1	21	24
E_{ACD}	14,67	–	21,23	0,48	63,62	2	–	21	23
E_{ABD}	20,64	8,37	–	3,48	67,51	3	4	14	22
E_{BCD}	–	3,12	24,10	0,58	72,20	–	2	17	18
E_{ABCD}^*	13,31	2,47	18,99	0,59	64,64	2	1	19	23
e_{AC}	14,72	–	21,94	–	63,34	2	–	21	23
e_{AB}	21,73	9,53	–	–	68,73	3	5	13	21
e_{BD}	–	17,7	–	6,27	76,03	–	9	10	19
e_{BC}	–	3,58	24,66	–	71,75	–	2	17	19
e_{AD}	25,21	–	–	4,14	70,65	3	–	14	17
e_{CD}	–	–	25,95	1,07	72,98	–	–	17	17

* – вычисленный состав

Библиографический список

1. Минеев В.Г. Агрохимия. М.: Колос, 2004. 720 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Л.: Химия, 1970. Ч. II. С. 384.
3. Jancaitiene K., Slinksiene R. Solid-liquid equilibrium in liquid compound fertilizers. Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2018. Vol. 24, № 1. P. 59–68.
4. Кореньков Д.А. Агрохимия азотных удобрений. М.: Наука, 1976. 222 с.
5. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 464 с.
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
7. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
8. Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений: патент 2529163 Российская Федерация / Кистанова Н.С., Кудряшова О.С.,

- Мазунин С.А. и др.; – № 2013104530; заявл. 5.01.2013; опубл. 31.07.2014.
9. *Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsuikov A.V.* Efficient methods to study phase equilibria in multinary aqueous systems // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62, № 5. P. 539–544.
10. *Кистанова Н.С., Чистина Ю.А.* Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия.* 2018. Т. 8, вып. 3. С. 286–291.
11. *Кистанова Н.С., Белослудцева А.И.* Исследование моновариантного равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия.* 2019. Т. 9, вып. 4. С. 331–336.
12. *Справочник по растворимости солевых систем: в 3 т. Т. 3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В.В. Кафарова и др. Л.: Наука, 1969.*
13. *Кистанова Н.С., Коротких С.А.* Фазовые равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С // *Изв. Саратов. Ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2017. Т. 17, вып. 4. С. 389–393.
14. *Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С.* Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°С // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия.* 2016. Т. 23, вып. 3. С. 77–84.
15. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, вып. 11. С. 2630–2637.
16. *Кудряшова О.С., Мазунин С.А.* Пермская школа профессора Р.В. Мерцлина // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия.* 2016. Т. 22, вып. 2. С. 17–40.
17. *Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуиков А.В.* Эффективные способы исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах // *ЖНХ.* 2017. Т. 62, вып. 5. С. 538–544.
18. *Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И.* Оптимизация исследования многокомпонентных водно-солевых систем методом сечений // *Наука и инновации XXI века : материалы VII окружной конф. молодых ученых, 23–24 нояб. 2006 г. В 2 т. Сургут: Изд-во СурГУ, 2007. Т.1 С. 110–112. ISBN 5-89545-231-07.*
19. *Воскобойников Н.Б.* Метод изучения четверных взаимных водно-солевых систем // *ЖНХ.* 1982. Т. 27, вып. 10. С. 2634–2640.
20. *Елсуиков А.В., Мазунин С.А.* Изогидрические разрезы водно-солевых систем для решения различных задач // *ЖНХ.* 2017. Т. 62, вып. 5. С. 545–550.

References

1. *Mineev V.G.* (2004), *Agrokhimia*. [Agrochemistry], Moscow, SU. (In Russ.)
2. *Позин М.Е.* (1970), *Tekhnologiiia mineralnykh solei*. [Technology of mineral salts], Chimia, Saint Petersburg. (In Russ.)
3. *Jancaitiene K. and Slinksiene, R.* (2018), "Solid-liquid equilibrium in liquid compound fertilizers", *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* Vol. 24, no. 1. pp. 59–68.
4. *Korenkov D.A.* (1976), *Agrokhimiaia azotnykh udobrenii*. [Agrochemistry of nitrogen fertilizers], Nauka, Moscow. (In Russ.)
5. *Viktorov M.M.* (1972), *Graficheskie raschety v tekhnologii neorganicheskikh veshchestv*.

- [Graphic computation in inorganic compound technology], *Chimia*. Saint Petersburg. (In Russ.).
6. Anosov V.Ia., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ia. (1976), *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Basics of physicochemical analysis.] Nauka, Moscow. (In Russ.).
 7. Milheeva V.I. (1975), *Metod fiziko-khimicheskogo analiza v neorganicheskom sinteze*. [The method of physicochemical analysis in the inorganic synthesis]. Nauka, Moscow. (In Russ.).
 8. Kistanova N.S., Kudriashova O.S., Mazunin S.A., et al. (2014), *Sposob opredeleniia sostavov vysokokontsentririrovannykh zhidkikh kompleksnykh udobrenii*. [The method for determination the composition of highly concentrated liquid complex fertilizers], Russia, RU, Pat. 2529163.
 9. Mazunin S.A., Noskov M.N. and Elsukov A.V. (2017), "Efficient methods to study phase equilibria in multinary aqueous systems", *Russ. J. Inorg. Chem.* Vol. 62. no 5. pp. 539–544.
 10. Kistanova N.S., Chistina Iu.A. (2018), "The investigation of invariant phase equilibria for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 8 (3). pp. 286–291. (In Russ.).
 11. Kistanova N.S., Belosludceva A.I. (2019), "The investigation of invariant phase equilibria for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 9 (4). pp. 331–336. (In Russ.).
 12. Kogan V.B., Ogorodnikov C.K., Kapharov V.V. (1969), *Solubilities of Inorganic Compounds*, in Kapharov, V.V. (ed.), Vol. 3, no 2. Nauka, St.-Petersburg,
 13. Kistanova N.S., Korotkikh S.A. (2017), "Phase equilibrium for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C", *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*". Vol. 17. no. 4. pp. 389–393. (In Russ.).
 14. Shabanov R.A., Khazeev A.V., Kistanova N.S. (2016), "Phase diagram for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 25°C", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 23 (3). pp. 77–84. (In Russ.).
 15. Zhuravlev E.F., Sheveleva A.D. (1960), "The investigation water-salt systems by method of section", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 5. no. 11, pp. 2630–2637.
 16. Kudryashova O.S., Mazunin S.A. (2016), "Perm school of thought of R.V. Mertslin", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 22 (2). pp. 17–40. (In Russ.).
 17. Mazunin, S.A., Noskov, M.N., Elsukov, A.V. (2017), "Efficient methods of study phase equilibria in multinary aqueous systems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
 18. Kistanova N.S., Mazunin S.A., Frolova S.I. (2007), "Optimization of the multicomponent water-salt systems study by the method of sections", *PROC. 7th young scientists' Conf. "Science and Innovation"*, 23-24 November 2006, Surgut, pp. 110-112.
 19. Voskoboynikov, N.B. (1982), "The method of the quaternary reciprocal water-salts Systems investigation", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, no 10, pp. 2634–2640.
 20. Elsukov A.V., Mazunin S.A. (2017), "Izohydric sections of water-salt systems for solving various problems", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 545–550.

Об авторах

Белослудцева Анна Игоревна,
выпускник
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Шабанов Роман Андреевич,
выпускник
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

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

Жаворонкова Мария Сергеевна,
выпускник
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Belosludceva Anna Igorevna,
graduate
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Shabanova Roman Andreevich,
graduate
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

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

Zhavoronkova Mariia Sergeevna,
graduate
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Информация для цитирования:

Белослудцева А.И., Шабанов Р.А., Кистанова Н.С., Жаворонкова М.С. Определение фазовых равновесий и построение диаграммы системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 246–256. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-246-256.

Belosludtseva A.I., Shabanov R.A., Kistanova N.S., Zhavoronkova M.S. *Opredelenie fa-zovykh равновесий i postroenie diagrammy sistemy $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ pri 25°C* [Study of phase equilibrium and construction of phase diagram for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 246–256 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-246-256.

УДК 004.942.001.57

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-257-267

Х.П. Наврузов¹, И.Н. Ганиев¹, Х. Амонулло¹, Б.Б. Эшов², Н.М. Муллоева²¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Таджикистан²Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана», Душанбе, Таджикистан**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pb-Zn**

В режиме «охлаждения» путем сравнения кривых охлаждения эталона (Pb марки C00) и исследуемых образцов изучено влияние легирования свинца добавками цинка на теплоемкость и термодинамические функции сплавов. Расчеты проводились с применением компьютерной техники и программы «Sigma Plot». Выполненные исследования показали, что с ростом температуры количество цинка, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются.

Ключевые слова: сплавы система Pb-Zn; теплоемкость; коэффициент теплоотдачи; режим «охлаждения»; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса

H.P. Navruzov¹, I.N. Ganiev¹, H. Amonullo¹, B.B. Eshov², N.M. Mulloeva²¹Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan²State Scientific Institution "Center for Research of Innovative Technologies under the National Academy of Sciences of Tajikistan", Dushanbe, Tajikistan**HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ALLOYS
OF THE Pb-Zn SYSTEM**

In the "cooling" mode, by comparing the cooling curves of the standard (Pb grade C00) and the samples under study, the effect of lead alloying with zinc additions on the heat capacity and thermodynamic functions of alloys was studied. The calculations were carried out using computer technology and the Sigma Plot program. The performed studies have shown that with increasing temperature and the amount of zinc, the heat capacity, heat transfer coefficient, enthalpy and entropy of alloys increase, while the Gibbs energy value decreases.

Keywords: Pb-Zn system alloys; heat capacity; heat transfer coefficient; "cooling" mode; enthalpy; entropy; Gibbs energy

Введение

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца как материала анода в условиях анодной поляризации, а также в ее отсутствие оказывают р-элементы в каждой из групп. Такое влияние особенно проявляют элементы, имеющие близкие к свинцу межатомные расстояния, параметры решетки, атомные радиусы и образующие со свинцом твердые растворы и промежуточные фазы [1–3].

Цинк как легирующий компонент свинца относится к d-элементам. Как известно, свойства d-переходных элементов определяются строением внешней электронной оболочки. Это подтверждается данными об энергиях ионизации [4, 5].

Свинец и цинк в жидком состоянии обладают широкой областью несмешиваемости (от 0.9 до 98 мас.% Pb) и ограниченной взаимной растворимостью. Растворимость цинка в свинце при эвтектической температуре составляет 0.05 мас.%. Эвтектика кристаллизуется при содержании 0.5 мас.% свинца в цинке [6].

В растворе серной кислоты присадки цинка к свинцу ускоряют коррозию сплавов [6].

В литературе нет сведений о влиянии добавок цинка на теплоемкость и термодинамические свойства свинца. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача восполнения указанных недостатков.

Теория метода и схема установки для исследования теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения»

Удельная теплоемкость вещества зависит от скорости охлаждения тела, нагретого до температуры выше температуры окружающей

среды. Сравнивая между собой при одинаковых условиях скорости охлаждения двух образцов можно по известной теплоемкости эталона найти теплоемкость другого, т.е. исследуемого образца.

Количество тепла dq , теряемого телом с поверхности dS за время $d\tau$, согласно закону охлаждения, пропорционально разности температур поверхности T и окружающей среды T_0

$$dQ = \alpha(T - T_0)dSdT, \quad (1)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, являющийся сложной функцией геометрических характеристик тела, состояния поверхности и окружающей среды. Он также зависит от температуры окружающей среды, вязкости, ее плотности, наличия и скорости конвективных токов.

Количество тепла dq по уравнению теплового баланса можно представить как произведение массы элемента на удельную теплоемкость и понижение температуры, произошедшее за то же время $d\tau$:

$$dq = cdm dT = c\rho dV dT. \quad (2)$$

Величину понижения температуры dT , в свою очередь, можно представить как произведение скорости охлаждения $dT/d\tau$ на $d\tau$. Тогда приравнивая выражения (1) и (2), получим

$$\alpha(T - T_0)dSd\tau = c\rho \frac{dT}{d\tau} d\tau dV. \quad (3)$$

Интегрируя обе части, получим для всего образца

$$\int_V c\rho \frac{dT}{d\tau} d\tau dV = \int_S \alpha(T - T_0)dS. \quad (4)$$

Считая, что c , ρ и $dT/d\tau$ одинаковы для любых точек образца, а α , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности, будем иметь

$$c\rho \frac{dT}{d\tau} V = \alpha(T - T_0)S. \quad (5)$$

Если возьмем два образца одинаковой формы и размеров (эталона и исследуемого образца) с равными V и S и нагретыми до одной и той же температуры T , то для них

$$\begin{aligned} c_1\rho_1\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 V &= \alpha(T - T_0)S, \\ c_2\rho_2\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 V &= \alpha(T - T_0)S, \end{aligned} \quad (6)$$

отсюда

$$c_1\rho_1 V \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = c_2\rho_2 V \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (7)$$

Так как $\rho_1 V = m_1$ и $\rho_2 V = m_2$, где m_1 и m_2 соответственно массы 1-го и 2-го образца, то

$$c_1\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 m_1 = c_2\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 m_2 \quad (8)$$

откуда

$$c_2 = c_1 \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 m_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 m_2}. \quad (9)$$

Таким образом, зная теплоемкость эталона, скорости остывания и массы, можно найти теплоемкость исследуемого образца по формуле (9).

Скорости охлаждения образцов определяются по данным кривых охлаждения (термограммы). Термограмма представляет собой зависимость температуры от времени при охлаждении образца в неподвижном воздухе.

Сплавы для исследования получали в графитовых тиглях из свинца марки С00 (ГОСТ 22861-93), металлического цинка марки ЦВ00 (ГОСТ 3640-94), в шахтных лабораторных пе-

чах типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) при температурах 500–600 °С. Взвешиванием контролировали массу шихты и полученных сплавов. При отклонении массы сплавов от веса шихты более чем на 1–2% отн. синтез сплавов проводили заново. Из полученных таким образом сплавов в графитовый кокиль отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

По методикам, описанным в работах [6–13], проводилось измерение теплоемкости. Схемы установки для измерения теплоемкости приведены на рис. 1. Электродпечь (3) смонтирована на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DI9208L» (7). Электродпечь запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L», фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец и эталон в электродпечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (8). Образец и эталон одновременно выдвигаем из электродпечи и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» на компьютер через каждый 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона.

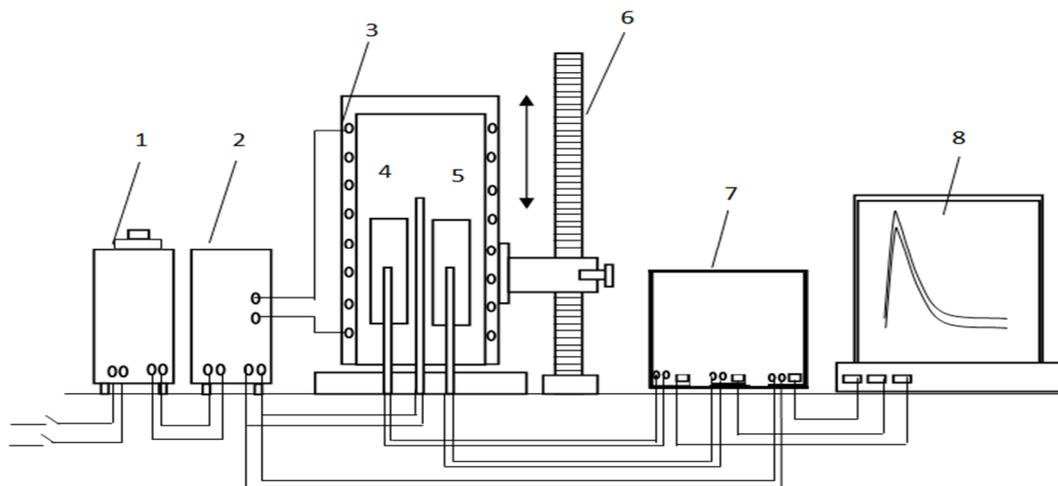


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла $0,1^{\circ}\text{C}$. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40°C до 400°C составляла $\pm 1\%$. Погрешность измерений теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4–6%, в зависимости от температуры. Результаты измерений обрабатывались с помощью про-

граммы MS Excel, а графики строились с использованием программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции, лежащие в интервале $R_{\text{корр}}=0,9989\div 1,00$, свидетельствуют о правильности выбора аппроксимирующей функции.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментально кривые охлаждения образцов из сплавов системы Pb-Zn представлены на рис. 2,а.

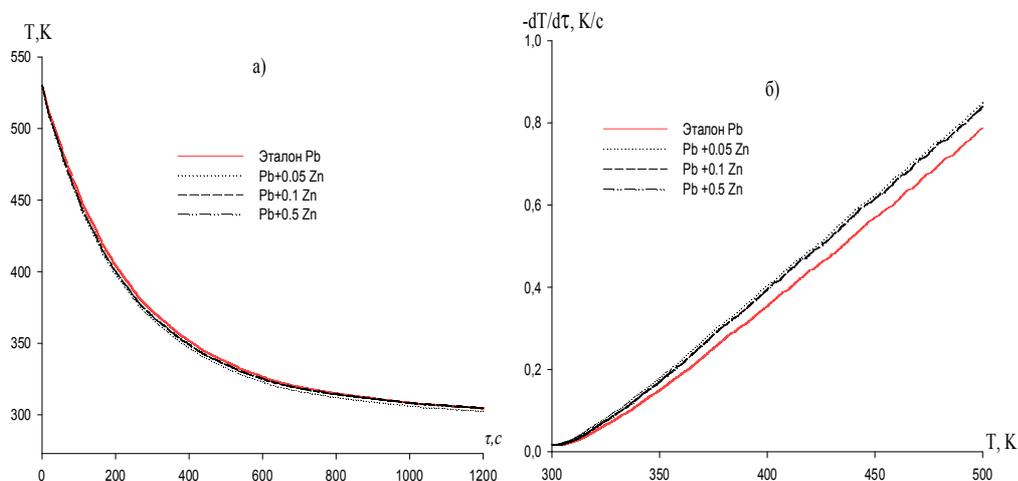


Рис. 2. Зависимость температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения образцов из сплавов системы Pb-Zn от температуры (б)

Полученные зависимости температуры сплавов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (10)$$

где a, b, p, k – постоянные константы для изучаемых образцов, t – время их охлаждения.

Дифференцируя (10) по τ , имеем уравнение для определения скорости охлаждения образ-

цов из сплавов виде зависимости (11), которое представлено на рис. 2,б:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (11)$$

В таблице 1 представлены значения постоянных a, b, p, k, ab, pk в уравнении (11) для исследованных сплавов.

Таблица 1

Значения постоянных a, b, p, k, ab, pk в уравнении (11) для сплавов системы Pb-Zn и эталона (Pb марки С00)

Содержание цинка в свинце, мас.%	a, K	b, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	$a \cdot b, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, K \cdot c^{-1}$
Эталон	209,36	4,33	319,27	4,31	9,07	1,38
0.05 Zn	207,27	4,60	319,12	4,77	9,54	1,52
0.1 Zn	207,28	4,60	321,12	4,73	9,54	1,52
0.5 Zn	207,28	4,60	321,52	4,73	9,54	1,52

Для температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы Pb-Zn получено общее уравнение типа:

$$c = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (12)$$

В таблице 2 обобщены значения коэффициентов в уравнений (12).

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнении (12) для сплавов системы Pb-Zn и эталона (Pb марки С00)

Содержание цинка в свинце, мас.%	$a,$ Дж/кг·К	$b,$ Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-3},$ Дж/кг·К ³	$d \cdot 10^{-6},$ Дж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Эталон	105,600	0,094	-0,085	0,05	1,0
0.05 Zn	-71,074	1,349	-2,960	2,24	0.9988
0.1 Zn	-53,685	1,216	-2,630	1,98	0.9988
0.5 Zn	-72,862	1,362	-2,970	2,24	0.9989

Результаты расчета c по уравнениям (9) и (12) через 50 К представлены в табл. 3 и на рис. 3,а. Теплоемкость сплавов от температуры и концентрации цинка в свинце увеличивается.

Температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Zn вычислили, используя экспериментально полученные

значения скорости охлаждения образцов и их удельную теплоемкость по уравнению:

$$\alpha = \frac{cm \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (13)$$

где T_0 и T – температуры окружающей среды и образца; m , S – масса исследуемого образца и

площадь поверхности, соответственно. Температурная зависимость α для сплавов системы Pb-Zn представлена на рис. 3,б. Видно, что с ростом температуры и добавок цинка в свинце α увеличивается.

Таблица 3

Температурная зависимость c (Дж/(кг·К)) сплавов системы Pb-Zn и эталона (Pb марки С00)

Содержание цинка в свинце, мас.%	Т.К					Рост c , %
	300	350	400	450	500	
Эталон	127,50	130,23	132,80	135,24	137,60	9,6
0.05 Zn	127,67	134,48	138,24	140,65	143,37	12,3
0.1 Zn	127,96	134,74	138,75	141,50	144,46	12,9
0.5 Zn	128,98	136,12	140,18	142,82	145,74	13,0
Рост c , %	1,16	4,5	5,5	5,6	5,9	

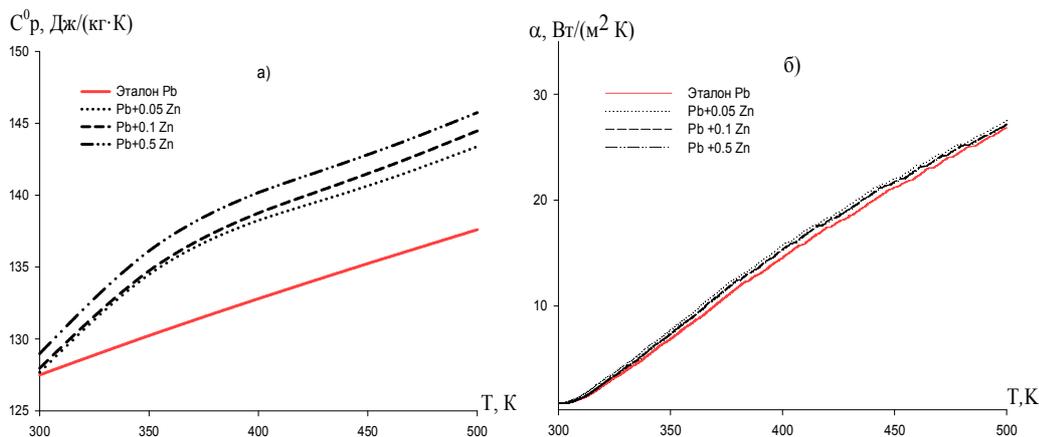


Рис. 3. Температурная зависимость c (а) и α (б) сплавов системы Pb-Zn

Расчет температурной зависимости термодинамических функций сплавов по уравнению

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (14)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (15)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (16)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

ям (14)–(16) проводится с помощью интеграла от удельной теплоемкости по (12):

Результаты расчета температурных изменений энтальпии (14), энтропии (15) и энергии Гиббса (16) сплавов системы Pb-Zn через 500 К представлены в табл.4.

Как известно [14, 15], элементы-модификаторы структуры металлов тормозят их рост, адсорбируясь на зарождающихся кристаллах. Результатом этого является уменьшение поверхностной энергии вновь зарождающихся кристаллов, что в свою очередь способствует образованию сплава с высокодисперсной структурной. По величине обобщенного момента, который характеризует адсорбционную способность металлов в зависимости от эффективности радиуса иона и заряда цинк располагается после свинца ($Pb_{7,1}^{2+}$). Металлы, расположенные правее свинца являются ак-

тивными модификаторами [16]. С учетом этого следует заключить, что увеличение теплоемкости свинца при его легировании цинком объясняется ростом степени гетерогенности структуры свинца. Диффузия в металлах быстрее происходит вдоль границ зерен, нежели в самих зернах. Наличие границ зерен влияет на такие свойства поликристаллов, как внутреннее трение, скольжение, тепловые и теплофизические свойства [17]. Таким образом, рост теплоемкости свинца при легировании его цинком можно объяснить изменением зернистости микроструктуры сплава. Это подтверждают имеющиеся предпосылки о роли модифицирующих добавок в изменении физико-химических и механических свойств сплавов [14, 15].

Таблица 4

Зависимость изменений термодинамических функций сплавов системы Pb-Zn и эталона (Pb марки С00) от температуры

Содержание кадмия в свинце, мас.%	Т.К.				
	300	350	400	450	500
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
Эталон	0,2358	6,6798	13,2562	19,9577	26,7791
+0.05 Zn	0,2359	6,8060	13,6333	20,6078	27,7037
+0.1 Zn	0,2364	6,8185	13,6642	20,6728	27,8180
+0.5 Zn	0,2383	6,8822	13,7991	20,8765	28,0859
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
Эталон	0,0008	0,0206	0,0382	0,0540	0,0684
+0.05 Zn	0,0008	0,0210	0,0393	0,0557	0,0706
+0.1 Zn	0,0008	0,0211	0,0393	0,0558	0,0709
+0.5 Zn	0,0008	0,0213	0,0397	0,0564	0,0716
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
Эталон	-0,0007	-0,5477	-2,0275	-4,3391	-7,4033
+0.05 Zn	-0,0007	-0,5548	-2,0701	-4,4506	-7,6140
+0.1 Zn	-0,0007	-0,5559	-2,0743	-4,4610	-7,6353
+0.5 Zn	-0,0007	-0,5609	-2,0938	-4,5041	-7,7093

* $T_0 = 298,15 K$

Выводы

1. В режиме «охлаждения» исследована теплоемкость и изменения термодинамических функций сплавов системы Pb-Zn в интервале температуры 300–500 К.

2. Установлено, что легирование свинца цинком увеличивает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию сплавов и уменьшает величину энергии Гиббса.

3. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов системы Pb-Zn увеличиваются, а значения энергии Гиббса – уменьшаются.

4. Рост теплоемкости и термодинамических функций свинца при его легировании цинком объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

Библиографический список

1. *Taranjot K., Jeewan Sh., Tejbir S.* Feasibility of Pb-Zn Binary Alloys as Gamma Rays Shielding Materials // *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2017. Vol 13, No 1. P. 222–225.
2. *Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S.* Formation of Cu-Pb alloys by means of liquid metal homogenization // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016. Vol. 57. P. 580–585.
3. *Asiful H.S., El-Sayed M.S., Sohail M.A., et al.* Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb-Sb alloys for lead acid battery spine produced by different casting methods // *PLOS ONE* 13(5): e0197227. 8 May 2018.
4. *Osório W.R., Rosa D.M., Garcia A.* Electrochemical behaviour of a Pb-Sb alloy in 0.5M NaCl and 0.5 MН₂SO₄ solutions // *Materials & Design* 2012. No. 34. P. 660–665.
5. *Osório W.R., Freitas E.S., Peixoto L.C., et al.* The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery components // *J. Power Sour.* 2012. No. 207. P. 183–190.
6. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 316 с.
7. *Ibrokhimov N., Ganiev I., Nizomov Z., et al.* Effect of cerium on the thermophysical properties of AMg2 alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. 2016. Vol. 117. P. 49–53.
8. *Ganiev I.N., Zokirov F.Sh., Sangov M.M., Ibrokhimov N.F.* Effect of calcium on the temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic functions variability of the AK12M2 alloy // *High Temperature*. 2018. Vol. 56. P. 867–872.
9. *Otajonov S.E., Ganiev I.N., Ibrokhimov N.F., Mahmudov M.* Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of strontium-alloyed AK1M2 alloy // *Modern Electronic Materials*. 2018. 4(3). P. 119–124.
10. *Ganiev I.N., Otadzhonov S.E., Ibrokhimov N.F., Makhmudov M.* Temperature dependence of the specific heat and change of the thermodynamic functions of AS1 alloy doped with strontium // *High Temperature*. 2019. Vol. 57. P. 22–26.
11. *Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., et al.* Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh 4.5 alloy doped with tin // *Russian Jour-*

- nal of Non-Ferrous Metals. 2019. Vol. 60. P. 139–145.
12. *Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., et al.* Temperature dependence of the specific heat and the changes in the thermodynamic functions of a bismuth-bearing AZh4.5 alloy // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. P. 17–24.
13. *Ganiev I.N., Norova M.T., Eshov B.B., et al.* Effect of scandium additions on the temperature dependences of the heat capacity and thermodynamic functions of aluminum–manganese alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. Vol. 121. P. 21–27.
14. *Мальцев М.В.* Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
15. *Ганиев, И.Н., Пархутик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю.* Модифицирование сплавов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.
16. *Брынцева В.И., Дунаев Ю.Д.* В кн.: Кинетики и механизм электрохимических реакций. Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. 47 с.
17. *Ван Бюрен.* Дефекты в кристаллах. М.;Л. ИЛ, 1962. 610 с.
1. Taranjot K., Jeewan Sh., Tejbir S. Feasibility of Pb-Zn Binary Alloys as Gamma Rays Shielding Materials // *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2017. Vol. 13. No 1. P. 222-225.
2. Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S. Formation of Cu-Pb alloys by means of liquid metal homogenization // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016. Vol. 57. P. 580-585.
3. Asiful H.S., El-Sayed M.S., Sohail M.A., Khan M., Muneer B., Mohammad A.A., Nabeel A. Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb-Sb alloys for lead acid battery spine produced by different casting methods // *PLOS ONE* 13(5): e0197227. 8 May 2018.
4. Osório W.R., Rosa D.M., Garcia A. Electrochemical behaviour of a Pb-Sb alloy in 0.5m NaCl and 0.5 MH₂SO₄ solutions // *Materials & Design* 2012. No. 34. P. 660-665.
5. Osório W.R., Freitas E.S., Peixoto L.C., Spinelli J.E., Garcia A. The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery components // *J. Power Sour.* 2012. No. 207. P. 183-190.
6. Dunaev Yu.D. Nerastvorimyye anody iz splavov na osnove svintsya [Insoluble lead alloy anodes]. -Alma-Ata: "Science" of the Kazakh SSR. 1978. 316 p.
7. Ibrokhimov N., Ganiev I., Nizomov Z., Ganieva N., Ibrokhimov S. Effect of cerium on the thermophysical properties of AMg2 alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. 2016. Vol. 117. P. 49-53.
8. Ganiev I.N., Zokirov F.Sh., Sangov M.M., Ibrokhimov N.F. Effect of calcium on the temperature dependence of the heat capacity and thermodynamic functions variability of the AK12M2 alloy // *High Temperature*. 2018. Vol. 56. P. 867-872
9. Otajonov S.E., Ganiev I.N., Ibrokhimov N.F., Mahmudov M. Temperature dependence of the heat capacity and change in the thermodynamic functions of strontium-alloyed AK1M2 alloy // *Modern Electronic Materials*. 2018. 4(3). P. 119-124.

10. Ganiev I.N., Otadzhonov S.E., Ibrokhimov N.F., Makhmudov M. Temperature dependence of the specific heat and change of the thermodynamic functions of AS1 alloy doped with strontium // High Temperature. 2019. Vol. 57. P. 22-26.
11. Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K. Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh 4.5 alloy doped with tin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2019. Vol. 60. P. 139-145.
12. Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K. Temperature dependence of the specific heat and the changes in the thermodynamic functions of a bismuth-bearing AZh4.5 alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. P. 17-24.
13. Ganiev I.N., Norova M.T., Eshov B.B., Ibrokhimov N.F., Ibrokhimov S.Zh. Effect of scandium additions on the temperature dependences of the heat capacity and thermodynamic functions of aluminum–manganese alloys // Physics of Metals and Metallography. 2020. Vol. 121. P. 21-27.
14. Maltsev, M.V. Modifitsirovaniye struktury metallov i splavov [Modification of the structure of metals and alloys]. -M.: Metallurgy, 1984. 280p..
15. Ganiev, I.N., Parkhutik P.A., Vakhobov A.V., Kupriyanova I.Yu. Modifitsirovaniye siluminov strontsiyem [Modification of silumins with strontium]. -Minsk: Science and technology. 1985. 152 p.
16. Bryntseva V.I., Dunaev Yu.D. Kinetiki i mekhanizm elektrokhimicheskikh redaktsiy [In the book: Kinetics and the mechanism of electrochemical revisions]. -Alma-Ata "Naukak" KazSSR. 1977. 47 p.
17. Van Buren. Defekty v kristallakh [Defects in crystals]. M.L. IL. 1962. 610p.

Об авторах

Наврузов Хуршед Парвизович,
магистрант
Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана.
Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе,
проспект Айни 299/2.
тел.: (992) 93-144-55-55

Ганиев Изатулло Наврузович,
д.х.н., профессор, академик НАНТ,
зав. лабораторией Института химии В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана
Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе,
проспект Айни 299/2.
тел.: (992) 93-572-88-99
E-mail: ganiev48@mail.ru

About the authors

Navruzov Khurshed Parvizovich,
Master's student
Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin of the National Academy of Sciences of Tajikistan.
Republic of Tajikistan 734063, Dushanbe, Aini Avenue 299/2,
tel.: (992) 93-144-55-55

Ganiev Izatullo Navruzovich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of NAST, Head. laboratory of the Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin of the National Academy of Sciences of Tajikistan,
Republic of Tajikistan 734063, Dushanbe, Aini Avenue 299/2, tel.: (992) 93-572-88-99
E-mail: ganiev48@mail.ru

Хайрулло Амонулло,
к.т.н., ст. научный сотрудник Института химии
им. В.И. Никитина Национальной академии наук
Таджикистана.

Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе,
проспект Айни 299/2,
телефон (992) 903-33-40-65;
ст. научный сотрудник «Материаловедения, ме-
таллургические машины и оборудования» Та-
джикского технического университета им. М.С.
Осими.

Республика Таджикистан 734042, г. Душанбе,
проспект Раджабовых 10.
тел.: (992) 903-33-40-65

Эшов Бахтиер Бадалович,
д.т.н., доцент, директор Государственного науч-
ного учреждения «Центр исследования иннова-
ционных технологий при Национальной акаде-
мии наук Таджикистана»

Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе,
проспект Айни 299/2.
тел.: (992) 93-488-48-76
E-mail: ishov1967@mail.ru

Муллоева Нукра Мазабшоевна,
зав. лабораторией Государственного научного
учреждения «Центр исследования инновацион-
ных технологий при Национальной академии
наук Таджикистана»

Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе,
проспект Айни 299/2.
тел.: (992) 93-415-71-15

Khayrullo Amonullo,
Ph.D., senior researcher of the Institute of Chemistry
named after Nikitin National Academy of Sciences
of Tajikistan. Address: The Republic Of Tajikistan
734063, Dushanbe, 299/2 Ayni Street,
m.t: (992) 903-33-40-65

Eshov Bakhtiyor Badalovich,
Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
Director of the State Scientific Institution "Center for
Research of Innovative Technologies at the National
Academy of Sciences of Tajikistan".

Republic of Tajikistan 734063, Dushanbe, Aini Ave-
nue 299/2.
tel : (992) 93-488-48-76
E-mail: ishov1967@mail.ru

Mulloeva Nukra Mazabshoevna,
Head. laboratory of the State Scientific Institution
"Center for Research of Innovative Technologies at
the National Academy of Sciences of Tajikistan".
Republic of Tajikistan 734063, Dushanbe, Aini Ave-
nue 299/2.
tel.: (992) 93-415-71-15

Информация для цитирования:

Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Амонулло Х., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Жаворонкова М.С. Теплоемкость и термодинамические функции сплавов системы Pb-Zn // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 257–267. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-257-267.

Navruzov Kh.P., Ganiev I.N., Amonullo Kh., Eshov B.B., Mulloeva N.M., Zhavoronkova M.S. *Теплоемкость и термодинамические функции сплавов системы Pb-Zn* [Heat capacity and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Zn system] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 257–267 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-257-267.

УДК 543.422.3+54-438

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-268-276

С.А. Заболотных¹, С.А. Денисова²¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА (III) С АРСЕНАЗО III В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Рассмотрена возможность спектрофотометрического определения ионов лантана (III) с органическим красителем арсеназо III в присутствии анионогенного ПАВ алкилбензолсульфокислоты. Установлено влияние серной кислоты и алкилбензолсульфокислоты на вид и положение электронных спектров поглощения комплекса лантана с арсеназо III. Найдены оптимальные условия для проведения фотометрического анализа (максимумы светопоглощения, оптимальное значение pH, диапазон линейности градуировочного графика, молярный коэффициент поглощения). По предложенной методике определено содержание лантана в растворе после его осаждения с алкилбензолсульфокислотой.

Ключевые слова: лантан; арсеназо III; фотометрия; алкилбензолсульфокислота

S.A. Zabolotnykh¹, S.A. Denisova²¹Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF LANTHANUM (III) WITH ARSENAZO III IN THE PRESENCE OF ALKYL BENZENESULFONIC ACID

The possibility of spectrophotometric determination of lanthanum (III) with the organic dye Arsenazo III in the presence of anionic surfactant alkylbenzenesulfonic was considered. The effect of sulfuric acid and alkylbenzenesulfonic acid on the type and position of the electronic absorption spectra of the lanthanum with arsenazo III complex was established. The optimal conditions for photometric analysis (light absorption maxima, optimal pH value, linearity range of the calibration graph, molar absorption coefficient) were found. According to the proposed method, the content of lanthanum in the solution after its precipitation with alkylbenzenesulfonic acid was determined.

Keywords: lanthanum; arsenazo III; photometry; alkylbenzenesulfonic acid

Введение

Для определения РЗЭ, в частности лантана (III), в различных анализируемых объектах одним из наиболее подходящих методов является спектрофотометрический анализ, позволяющий определить РЗЭ с необходимой точностью, используя относительно недорогое и доступное оборудование. При этом в качестве органических реагентов для определения РЗЭ чаще всего применяют бис-азопроизводные хромотроповой кислоты, среди которых особо выделяется арсеназо III [1, 2]. Селективность определения достигается за счет возможности определения из кислых растворов [3].

В методе ионной флотации для концентрирования РЗЭ наибольшую популярность получил анионогенный ПАВ додецилсульфат натрия. В широком перечне работ представлены результаты по их флотации, количественному выделению и практически полному разделению в различных водных растворах [4–8].

В качестве замены додецилсульфата натрия может выступать анионное ПАВ алкилбензолсульфо кислота (АБСК), которая является сырьем для производства алкилбензолсульфонатов – компонентов моющих средств [9], ПАВ для экстракции [10, 11] и флотации руд [12–14]. АБСК обладает многими достоинствами, необходимыми для реагента в ионной флотации: является жидкостью, хорошо смешивается с водой, образует устойчивую пену, осаждает ионы металлов, а также является достаточно доступным реагентом.

Количества ПАВ, оставшиеся в растворе после флотации, могут оказывать большое влияние на фотометрические характеристики красителей и их комплексов с металлами при

определении [15–17]. В связи с этим, целью данной работы являлось установление возможности спектрофотометрического определения лантана с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфо кислоты. В работе представлены результаты по изучению влияния различных концентраций АБСК, а также серной кислоты, как модификатора pH, на оптические свойства комплекса.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. В работе использовали нитрат лантана 6-водный, «хч»; арсеназо III, «чда»; анионогенный ПАВ алкилбензолсульфо кислоту (ТУ 2481-026-05766480-2006, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10–14$, содержание основного вещества 96%); серную кислоту, концентрированную ($\rho = 1,82$ г/мл), «хч»

Исходный раствор лантана (III) 0,1 моль/л готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Концентрацию металла определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ксиленолового оранжевого [18]. Растворы арсеназо III 0,03 мас. % и алкилбензолсульфо кислоты 0,1 моль/л готовили растворением точной навески в воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением.

Аппаратура. Кислотность растворов (pH) контролировали на лабораторном иономере И-160М со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 (индикаторный) и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1 (сравнения). Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в стеклянных кюветах ($l=1$ см).

Для установления влияния АБСК или H_2SO_4 на оптические свойства комплекса лан-

тана с арсеназо III в колбы емкостью 25 мл помещали 2,5 мл 10^{-4} моль/л раствора лантана, 2,5 мл 0,03%-ного раствора реагента, рассчитанные количества ПАВ или серной кислоты, доводили до метки водой, перемешивали и снимали электронные спектры на фоне раствора красителя.

Построение градуировочного графика. В колбы емкостью 25 мл помещали 0,5–5 мл раствора La (III) с концентрацией иона металла 14 мкг/мл; 2,5 мл 0,03%-ного раствора реагента; 1,5 мл 10^{-3} моль/л раствора АБСК, 1,5 мл 0,01 моль/л раствора серной кислоты, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали, контролировали pH и измеряли оптическую плотность растворов относительно раствора реагента. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Определение остаточного содержания лантана в растворе после осаждения с АБСК проводили прямым методом и методом добавок. Для первого способа аликвоту раствора 2 мл переносили в колбу на 25 мл, вводили 2,5 мл 0,03%-ного раствора арсеназо III, 2,5 мл 0,01 моль/л раствора серной кислоты, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов относительно раствора реагента. Для метода добавок в колбу на 25 мл помещали 2 мл раствора после осаждения, добавляли 2,5 мл раствора La (III) с концентрацией иона металла 14 мкг/мл, 2,5 мл 0,03%-ного раствора арсеназо III, 2,5 мл 0,01 моль/л раствора серной кислоты, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов относительно раствора реагента.

Результаты и их обсуждение

Предварительные исследования. Для установления влияния добавок на комплекс лантана с арсеназо III предварительно на фоне воды сняты спектры лантана, красителя, их комплекса в отсутствие и в присутствии АБСК и/или серной кислоты (рис. 1).

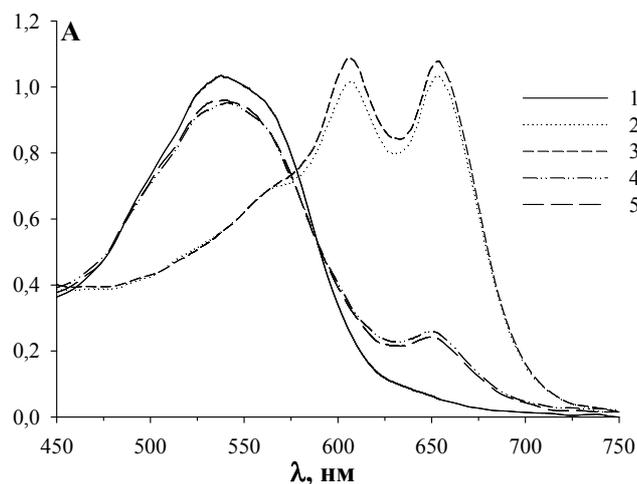


Рис. 1. Спектры на фоне воды: 1 – арсеназо III (pH 4,05); 2 – комплекса La с арсеназо III (pH 4,35); 3 – комплекса в присутствии АБСК (pH 4,05); 4 – комплекса в присутствии H_2SO_4 (pH 1,87); 5 – комплекса в присутствии АБСК и H_2SO_4 (pH 1,88)

($C_{La} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ар. III} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{АБСК} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 0,01$ моль/л, $l = 1,0$ см)

Максимум светопоглощения лантана лежит в УФ-области спектра (≈ 205 нм). Спектр раствора арсеназо III имеет максимум при 540 нм, у комплекса с лантаном – два пика при 612 и при 653 нм, что соответствует известным данным [2]. Контрастность реакции относительно второго максимума светопоглощения составляет 113 нм.

Как видно из рис. 1, введение АБСК не оказывает влияния на положение λ_{max} комплекса, но немного увеличивает интенсивность светопоглощения. Полученные спектры в присутствии серной кислоты практически совпадают со спектром реагента. Из этого можно сделать вывод, что комплекс металла с красителем

разрушается с ростом кислотности. Поэтому проведены более подробные исследования влияния различных количеств АБСК и серной кислоты на оптические характеристики комплекса.

Выявлено, что присутствие АБСК и/или серной кислоты практически не влияет на оптическую плотность растворов арсеназо III при λ_{\max} комплекса (табл. 1). Поэтому в качестве холостого раствора использовали раствор красителя. Последовательность введения реагентов практически не влияет на положение и высоту пиков. Однако при проведении дальнейших исследований компоненты вводили в следующей очередности: раствор лантана, раствор арсеназо III, АБСК, серная кислота.

Таблица 1

Влияние добавок на pH и интенсивность поглощения раствора арсеназо III
($C_{\text{Ар. III}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1,0$ см)

Добавка	pH	A ($\lambda_{\max} \text{ Ар III} = 540$ нм)	A ($\lambda_{\max} \text{ комплек-}$ са = 653 нм)
–	4,02	1,01	0,05
1,5 мл 10^{-3} моль/л АБСК	3,83	1,09	0,05
1,0 мл 10^{-3} моль/л АБСК	3,85	1,04	0,05
1,5 мл 1,0 моль/л H_2SO_4	1,22	1,05	0,02
1,5 мл 0,1 моль/л H_2SO_4	2,11	1,04	0,05
1,5 мл 0,01 моль/л H_2SO_4	2,98	1,03	0,06
1,5 мл 10^{-3} моль/л АБСК 1,5 мл 0,01 моль/л H_2SO_4	2,99	1,04	0,05

Влияние алкилбензолсульфокислоты. С ростом концентрации АБСК уменьшается pH раствора, так как АБСК является кислотой ($pK_a = 2,17$ [19]). Исследования показали, что интенсивность светопоглощения для пика при

653 нм в присутствии АПАВ немного увеличивается (табл. 2), но вид спектров не зависит от количества введенной АБСК. В связи с этим для построения градуировочного графика в смеси вводили количества АБСК из расчета: максимальное содержание La : АБСК = 1:3.

Таблица 2

Влияние концентрации АБСК на pH и интенсивность поглощения комплекса La с арсеназо III
($C_{\text{La}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Ар. III}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1,0$ см)

$C_{\text{АБСК}}$, моль/л	pH	A (653 нм)
–	4,35	0,480
$8 \cdot 10^{-5}$	4,06	0,543
$6 \cdot 10^{-5}$	4,14	0,535
$4 \cdot 10^{-5}$	4,24	0,530
$3 \cdot 10^{-5}$	4,305	0,532

Влияние серной кислоты. Введение серной кислоты оказывает значительное влияние на спектры комплексов лантана с арсеназо III. При повышении кислотности исчезает первый максимум (при 612 нм) и на кривых светопоглощения присутствует лишь один выраженный пик при 653 нм. При уменьшении содержания кислоты интенсивность светопоглощения увеличивается, даже становится выше, чем для комплекса в отсутствие кислоты, и достигает максимума при pH 3,05. Дальнейшее снижение кислотности (до pH 4,35) приводит к понижению оптической плотности (рис. 2). В связи с этим при построении градуировочного графика в смеси вводили 1,5 мл 0,01 моль/л раствора H_2SO_4 для создания pH 3.

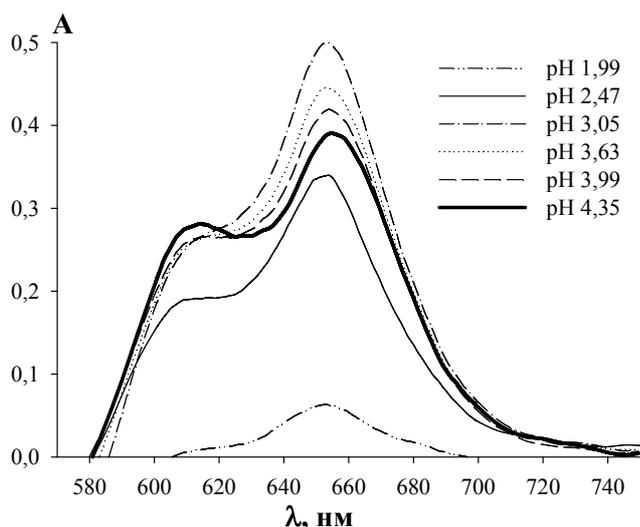


Рис. 2. Спектры комплекса на фоне арсеназо III от концентрации H_2SO_4 .

pH 4,35 – спектр комплекса в отсутствие кислоты. ($C_{La} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ar,III} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1,0$ см)

Градуировочному графику (рис. 3) соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов: $A = 0,0157 \cdot C_{La} - 0,056$ ($r^2 = 0,9999$), где A – оптическая плотность, C_{La} – концентрация лантана, мкг/25 мл.

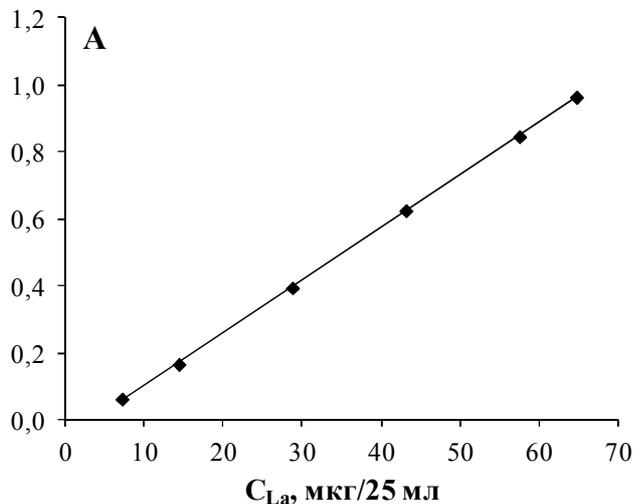


Рис. 3. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения лантана с арсеназо III ($C_{ABCK} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{H_2SO_4} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 653$ нм, $l = 1$ см, СФ-2000).

Окраска растворов устойчива в течение длительного времени. Закон Бэра выполняется в интервале содержания лантана в экстракте от 7 до 65 мкг, $\epsilon \approx 5,45 \cdot 10^4$, что также соответствует представленным ранее данным [2]. Предел

обнаружения, рассчитанный по методике [20], составил 4 мкг лантана.

Результаты проверки воспроизводимости методики фотометрического определения лантана с арсеназо III (метод «введено-найдено»), а также определения лантана в растворе после осаждения с АБСК различными способами представлены в табл. 3.

Таблица 3

Проверка воспроизводимости фотометрической методики (метод «введено-найдено») и результаты определения La в растворе после осаждения ($P = 0,95$)

Определяемый раствор	Найдено, мкг		
	$X_{cp} \pm \Delta X$	S_r	n
Воспроизводимость. Введено 36,0 мкг	36,7±1,0	0,003	19
Раствор после осаждения La (прямое определение)	14,0±1,4	0,016	6
Раствор после осаждения La (метод добавок)	15,0±0,9	0,011	6

Рассмотрено влияние концентраций анионогенного ПАВ алкилбензолсульфокислоты и серной кислоты на оптические характеристики комплекса лантана (III) с арсеназо III. Выбраны оптимальные условия для построения градуировочного графика и проведения анализа. Полученные результаты позволяют проводить определение лантана в остаточных водах после ионной флотации с АБСК.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и веществ» ПФИЦ УрО РАН.

Библиографический список

1. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: АТОМИЗДАТ, 1971, 350 с.
2. *Ермакова Н.В., Дашдэндэв Бурмаа, Иванов В.М. и др.* Определение лантана (III), тербия (III) и эрбия (III) в галогенидах и сульфатах щелочных металлов, допированных редкоземельными элементами // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 305–308.
3. *Пешкова В.М., Громова М.И.* Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М.: МГУ, 1965. 238 с.
4. *Лобачева О.Л.* Ионная флотация ионов иттербия с додецилсульфатом натрия из разбавленных водных растворов // Заметки ученого. 2015. № 4. С. 67–69.
5. *Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Мкртчян А.А. и др.* Ионная флотация Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 4-6 (46). С. 149–152. DOI: 10.18454/IRJ.2016.46.030
6. *Карпова А.Ю., Лобачева О.Л.* Ионная флотация самария (3+) // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. 2018. Т. 22. С. 62–65.
7. *Джевага Н.В., Лобачева О.Л.* Атомная спектроскопия при концентрировании суммы РЗЭ ионной флотацией // Естественные и технические науки. 2019. № 9 (135). С. 24–27. DOI: 10.25633/ETN.2019.09.02
8. *Lutsky D.S., Dzhhevaga N.V., Lobacheva O.L.* Extraction, Removal and Separation of Rare-Earth Elements in Aqueous Solutions // Естественные и технические науки. 2019. № 4 (130). С. 17–21. DOI: 10.25633/ETN.2019.04.13
9. *Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества: справочник. Л.: Химия, 1979. 376 с.
10. *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.
11. *Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е. и др.* Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфанола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 4. С. 516–522. DOI: 10.1134/S0044461819040121
12. *Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А. и др.* Применение алкилбензолсульфокислоты при флотации апатита из руд Хибинского месторождения // Обогащение руд. 2003. № 5. С. 19–21.
13. *Абрютин Д.В., Стрельцов К.А.* Перспективы применения процесса ионной флотации // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2013. № 3. С. 3–6.
14. *Медяник Н.Л., Тусунбаев Н.К., Варламова И.А. и др.* Удаление тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14, № 1. С. 18–26. DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26
15. *Саввин С.Б., Чернова Л.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251с.
16. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса лантана с

- арсеназо III // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, вып. 4. С. 412–419. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-412-419
17. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 3. С. 240–249. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-240-249
18. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 359 с.
19. 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. Серия: Химия. 2017. Т. 10, вып. 4. С. 536–544. DOI: 10.17516/1998-2836-0047
20. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
- no. 5, pp. 305–308. Т. 41, № 5. С. 305–308. (In Russ.).
3. Peshkova, V.M., and Gromova, M.I. (1965), *Prakticheskoye rukovodstvo po spektrofotometrii i kolo-rimetrii* [The practical guide to spectrophotometry and colorimetry]. MSU, Moscow, Russia. (In Russ.).
4. Lobacheva, O.L. (2015), “Ion Flotation of Ytterbium Ions with Sodium Dodecylsulfate from Dilute Aqueous Solutions”, *Notes of the scientist*. No. 4, pp. 67–69. (In Russ.).
5. Lobacheva, O.L., Berlinskii, I.V., Mkrtychyan, A.A., and Misnik, A.V. (2016), “Ion Flotation of Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ”, *International Research Journal*. No. 4-6 (46), pp. 149–152. (In Russ.). DOI: 10.18454/IRJ.2016.46.030
6. Karpova, A.U., and Lobacheva, O.L. (2018), “Ion Flotation of Samarium (3+) Ion”, *Fundamental and applied research in the modern world*. V. 22, pp. 62–65. (In Russ.).
7. Dzhevaga, N.V., and Lobacheva, O.L. (2019), “Atomic spectroscopy at concentration of the mixture of REE by ion flotation”, *Natural and technical sciences*. No. 9 (135), pp. 24–27. (In Russ.). DOI: 10.25633/ETN.2019.09.02
8. Lutsky, D.S., Dzhevaga, N.V., and Lobacheva, O.L. (2019), “Extraction, Removal and Separation of Rare-Earth Elements in Aqueous Solutions”, *Natural and technical sciences*. No. 4 (130), pp. 17–21. DOI: 10.25633/ETN.2019.04.13
9. Abramzon, A.A., Bocharov, V.V., and Gaevoy, G.M. (1979), *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: Spravochnik* [Surfactants: A Handbook], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.).
10. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2017), “Gel Extraction of Metal

References

- Ions by Diantiprylalkanes in Aqueous Stratified Systems Based on Alkylbenzenesulfonic Acid”, *Water Chemistry and Ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
11. Zabolotnykh, S.A., Gileva, K.O., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2019), “Comparison of extractive capacities of systems based on sulfonol, sodium dodecyl sulfate, or alkyl benzene sulfonic acid”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, V. 92, no 4, pp. 555–561. DOI: 10.1134/S1070427219040128
12. Brylyakov, Yu.Ye., Bykov, M.Ye., Kostrova, M.A., and Palamarchuk, G.K. (2003), “Application of Alkylbenzene Sodium Sulfo-acid in Flotation of the Khibini Deposit Apatite”, *Obogashchenie Rud*, no. 5, pp. 19–21. (In Russ.).
13. Abryutin, D.V., and Streltsov, K.A. (2013), “Prospects for the Use of the Ion Flotation Process”, *Universities Proceedings*. No. 3, pp. 3–6. (In Russ.).
14. Medyanik, N.L., Tussupbayev, N.K., Varlamova, I.A., Girevaya, Kh.Ya., and Kalugina, N.L. (2016), “Removing of Heavy Metals from Solutions by the Ion Flotation Method”, *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*. V. 14, no. 1, pp. 18–26. (In Russ.). DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26
15. Savvin, S.B., Chernova, L.K., and Shtykov, S.N. (1991), *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva* [Surfactants], Moscow, Nauka, Russia. (In Russ.).
16. Denisova, S.A., and Lesnov, A.E. (2018), “Influence of Various Nature Surfactants on Spectrophotometric Characteristics of the Lanthan Complex with Arsenazo III”, *Perm University Bulletin. Chemistry*. V. 8, no. 4, pp. 412–419. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-412-419
17. Denisova, S.A., and Lesnov, A.E. (2019), “Effect of Surfactant Different Nature on Spectrophotometric Characteristics of the Scandium Complex with Xylenol Orange”, *Perm University Bulletin. Chemistry*. V. 9, no. 3, pp. 240–249. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-240-249
18. Schwarzenbach, G., and Flashka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
19. Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A., Elokhov, A.M., and Lesnov A.E. (2017), “The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions”, *Journal of Siberian Federal University*. V. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.). DOI: 10.17516/1998-2836-0047
20. Bulatov M.I., and Kalinkin I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance to photometric methods analysis], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.).

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
кандидат химических наук, младший научный со-
трудник лаборатории органических комплексообра-
зующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры анали-
тической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследо-
вательский университет
614990, г. Пермь, Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
Ph.D. in Chemistry, junior research assistant
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
zabolotsveta@mail.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Ph.D. in Chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and exper-
tise,
Perm State University
614990, 15, Bukireva street, Perm, Russia
sw.denisova@yandex.ru

Информация для цитирования:

Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсе-
назо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Хи-
мия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 268–276. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-268-276.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. *Spektrofotometricheskoe opredelenie lantana (III) s arsenazo III v prisutstvii alkilbenzolsulfokisloty* [Spectrophotometric determination of lanthanum (III) with arsenazo III in the presence of alkylbenzenesulfonic acid] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 268–276 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-268-276.

УДК 666.974.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-277-284

В.С. Корзанов, М.П. Красновских

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЧНОСТЬ БЕТОНА

На основании термического анализа бетона М 400, выяснено, что при достижении 700°C происходит разложение кристаллогидратов, составляющих «цементный камень», и, как следствие, потеря прочности бетоном. В качестве компонентов, повышающих устойчивость бетона к высоким температурам, опробованы добавки глины и оксида алюминия с содержанием 5% от массы образца. Установлено, что в сравнении со стандартным бетоном, добавка глины способствует снижению, а оксида алюминия – повышению прочности и устойчивости образцов к нагреванию.

Ключевые слова: термическая устойчивость бетона; цементный камень**V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh**

Perm State University, Perm, Russia

THE EFFECT OF THERMAL EXPOSURE ON THE STRENGTH OF CONCRETE

Based on the thermal analysis of concrete M 400, it was found that when 700 ° C is reached, the decomposition of the crystallohydrates that make up the "cement stone" occurs, and, as a result, the concrete loses its strength. Additives of clay and aluminum oxide containing 5% of the sample weight were tested as components that increase the resistance of concrete to high temperatures. It was found that in comparison with standard concrete, the addition of clay helps to reduce, and aluminum oxide, increase the strength and resistance of samples to heat.

Keywords: thermal stability of concrete; cement stone

ВВЕДЕНИЕ

Бетоны представляют собой искусственные каменные материалы, получаемые в результате затвердевания тщательно перемешанной и уплотненной смеси из минерального или органического вяжущего вещества с водой, мелко-го или крупного заполнителей, взятых в определенных пропорциях [1]. Состав бетонной смеси подбирают таким образом, чтобы при данных условиях твердения бетон обладал заданными свойствами.

Бетон является одним из основных конструктивных материалов. Он применяется в жилищном, промышленном, транспортном, гидротехническом, энергетическом и других видах строительства. Может быть использован в различных эксплуатационных условиях, имеет неограниченную сырьевую базу и довольно низкую стоимость. И что очень важно – имеет доступные технологии изготовления, возможность использования местного сырья и утилизации техногенных отходов при его производстве [2]. При этом требования к компонентам бетона строго регламентированы [3]. Прочность бетона определяется формирующимися в его объеме кристаллогидратами и гидроксидом кальция [4, 5, 6], чувствительными к нагреванию и разрушающимися при достижении определенных температур. Вместе с разложением кристаллогидратов, составляющих «цементный камень», происходит потеря прочности несущей конструкции. Воздействие на бетон высоких температур (например, при пожаре) может привести к потере конструктивной прочности, разрушению сооружения, трагическим последствиям и финансовым потерям. Таким образом, задачи исследования вли-

яния термического воздействия на прочность бетона и проверки возможности повышения устойчивости бетона к нагреванию путем введения в его состав добавок являются важными не только при возведении специальных сооружений, но и в жилищном строительстве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ

Образцы полученного бетона М 400 были подвергнуты исследованию термического поведения на ТГА/ДСК (термогравиметрический анализ/ дифференциальная сканирующая калориметрия) приборе синхронного термического анализа NETZCH STA 449 F1 Juhiter.

На термограммах бетона с глиной (рис. 1, 2) видно, что на всем протяжении термического воздействия, из образца происходит выделение воды, основная часть которой, как показывает термогравиметрическая зависимость, покидает образец до 900°C.

Наиболее отчетливо выход воды обнаруживается эндотермическим эффектом на начальном этапе до 240°C (минимум при 150,5°C) и незначительным эффектом при 472,4°C.

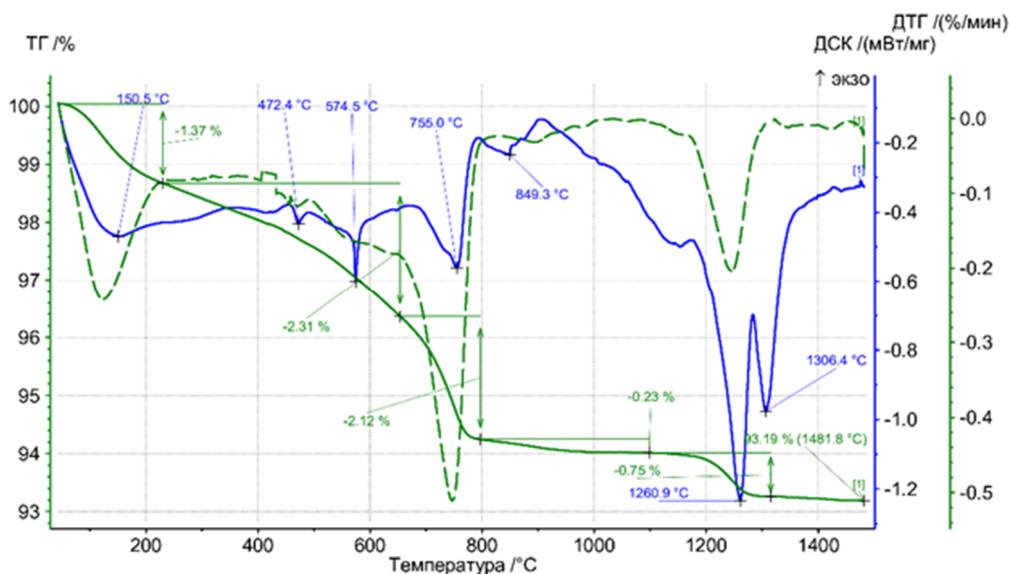


Рис. 1. Термограмма бетона с добавлением глины

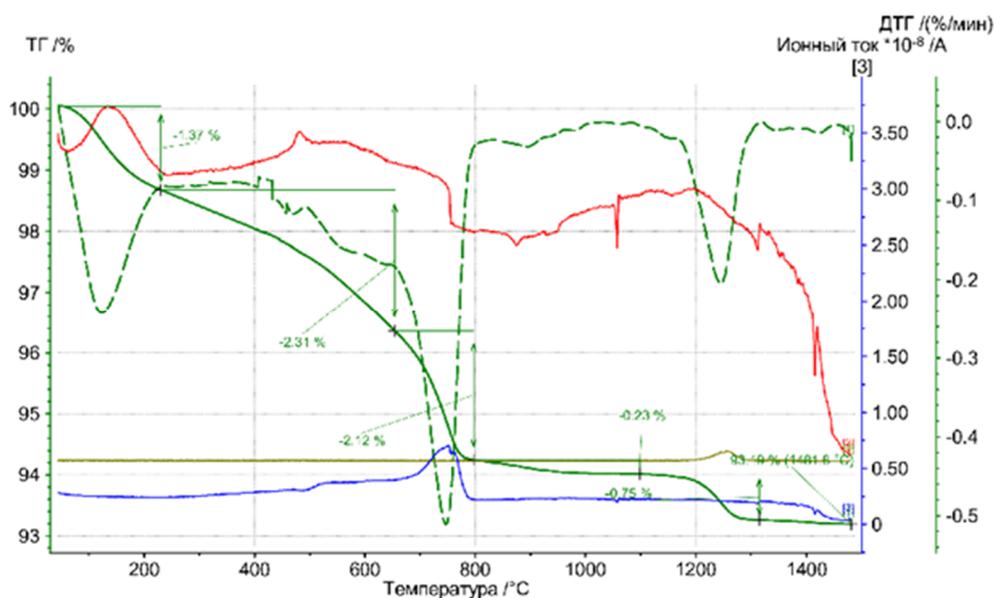


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые, совмещенные с данными масс-спектрометрического анализа

В интервале температур 650–800°C (минимум при 755,0°C), регистрируется эндотермический эффект и падение массы, вызванные выходом углекислого газа вследствие разложения карбонатов, а в интервале 1170–1300°C (минимум при 1260,9°C) – сернистого газа, очевидно, при разложении содержащих серу соединений.

Вызывает интерес наличие эндотермических эффектов с минимумами при 574,5, 849,3 и 1306,4°C. Первый эффект хорошо согласуется с переходом кварца из α - в β -форму ($t_{\text{перех.}} = 575^\circ\text{C}$) [7], но его можно связать и с разложением гидроксида кальция ($t_{\text{разл.}} = 580^\circ\text{C}$). Несмотря на то, что отчетливой масс-спектрометрической регистрации воды нет, дифференциальная термогравиметрическая

кривая указывает на незначительную потерю массы, а это свидетельствует в пользу разложения гидроксида кальция. Второй эффект, с большой долей вероятности, вызван удалением остатков воды после окончательного разрушения кристаллогидратов. Третий, находящийся в области высоких температур, не сопровождается изменением массы и, следовательно, может быть вызван плавлением эвтектики, что косвенно подтверждается диаграммой

состояния тройной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9].

Термограммы бетона с добавлением оксида алюминия (рис. 3, 4) повторяют эффекты удаления воды, углекислого и сернистого газов при разложении кристаллогидратов, карбонатов и содержащих серу соединений; некоторое отличие присутствует при финальной регистрации термических эффектов.

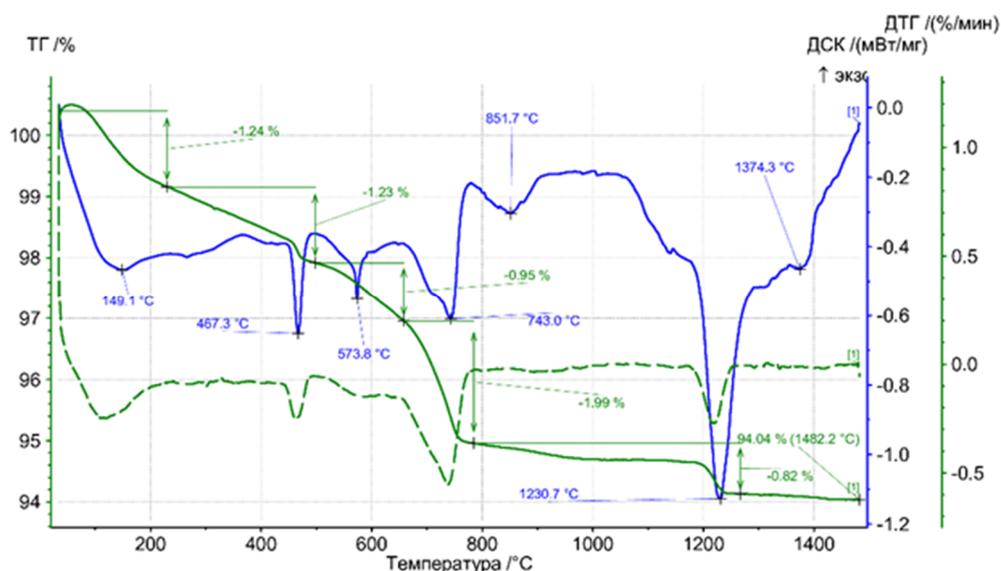


Рис. 3. Термограмма бетона с оксидом алюминия

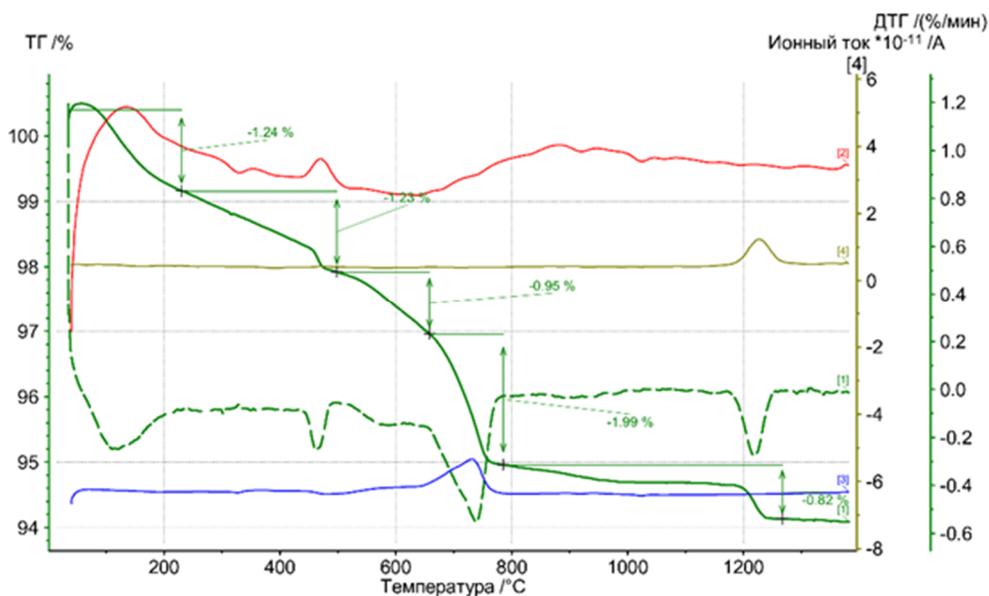


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые, совмещенные с данными масс-спектрометрического анализа

Устойчивость оксида алюминия к тепловому воздействию позволяет объяснить регистрируемые явления термическим поведением составных частей бетона. Отличие, проявляемое образцом бетона с добавкой оксида алюминия, связано с изменением характера эндотермического эффекта на заключительном участке диаграммы. Вместо хорошо выраженного минимума при 1306,4°C появляется незначительный провал ДСК-зависимости в эндотермическую сторону при 1374,3°C. Изменения температур и площадей заключительных эффектов обусловлены различием составов исследуемых образцов. Природа же эффектов одна и связана с возникновением жидкой фазы.

Проведенное термическое исследование образцов показало, что основная часть сформированного в бетоне «цементного камня» разрушается до 700°C. Это приводит к потере прочности и способности выполнять несущую функцию. Введенная в бетон глина позволяет

получить закрепляющий эффект только при достижении расплавленного состояния выше 1306,4°C. В составе с оксидом алюминия эта температура еще выше. Следовательно, для сохранения бетоном несущей способности при воздействии высоких температур требуется поиск компонента, способного за счет плавления проявлять склеивающую способность в интервале температур от 500 до 1300°C, то есть до разрушения «цементного камня».

Оценка прочности после теплового воздействия

Для подтверждения результатов термического анализа было проведено нагревание образцов до 250, 500, 750 и 1000°C (рис. 5) с выдержкой при указанных температурах в течение 20 мин и последующей проверкой их прочности после остывания. Несмотря на сохранение формы всеми образцами, на снимке заметно, что образцы, выдержанные при высоких температурах, склонны к осыпанию.



Рис. 5. Образцы, подвергшиеся нагреванию до 250, 500, 750 и 1000°C
1 – бетон М 400, 2 – бетон с 5 мас. % Al_2O_3 , 3 – бетон с 5 мас. % глины

Определение прочности на сжатие показало (см. таблицу), что во всех случаях при повышении температуры выдержки образцов их прочность ожидаемо снижается. Однако устойчивость образцов к термическому воздействию существенно различается. Например, наиболее устойчивым оказался бетон с оксидом алюминия. Быстрее всего (с увеличе-

нием температурного воздействия) падала прочность стандартного бетона М 400; наименее устойчивым оказался бетон, содержащий глину. Изменение прочности бетона М 400 имеет аномальный характер, так как проходит через минимальное значение при 750°C. Причина обнаруженной аномалии не ясна и требует дополнительного исследования.

Прочность образцов на сжатие

Температура, °С	М 400	Бетон с 5 % Al ₂ O ₃	Бетон с 5 % глины
	Сопротивление сжатию, кгс/см ² (% исходной прочности)		
25	394,8 (100,0 %)	398,2 (100,0 %)	280,3 (100,0 %)
250	351,4 (89,0 %)	392,7 (98,6 %)	241,1 (86,0 %)
500	159,5 (40,4 %)	381,3 (95,8 %)	204,8 (73,1 %)
750	105,0 (26,6 %)	377,0 (94,7 %)	157,7 (56,3 %)
1000	167,2 (42,4 %)	160,5 (40,3 %)	106,5 (38,0 %)

Потеря прочности образцами бетона М 400 идет быстрее, чем образцами, содержащими добавки. Однако по абсолютному значению образцы, содержащие глину, уже на начальном этапе уступают по прочности остальным. Введение оксида алюминия позволяет не только получить образцы с хорошей исходной прочностью, но и существенно замедлить ее потерю при тепловом воздействии.

Полученные характеристики зависимости прочности образцов от температуры хорошо согласуются с литературными данными [10].

В настоящее время жаростойкие бетоны используются промышленностью и относятся к категории специальных строительных материалов. Частые пожары в высотных зданиях, построенных по монолитно-каркасной технологии заставляют обращать внимание на устойчивость железобетона к тепловому воз-

действию. Этим достоинством обладают жаростойкие бетоны, способные длительное время находиться при высоких температурах, сохраняя при этом свои физико-механические свойства. Это качество – сохранять несущую способность при нагревании – делает их востребованными и в жилищном строительстве.

Возведение зданий и сооружений различного характера невозможно без применения как обычных бетонов, так и их жаростойких аналогов, представляющих собой строительные материалы с большими эксплуатационными возможностями. Состав и технология производства жаростойких бетонов продолжают совершенствоваться, приводя к появлению их новых видов, обладающих уникальными свойствами и характеристиками; расширяется сфера применения жаростойких бетонов, возрастает их качество. Это свидетельствует о том,

что жаростойкие бетоны являются востребованными строительными материалами, объемы использования которых будут возрастать.

ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования были сделаны следующие выводы:

1. термическое воздействие на бетоны приводит к потере прочности, обусловленной разрушением кристаллогидратов, составляющих «цементный камень»;
2. использование глины в качестве модификатора термической устойчивости бетонных изделий малоперспективно, так как ее введение понижает прочность бетона, а между температурой разрушения «цементного камня» и появлением жидкой фазы находится большой температурный интервал;
3. введение термостойких добавок (например, оксида алюминия) позволяет увеличить устойчивость бетона к высоким температурам и существенно снизить скорость потери прочности;
4. повышение термической устойчивости бетонов возможно при добавлении веществ с температурой плавления, уступающей термическому порогу разложения кристаллогидратов, что позволит добиться скрепляющего эффекта и воспрепятствовать потере прочности;
5. еще одним направлением модификации бетона может стать использование в его составе компонентов с низкой теплопроводностью, устраняющих деструктивное воздействие тепла на кристаллогидраты в объеме несущей конструкции.

Библиографический список

1. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. пособие для технологических специальностей строительных вузов. М.: Высш. шк., 1987. 415 с.
2. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы: учеб. пособие для вузов. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
3. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент.
4. Шмитко Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие. СПб.: Проспект науки, 2006. 205 с.
5. Андреева Н. А. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. Пособие / СПбГАСУ. СПб., 2011. 67 с.
6. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия: учебник для инженерно-экономических специальностей строительных вузов. М.: Высш. шк., 1988. С. 155–161.
7. Лидин, Р.А., Андреева, Л.Л., Молочко, В. А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С.170.
8. Горюнов Н.А., Барзаковский В.П., Латин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 3. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. С. 185–191.
9. Шишков И.А., Айзенберг А.А., Бельский В.И. и др. Сооружение промышленных печей. М.: Стройиздат, 1978. С. 71–85.
10. Ильин Н.А. Последствия огневого воздействия на железобетонные конструкции. М.: Стройиздат, 1979. С. 17–24.

References

1. Bazhenov Yu. M. (1987) *Technology of concrete: a Textbook for technological specialties of construction universities*. Higher school. Moscow. 415 p.
2. Rojak S.M., Rojak G.S. (1983) *Special cements: Textbook. The manual for high schools*. Stroizdat. Moscow. 279 p.
3. GOST 10178-85 *Portland Cement and slag Portland cement*.
4. Shmitko E. I., Krylova A.V., Shatalova V. V. (2006) *Chemistry of cement and binders: a textbook*. The Avenue of science. Saint Petersburg. 205 p.

5. Andreeva N. A. (2011) *Chemistry of cement and binders: textbook*. SPbGASU. Saint-Petersburg. 67 p.
6. Komar A. G. (1988) *Construction materials and products: Textbook for engineering and economic specialties of construction universities*. High school. Moscow, Pp. 155-161.
7. Lidin, R. A., Andreeva, L. L., Molochko, V. A. (2006) *Constants of inorganic substances: a reference book*. Drofa, Moscow, P. 170.
8. Toropov N. A., Barzakovsky V. P., Lapin V. V., Kurtseva N. N. (1972) *Diagrams of the state of silicate systems: Handbook. Issue 3. Triple systems*. The science. Leningrad, Pp. 185-191.
9. Shishkov I. A., Aizenberg A. A., Belsky V. I. et al. (1978) *Construction of industrial furnaces*. Stroizdat. Moscow, Pp. 71-85.
10. Ilyin N. A. (1979) *Consequences of fire impact on reinforced concrete structures*. Stroizdat. Moscow, Pp. 17-24.

Об авторах

Корзанов Вячеслав Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
KOR494@yandex.ru

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

About the authors

Korzanov Vyacheslav Sergeevich,
Candidate of chemical sciences, associate professor Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security
Perm State National Research University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
KOR494@yandex.ru

Krasnovsky Marina Pavlovna,
Engineer of thermal analysis laboratory Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security
Perm State National Research University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
krasnovskih@yandex.ru

Информация для цитирования:

Корзанов В.С., Красновских М.П. Влияние термического воздействия на прочность бетона // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 277–284. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-277-284.

Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P. *Vliianie termicheskogo vozdeistviia na prochnost betona* [The effect of thermal exposure on the strength of concrete] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 277–284 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-277-284.

УДК 614.841 691.11

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-285-299

А.А. Решетников¹, М.П. Красновских², К.Н. Рогожникова¹ (Гарпинич), И. Г. Мокрушин²¹ ООО «Омикрон»²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ПИРОЛИЗ ОБРАБОТАННОЙ ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СОСТАВАМИ ДРЕВЕСИНЫ ПОГОНАЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Развитие инструментальных методов анализа открывает новые возможности исследования древесины и процессов пиролиза при воздействии на нее высоких температур. Проведено исследование термического поведения необработанной и обработанной огнезащитными составами древесины разных пород с помощью синхронного термического анализа в инертной и окислительной атмосферах. Рассчитаны кажущиеся энергии активации разложения образцов и скорость тепловыделения. Получено представление о действии исследованных антипиреновых составов. Коксовые остатки после пиролиза исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обнаружено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Элементы, входящие в состав пропиток, остаются при этом на поверхности древесины.

Ключевые слова: синхронный термический анализ; антипирены; древесина; пиролиз; горение; сканирующая электронная микроскопия

А.А. Reshetnikov¹, М.П. Krasnovskikh², К.Н. Rogozhnikova¹ (Garpinich), I. G. Mokrushin²¹ LLC «Omicron»² Perm State University, Perm, Russia

PYROLYSIS OF PROCESSED BY FIRE-PROTECTIVE COMPOSITIONS OF WOOD OF FURNITURE PRODUCTS

New opportunities are opening up today to study the nature and mechanisms of processes occurring in wood when exposed to temperatures. The study of the thermal behavior of untreated and treated with fire retardant compounds of wood of different species using synchronous thermal analysis in an inert and oxidizing atmosphere. The apparent activation energies of decomposition of the samples and the rate of heat release are calculated. An idea of the effect of the studied flame retardant compounds is obtained. Coke residues after pyrolysis were examined using a scanning electron microscope. It was found that the surface structure of the coke residue accurately repeats the pattern of biological macrostructures of wood and is unique for each species, and the elements that make up the impregnation remain on the wood surface.

Keywords: synchronous thermal analysis; flame retardants; wood; pyrolysis; combustion; scanning electron microscopy

Введение

Древесина – это прочный волокнистый материал, в основном состоящий из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и ряда низкомолекулярных составляющих.

Общеизвестно, что дерево – горючий материал, однако человек, как и сотни лет назад, использует древесину в строительстве благодаря ее доступности, эстетичности, экологичности, высокой прочности, малой теплопроводности и плотности. Несмотря на бурное развитие огнезащитной химии, во время пожаров деревянных конструкций все еще гибнут люди. Проблема огнезащиты требует современного комплексного подхода к разработке методик изучения горения древесины и факторов, влияющих на процессы, протекающие при пиролизе.

Температура, до которой нужно нагреть древесину, чтобы она загорелась – температура самовоспламенения – составляет около 300°C. В интервале температур 250–300°C происходит пиролиз древесины и вспышка горючих продуктов. Горючесть древесины обычно снижают за счет использования антипиренов и огнезащитных пропиток, работающих по различным механизмам в данном диапазоне температур.

Большое значение с развитием инструментальных методов анализа приобретает исследование сущности и механизмов процессов, происходящих в древесине при воздействии на нее температур, чему посвящено немало работ [1–12]. Использование безопасных и экологичных слабогорючих материалов является основной задачей современного строительства, а разработка надежных методов оценки по-

жарной опасности – наиболее *актуальной* задачей прикладных наук, включая химические.

В настоящее время для огнезащиты натуральной древесины популярны такие способы, как поверхностная и глубокая пропитка специальными составами, содержащими антипирены, а также нанесение огнезащитных покрытий. *Целью данной работы* является исследование термического поведения необработанной и обработанной огнезащитными составами древесины.

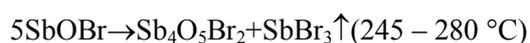
К числу веществ, часто используемых в рецептурах огнезащитных пропиточных составов, следует отнести различные производные фосфорной и фосфоновых кислот: моно- и диаммонийфосфаты или их смеси (аммофос), мочевино-, меламино- и амидофосфаты, амидометилфосфонаты. Борная кислота, тетрабораты аммония и натрия, аммонийные соли серной и соляной кислот, хлориды щелочно-земельных металлов и металлов переменной валентности, карбонаты натрия и калия – это далеко не полный перечень неорганических веществ, используемых в виде компонентов пропиточных огнезащитных составов для древесины [13, 14], см. рис.1.



Рис. 1. Соотношение основных антипиренов, предлагаемых на Мировом рынке

Большинство галогенсодержащих соединений являются ингибиторами горения. Действие *галогенсодержащих антипиренов*, в основном, происходит в предпламенной и поверхностной зонах, и в меньшей степени – в зоне пиролиза. Их эффективность возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. В основном применяются хлор- и бромсодержащие соединения, поскольку они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Фтор- и иодсодержащие соединения не применяются в качестве антипиренов, поскольку соединения фтора малоэффективны, а соединения иода обладают низкой термостабильностью при переработке [15].

В основном галогенсодержащие антипирены применяются в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам оксид сурьмы не задерживает горения, так как имеет высокую температуру плавления. Но в смеси с галогенсодержащими антипиренами образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения, находясь в газообразном состоянии, разбавляют горючие газы. Галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов OH^* аналогично действию HCl и HBr . Ниже приведен примерный механизм реакций:



Древесина, обработанная *фосфор-, азот-, сурьмо-, висмутсодержащими антипиренами*, которые представляют собой замедлители горения и содержат элементы 5-й группы периодической системы. Действие этих веществ

проявляется в твердой фазе, в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксообразования. Как ингибиторы горения в предпламенной зоне рассматриваемые вещества проявляют себя слабо. Фосфор- и азотсодержащие вещества можно отнести к основным замедлителям горения, а сурьмо-, мышьяк-, висмут-, и ванадийсодержащие вещества – к веществам с синергетическим действием. [3]

Замедлители горения, содержащие бор, алюминий, кремний, металлоактивные группировки способствуют снижению горючести материалов за счет плавления введенных замедлителей горения с последующим их разрушением и выделением негорючих газов или паров, из-за чего с поверхности химических частиц не происходит прогрева материала до высоких температур.

В последнее время все чаще стали использоваться гидроксиды в качестве антипиренов, что обусловлено давлением экологических организаций, обеспокоенных влиянием галогенсодержащих соединений на окружающую среду, а также низкой себестоимостью.

Экспериментальная часть

Материал для исследования – тонкая струганая доска: «вагонка» класса «А» (ГОСТ 8242-88, влажность 8–12 %) из ели, лиственницы, липы и сосны – предоставлены лесоперерабатывающим предприятием «Омикрон» г. Пермь. Образцы древесины из одной ботанико-географической зоны Пермского края – диски диаметром 5 мм, высотой 1 мм – вырезались со струганой поверхности до и после обработки огнезащитными составами.

Далее все образцы были обработаны промышленно выпускаемыми огнезащитными со-

ставами (Состав 1 и Состав 2) в соответствии с приложенной инструкцией: два слоя «мокрый по сухому» и пять слоев «мокрый по мокрому» соответственно.

Термическое поведение образцов анализировалось на приборе синхронного термического анализа (одновременная фиксация кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aëolos. Анализ необработанных образцов и обработанных двумя составами (Состав 1 и Состав 2) проводился в двух газовых средах: в атмосфере газообразного аргона высшего сорта (Ar 40 мл/мин, ГОСТ 10157-2016) и в окислительной атмосфере (воздух 60 мл/мин + Ar 20 мл/мин) при скоростях нагрева 5, 10, 20 К/мин, температурные границы экспериментов 45–1000°C, вакуумирование печи с образцом перед анализом проводилось при необходимости, материал тигля – платина, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии по

методике, поставляемой с прибором. Образцы располагали волокнами параллельно тепловому потоку, струганой стороной – на дно тигля. Анализ обработанной пропитками древесины проводился по той же схеме, что и в случае с необработанной древесиной. Образцы располагали волокнами параллельно тепловому потоку, обработанной стороной – на дно тигля.

Ввиду отсутствия точного состава на этикетке, представляло интерес выяснить примерный состав. Для этого мы провели атомно-эмиссионный анализ результаты которого приведены в табл. 1. Спектры регистрировали на дифракционном спектрографе ДФС-458 (генератор УГЭ-4) с использованием фотоэлектрического анализатора спектров ФЭП-454. Электроды графитовые из спектрально-чистого угля «SV-104» (Чехия). Контролировалось наличие 37 элементов: As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn, Ti, Ca, Mg, Al, Si, Fe, K, Na, P, Mo, Bi, Ba, Sn, Sr, Li, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au, Ag, Re.

Таблица 1

Результаты атомно-эмиссионного анализа промышленных пропиток
(>> – содержится очень много, > – содержится много, + – присутствует, сл – следы)

Проба	B	Na	Mg	Ca	Si	Fe	Al	Cu	Mn
Состав 1	>>	>	>	+	сл	сл	сл	сл	сл
Состав 2	+	>	>	+	+	сл	+	сл	сл

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о предполагаемом качественном составе пропиток. Состав 1: тетраборат натрия, гидроксид магния, карбонат кальция. Состав 2:

тетраборат натрия, гидроксид магния, гидроксид алюминия, карбонат кальция, диоксид кремния.

Исследование пиролиза и горения древесины

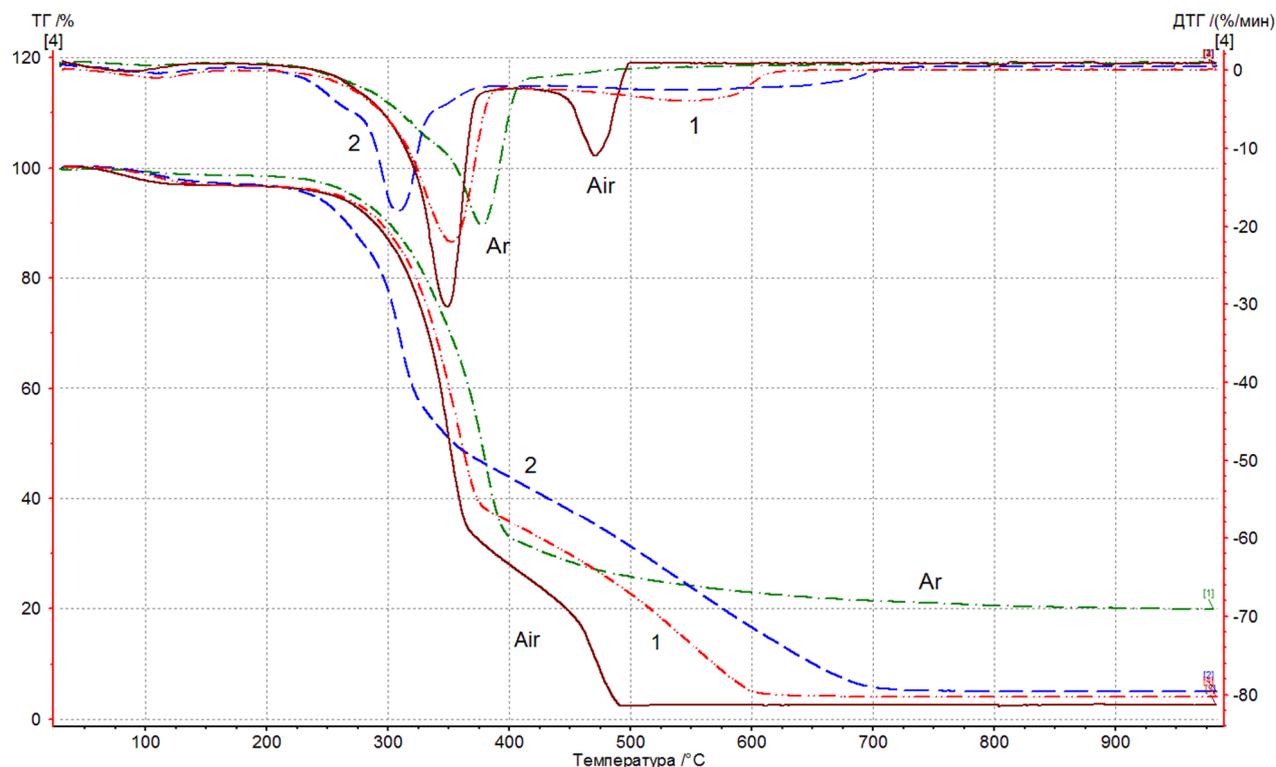


Рис. 2. Термограммы образцов из необработанной сосны в инертной (Ar), окислительной (Air) атмосферах и обработанной составами (1) и (2) в окислительной атмосфере

На термогравиметрических кривых (ТГ/ДТГ) четко выделяются четыре температурных диапазона, три диапазона – с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ДТГ) и один – с относительно малой постоянной скоростью убыли массы. В этом заключается сходство термических изменений древесины всех исследованных пород.

Процесс неокислительного пиролиза древесины можно разделить на четыре стадии, что совпадает с литературными данными [16, 17]:

1. Стадия сушки древесины. Происходит до нагревания примерно 120–150°C. На этой стадии из дерева удаляется находящаяся в нем влага. Другие летучие продукты почти не образуются, химический состав древесины не изменяется.

2. Начальная стадия распада древесины. Протекает в интервале температур от 120–150°C до 295–345°C. На этой стадии изменяется элементный и химический состав древесины, выделяются реакция вода, оксиды углерода, метанол, формальдегид, оксид серы (IV), зафиксированные масс-спектрометрически.

Обе стадии эндотермичны и идут только при подводе теплоты.

3. Основная стадия пиролиза. Происходит бурный распад древесины с выделением тепла и образованием основной массы продуктов разложения (экзотермический процесс). Начинается при 295–345°C и заканчивается при 365–420 °C.

4. Стадия прокалики угля. Происходит до 540 °С. При этом выделяются газы. Также проходит только при подходе теплоты.

При обработке кривых, полученных в результате анализа образцов в окислительной атмосфере, также можно выделить четыре температурных интервала.

1. На первом этапе выделяется физически адсорбированная влага и удаление легколетучих компонентов. Интервал температур от 30–33°С до 165–195°С.

2. Для второго этапа характерно быстрое увеличение скорости убыли массы в интервале температур от 165–195°С до 275–315°С, обусловленное термическим разложением полиоз.

3. Третий этап связан с развитием термодеструкции целлюлозы и лигнина в температурном интервале от 275–315°С до 354–416°С.

4. Последний этап в температурном диапазоне от 354–416°С до 465–650°С. На этом этапе заканчивается термодеструкция лигнина и происходит сгорание образовавшегося в процессе термического разложения древесины угля.

Данные об изменениях массы необработанной древесины представлены в табл. 2. Различия касаются ширины и положения температурных интервалов, энергии активации термического разложения древесного вещества в соответствующих диапазонах температуры, значений изменения массы и скорости потери массы (ДТГ) и т. п.



Рис. 3. Средняя остаточная масса образцов

Основными причинами, определяющими различные показатели термодеструкции древесины разных пород в окислительной и инертной средах, являются ее химический состав и характер взаимодействия компонентов древесинного вещества. Антипирены действуют в

трех направлениях, чтобы приостановить процесс горения: прерывают стадию горения огня; изолируют источник тепла от материала огнеупорным слоем, прерывая пиролиз; разбавляют горючие газы и понижают концентрацию кислорода в зоне пламени.

Результаты термического анализа образцов в инертной и окислительной атмосферах

Порода / Атмосфера Скорость	Температурный интервал, °С				Остаточн. масса, %	
	Потеря массы, %				Приборная	Гравиметрическая
	1	2	3	4		
Ель / Инерт. 5К/мин	$\frac{30 - 131}{1.3}$	$\frac{131 - 298}{14.0}$	$\frac{298 - 376}{49.0}$	$\frac{376 - 469}{6.7}$	20.3	17.1
Ель / Окисл. 5К/мин	$\frac{31 - 169}{2.4}$	$\frac{169 - 297}{15.5}$	$\frac{297 - 365}{44.0}$	$\frac{365 - 502}{34.8}$	3.1	0.2
Лиственница / Инерт. 5К/мин	$\frac{30.3 - 142}{0.4}$	$\frac{142 - 298}{15.0}$	$\frac{298 - 369}{43.0}$	$\frac{369 - 483}{8.5}$	25.7	20.9
Лиственница / Окисл. 5К/мин	$\frac{32 - 167}{2.2}$	$\frac{167 - 269}{10.6}$	$\frac{269 - 354}{47.9}$	$\frac{354 - 465}{34.2}$	4.6	0.2
Липа / Инерт. 5К/мин	$\frac{30.3 - 120}{1.0}$	$\frac{120 - 305}{19.4}$	$\frac{305 - 388}{50.2}$	$\frac{388 - 493}{7.1}$	17.0	-
Липа / Окисл. 5К/мин	$\frac{31 - 170}{1.7}$	$\frac{170 - 289}{20.2}$	$\frac{289 - 383}{47.00}$	$\frac{383 - 512}{27.9}$	2.9	0.1
Сосна / Инерт. 5К/мин	$\frac{30 - 127}{0.8}$	$\frac{127 - 323}{24.8}$	$\frac{323 - 383}{40.9}$	$\frac{383 - 492}{6.3}$	18.2	15.2
Сосна / Окисл. 5К/мин	$\frac{30 - 177}{2.6}$	$\frac{177 - 294}{14.9}$	$\frac{294 - 366}{43.3}$	$\frac{366 - 523}{36.2}$	3.0	0.0
Ель / Инерт. 10К/мин.	$\frac{31 - 138}{0.9}$	$\frac{138 - 313}{14.7}$	$\frac{313 - 387}{46.9}$	$\frac{387 - 505}{7.9}$	24.5	19.5
Ель / Окисл. 10К/мин.	$\frac{32 - 188}{3.2}$	$\frac{188 - 301}{12.1}$	$\frac{301 - 406}{53.2}$	$\frac{406 - 556}{30.2}$	0.9	0.2
Лиственница / Инерт. 10К/мин.	$\frac{30.3 - 177}{1.4}$	$\frac{177 - 300}{12.0}$	$\frac{300 - 384}{45.0}$	$\frac{384 - 495}{8.3}$	27.1	23.8
Лиственница / Окисл. 10К/мин.	$\frac{32 - 172}{2.6}$	$\frac{172 - 284}{11.9}$	$\frac{284 - 366}{44.0}$	$\frac{366 - 563}{39.2}$	0.9	1.7
Липа / Инерт. 10К/мин.	$\frac{29.7 - 167}{1.5}$	$\frac{167 - 309}{18.3}$	$\frac{309 - 393}{47.5}$	$\frac{393 - 519}{8.8}$	19.9	18.1
Липа / Окисл. 10К/мин.	$\frac{31 - 166}{2.1}$	$\frac{166 - 300}{20.4}$	$\frac{300 - 406}{48.2}$	$\frac{406 - 549}{27.2}$	1.8	0.6
Сосна / Инерт. 10К/мин.	$\frac{30 - 185}{2.6}$	$\frac{185 - 331}{21.3}$	$\frac{331 - 404}{41.9}$	$\frac{404 - 509}{6.8}$	22.4	20.1
Сосна / Окисл. 10К/мин.	$\frac{31 - 179}{2.8}$	$\frac{179 - 314}{18.5}$	$\frac{314 - 377}{40.3}$	$\frac{377 - 616}{35.9}$	2.4	0.3
Ель / Инерт. 20К/мин.	$\frac{30.5 - 165}{1.5}$	$\frac{165 - 321}{15.0}$	$\frac{321 - 409}{48.7}$	$\frac{409 - 533}{7.2}$	22.7	19.9
Ель / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32.7 - 195}{2.1}$	$\frac{195 - 313}{13.1}$	$\frac{313 - 410}{51.1}$	$\frac{410 - 605}{30.0}$	3.6	0.3
Лиственница / Инерт. 20К/мин.	$\frac{31 - 166}{1.4}$	$\frac{166 - 305}{10.4}$	$\frac{305 - 397}{48.4}$	$\frac{397 - 506}{7.9}$	25.8	23.3
Лиственница / Окисл.	$\frac{32 - 186}{2.1}$	$\frac{186 - 293}{11.5}$	$\frac{293 - 385}{45.9}$	$\frac{385 - 648}{36.8}$	3.5	0.4
Липа / Инерт. 20К/мин.	$\frac{31 - 149}{1.1}$	$\frac{149 - 322}{20.0}$	$\frac{322 - 411}{50.8}$	$\frac{411 - 511}{6.0}$	17.9	15.3
Липа / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32.4 - 174}{1.8}$	$\frac{174 - 310}{20.2}$	$\frac{310 - 416}{48.5}$	$\frac{416 - 614}{27.1}$	2.3	0.0
Сосна / Инерт. 20К/мин.	$\frac{29.9 - 160}{1.3}$	$\frac{160 - 341}{23.5}$	$\frac{341 - 419}{44.2}$	$\frac{419 - 517}{6.0}$	19.8	16.7
Сосна / Окисл. 20К/мин.	$\frac{32 - 181}{2.1}$	$\frac{181 - 313}{14.3}$	$\frac{313 - 404}{49.2}$	$\frac{404 - 629}{30.6}$	3.8	0.2

Также нами были рассчитаны энергии активации для необработанной древесины в инертной и воздушной атмосферах. Расчет ка-

жущейся энергии активации проводился по методу Пилояна [18]. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Найденные энергии активации стадии пиролиза (№2) образцов древесины в инертной и воздушной атмосферах

Порода	E_a , кДж/(моль×К), в инертной атмосфере	E_a , кДж/(моль×К), в окислительной атмосфере
Ель / Без обработки	86,3	95,5
Лиственница / Без обработки	85,7	100,5
Липа / Без обработки	62,9	81,0
Сосна / Без обработки	74,5	89,9
Ель / Состав 1	72,2	98,8
Ель / Состав 2	86,1	–
Лиственница / Состав 1	81,6	82,4
Лиственница / Состав 1	–	–
Липа / Состав 1	58,3	73,5
Липа / Состав 2	–	–
Сосна / Состав 1	83	88,5
Сосна / Состав 2	95,3	96,8

Таблица 4

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 1 в атмосфере аргона: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20К /мин

Порода	Температурный интервал, °С				Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %				Прибор	Гравиметрическая
Ель	$\frac{31 - 183}{2.1}$	$\frac{183 - 315}{13.8}$	$\frac{315 - 417}{42.7}$	$\frac{417 - 565}{7.4}$	28.8	25.3
Лиственница	$\frac{32 - 188}{1.5}$	$\frac{188 - 310}{11.8}$	$\frac{310 - 405}{42.9}$	$\frac{405 - 560}{8.8}$	28.7	26.1
Липа	$\frac{31 - 178}{2.1}$	$\frac{178 - 314}{13.5}$	$\frac{314 - 417}{43.7}$	$\frac{417 - 576}{8.8}$	27.8	25.0
Сосна	$\frac{30.8 - 184}{1.7}$	$\frac{184 - 312}{11.6}$	$\frac{312 - 413}{48.2}$	$\frac{413 - 538}{7.4}$	26.2	21.6

Таблица 5

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 1 в воздушной атмосфере: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Порода	Температурный интервал, °С				Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %				Прибор	Гравиметрическая
Ель	$\frac{31.3 - 191}{3.2}$	$\frac{191 - 312}{12.7}$	$\frac{312 - 397}{45.6}$	$\frac{397 - 616}{32.4}$	4.7	1.7
Лиственница	$\frac{31.9 - 182}{4.1}$	$\frac{182 - 274}{4.7}$	$\frac{274 - 381}{47.7}$	$\frac{381 - 549}{31.4}$	7.5	3.9
Липа	$\frac{32 - 186}{2.9}$	$\frac{186 - 307}{15.2}$	$\frac{307 - 401}{45.2}$	$\frac{401 - 654}{29.4}$	5.9	2.9
Сосна	$\frac{31.5 - 183}{3.2}$	$\frac{183 - 307}{10.4}$	$\frac{307 - 400}{50.7}$	$\frac{400 - 629}{31.4}$	4.1	0.5

Таблица 6

Стадии термического разложения древесины, обработанной Составом 2 в воздушной и инертной атмосферах: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 20°С/мин.

Образец	Температурный интервал, °С					Остаточная масса, %	
	Потеря массы, %					Прибор	Гравиметрическая
Сосна (Ar)	$\frac{31.1 - 180}{2.3}$	$\frac{180 - 288}{12.2}$	$\frac{288 - 335}{15.1}$	$\frac{335 - 423}{29.3}$	$\frac{423 - 543}{6.4}$	28.9	25.9
Сосна закрытый тигель (Air)	$\frac{30.5 - 180}{2.9}$	$\frac{180 - 270}{8.1}$	$\frac{270 - 345}{36.8}$	$\frac{345 - 413}{9.9}$	$\frac{413 - 745}{37.1}$	5.0	1.2
Ель с крышкой (Air)	$\frac{30.4 - 182}{2.4}$	$\frac{182 - 264}{3.0}$	$\frac{264 - 388}{51.8}$	$\frac{388 - 694}{38.5}$	–	4.3	0.7

Также нами были рассчитаны энергии активации для изученной древесины. Информация о них представлена в табл. 7.

Кажущиеся энергии активации обработанной древесины в инертной и воздушной атмосферах при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Порода в инертной атмосфере	E_a , кДж/(моль·К)	Порода в воздушной атмосфере	E_a , кДж/(моль·К)
Ель / Состав 1	72.2	Ель / Состав 1	98.8
Ель / Состав 2	86.1	–	–
Лиственница / Состав 1	81.6	Лиственница / Состав 1	82.4
Лиственница / Состав 2	–	Лиственница / Состав 2	–
Липа / Состав 1	58.3	Липа / Состав 1	73.5
Липа / Состав 2	–	Липа / Состав 2	–
Сосна / Состав 1	83.0	Сосна / Состав 1	88.5
Сосна / Состав 2	95.3	Сосна / Состав 2	96.8

В результате масс-спектрометрических исследований были определены линии, характерные для следующих веществ: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_2O , CH_3OH . У образцов, обработанных Составом 2, кроме уже указанных можно заметить также линию, характерную для SO_2 .

Найденные скорости тепловыделения при окислении необработанной и обработанной сосны приведены в табл. 8. Эксперимент проводился в закрытых и открытых тиглях с целью определения влияния доступности кислорода для окисления.

Таблица 8

Найденные скорости тепловыделения для древесины сосны при нагревании образца со скоростью 20К/мин

Образец	СТВ, Дж/(г·мин)
Сосна необработанная (закрытый тигель)	495
Сосна необработанная(открытый тигель)	738
Сосна обработанная Составом 1 (закрытый тигель)	372
Сосна обработанная Составом 1 (открытый тигель)	467
Сосна обработанная Составом 2 (закрытый тигель)	319
Сосна обработанная Составом 2 (открытый тигель)	448

После проведения синхронного термического анализа в инертной атмосфере в условиях эксперимента от каждого образца остается коксовый диск – результат пиролиза древесины без доступа кислорода. Такие остатки было

решено исследовать микроскопически на приборе Jeol JSM-6390LV с приставками для локального микроанализа: энергодисперсионным спектрометром (EDS) и волновым спектрометром (WDS) Oxford Instruments. Среди основ-

ных возможностей данного прибора стоит отметить возможность установления качественного и количественного состава исследуемой поверхности образца.

Обнаружено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. После пиролиза в описанных условиях размер образца изменяется вдоль волокон на 13–18%, поперек волокон на 33–41%.

На поверхности древесины, обработанной Составом 1, после пиролиза на поверхности остаются элементы: S, C, Ca, O, Na, Mg. После пропитки Составом 2 остаются элементы: S, C, Ca, O, Na, Mg, Al.

Заключение

Проведен последовательный анализ изменения термоаналитических характеристик при обработке древесины двумя борсодержащими огнезащитными составами. Рассмотрены основные закономерности пиролиза и термоокислительного разложения необработанной и огнезащищенной древесины. В результате анализа полученных данных выявлены характеристики процессов: величины коксового и зольного остатков, температуры разложения, величины тепловых эффектов, скорости потери массы и т.д. Таким образом, результаты, полученные при сравнении термограмм обработанной древесины и чистой, позволяют получить представление о возможных механизмах действия применяемых составов.

По результатам проведенной работы сформировались следующие выводы:

В ходе эксперимента было выявлено, что обе пропитки действуют на верхний слой образца.

Обнаружено, что температура начала разложения всех образцов и энергия активации стадии пиролиза в воздушной и инертной атмосферах лежит в интервале 210–230°C, что свидетельствует об идентичности состава. Разложение трех основных составляющих древесины (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин) происходит параллельно, но с разными скоростями в широком диапазоне температур. Однако пик скорости разложения в воздушной атмосфере сдвигается в более низкотемпературную область (350°C против 370 °C), что говорит о протекании окислительных процессов.

Рассчитаны кажущиеся энергии активации разложения образцов. Установлено, что энергия активации стадии пиролиза обработанных и необработанных образцов лежит в близких интервалах, а огнезащитные добавки работают при более высоких температурах.

Рассчитана скорость тепловыделения для древесины, причем у обработанной древесины она значительно ниже, чем у необработанной. Таким образом, обе пропитки работают в процессе активного горения исследованных пород дерева.

Установлено, что структура поверхности коксового остатка точно повторяет рисунок биологических макроструктур древесины и является уникальной для каждой породы. Оценены линейные размеры таких макроструктур. В дальнейшем по данной микроструктуре можно идентифицировать породную принадлежность карбонизированной древесины, а также температуры, воздействиям которых она подверглась.

Установлено, что компоненты огнезащитной добавки остаются на поверхности карбонизированной древесины. Это свойство может использоваться при проведении экспертных исследований.

Библиографический список

1. *Кривцов Ю.В., Акинин Н.И., Максименко С.А., Мельников Н.О.* Исследование термического разложения огнезащищенной древесины // *Пожарная безопасность*. 2010. № 2. С. 85–88.
2. *Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А.* О термическом разложении защищенной от огня древесины // *Безопасность в техносфере*. 2013. № 5, Т. 2. С. 52–55.
3. *Коваленко А.А., Грязнов А.С., Бетеньков Ф.М.* Применение методов термического анализа для обнаружения переходов в древесине // *Сборник научных статей международной молодежной школы-семинара «Ломоносовские чтения на Алтае»*. Барнаул, 2013 С. 292–299.
4. *Принцева М.Ю., Чешко И.Д.* Термический анализ и инфракрасная спектроскопия газообразных продуктов термической деструкции в экспертном исследовании антипирированной древесины // *Пожарная безопасность*. 2014. № 3 С. 96–101.
5. *Воронцова А. А., Панев Н. М., Никифоров А. Л., и др.* Исследование огнезащитных свойств покрытий на строительных материалах из древесины спектральными и термическими методами анализа // *Сборник ст. конф. «Современные пожаробезопасные материалы и технологии»*. Иваново. 2017. С. 40–43
6. *Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Попова Е. И., Любов В. К.* Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа // *Химия твердого топлива*. 2016. № 3. С. 30–39. DOI: 10.7868/S0023117716030099.
7. *Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А.* Вопросы снижения пожарной опасности древесины // *Вектор науки ТГУ*. 2013. № 3. С. 28–31.
8. *Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Любов В. К.* Анализ термогравиметрических данных различных видов древесины // *Химия твердого топлива*. 2015. № 2. С. 59–64.
9. *Тюткова Е. А., Шапченкова О. А., Лоскутов С. Р.* Термический анализ древесины лиственницы (*larix gmelinii* (rupr.) pupr.) // *Химия растительного сырья*. 2017. № 2. С. 89–100/ DOI: <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2017021389>.
10. *Кошелева О.Э., Логвиненко В.А.* Термический анализ древесины. Ч I. // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 2. С. 98–103.
11. *Кошелева О.Э., Логвиненко В.А.* Термический анализ древесины. Ч II. // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 3. С. 95–99.
12. *Альменбаев М.М., Анохин Е.А., Макишев Ж.К., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б.* Термический анализ древесины различного срока эксплуатации с огнезащитными составами // *Технологии техносферной безопасности*. 2016. № 3. С. 22–32.
13. *Казьяхметова Д.Т., Хасанова Г.Ш., Тарахно Е.В.* Ингибиторы горения целлюлозосодер-

жащих материалов // Проблемы пожарной безопасности. 2014. № 36. С. 92–93.

14. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. №3(13). С.119.

15. Гликистерн М.В. Антипирены // Полимерные материалы. 2003. № 4. С. 21–23.

16. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.

17. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 109, N. 3. P. 1163–1167.

18. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.

References

1. Krivtsov Yu.V., Akinin N.I., Maksimenko S.A., Melnikov N.O. (2010), «Investigation of the thermal decomposition of fireproof wood», *Fire Safety*. No. 2. pp. 85–88. (In Russ.).
2. Akinin N.I., Melnikov N.O., Maksimenko S.A. (2013), «On the thermal decomposition of fire-protected wood», *Safety in the technosphere*. Vol. 2, no. 5. pp. 52-55. (In Russ.).
3. Kovalenko A.A., Gryaznov A.S., Betenkov F.M. (2013), «The use of thermal analysis methods for detecting transitions in wood», *Proc. of the international youth school-seminar "Lomonosov readings in Altai"*, Barnaul, 2013 pp. 292-299. (In Russ.).

4. Princesseva M.Yu., Cheshko I.D. (2014), «Thermal analysis and infrared spectroscopy of gaseous products of thermal degradation in an expert study of fire-retardant wood», *Fire Safety*. No. 3. pp. 96-101. (In Russ.).

5. Vorontsova A. A., Panev N. M., Nikiforov A. L., Petrov A. V., Aleksandrov A. A., Esatov O. A. «Investigation of the fire-retardant properties of coatings on building materials from wood by spectral and thermal methods analysis», *Proc. of of the conference "Modern fire-proof materials and technologies"*, Ivanovo 2017. pp. 40-43. (In Russ.).

6. Maryandyshev P. A., Chernov A. A., Popova E. I., Lyubov V. K. (2016), «Investigation of the process of thermal decomposition and combustion of coal, wood fuel and hydrolysis lignin by thermal analysis methods», *Chemistry of solid fuel*. No. 3. pp. 30–39. DOI: 10.7868 / S0023117716030099.

7. Akinin N.I., Melnikov N.O., Maksimenko S.A. (2013) «Issues of reducing the fire hazard of wood», *TSU Science Vector*. No. 3 pp. 28-31. (In Russ.).

8. Maryandyshev P. A., Chernov A. A., Lyubov V. K. (2015), «Analysis of thermogravimetric data of various types of wood», *Chemistry of solid fuels*. No. 2, pp. 59–64. (In Russ.).

9. Tyutkova E. A., Shapchenkova O. A., Loskutov S. R. (2017), «Thermal analysis of larch wood (*Larix gmelinii* (rupr.) Pupr.)», *Chemistry of plant raw materials*. No. 2. pp. 89-100. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017021389>

10. Kosheleva O.E., Logvinenko V.A. (2016), «Thermal analysis of wood Part I», *News of higher educational institutions. Building*. No. 2. pp. 98-103. (In Russ.).

11. Kosheleva O.E., Logvinenko V.A. (2016), «Thermal analysis of wood Part II», *News of higher educational institutions. Building*. No. 3. pp. 95-99. (In Russ.).
12. Almenbaev M.M., Anokhin E.A., Makishev Zh.K., Polishchuk E.Yu., Sivenkov A.B. (2016), «Thermal analysis of wood of various periods of operation with flame retardants», *Technosphere safety technologies*. No. 3. pp. 22-32. (In Russ.).
13. Kazyakhmetova D.T., Khasanova G.Sh., Tarahno E.V. (2014), «Inhibitors of the burning of cellulose-containing materials», *Problems of fire safety*. No. 36. pp. 92–93. (In Russ.).
14. Leonova D.I. (2018), «A comparative analysis of the toxicity of the main groups of flame retardants», *Actual problems of transport medicine*. No 3 (13). pp.119. (In Russ.).
15. Glikshtern M.V. (2003), «Fire retardants», *Polymer materials*. No. 4. pp. 21-23. (In Russ.).
16. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. (2015), «Thermal analysis of wood of the main forest-forming species of Middle Siberia», *Siberian Forest Journal*. No. 6. pp. 17-30. DOI: 10.15372 / SJFS20150602. (In Russ.).
17. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 109. N. 3. P. 1163–1167.
18. Pilojan G.O. *Vvedenie v teoriju termicheskogo analiza* (1964). Nauka. Moskva. (In Russ.)

Об авторах

Решетников Алексей Аркадьевич,
директор ООО «Омикрон»
614053, г. Пермь, ул. Восточный обход, д. 80

Красновских Марина Павловна,
ассистент кафедры неорганической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук, старший преподава-
тель кафедры неорганической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Рогожникова Ксения Николаевна,
магистр кафедры неорганической химии, хими-
ческой технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Reshetnikov Aleksey Arkadevich,
Director of Omicron LLC,
614053, Perm, 80 Vostochny obhod st.

Krasnovskikh Marina Pavlovna,
assistant Professor Department of inorganic chemis-
try,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Mokrushin Ivan Gennad'evich,
Ph.D., senior lecturer Department of inorganic chem-
istry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Rogozhnikova Kseniya Nikolaevna,
graduate student of the Department of Inorganic
Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Решетников А.А., Красновских М.П., Рогожникова (Гарпинич) К.Н, Мокрушин И. Г.
Пиролиз обработанной огнезащитными составами древесины погонажных изделий // Вестник Перм-
ского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 285–299. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-
285-299.

Reshetnikov A.A., Krasnovskikh M.P., Rogozhnikova (Garpinich) K.N, Mokrushin I. G. *Piroliz obrabotannoi ognezashchitnymi sostavami drevesiny pogonazhnykh izdelii* [Pyrolysis of processed by fire-
protective compositions of wood of furniture products] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»
= Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 285–299 (in Russ.).
DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-285-299.

УДК 547.732+ 54.057+ 678.765.8

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-300-317

А.Н. Игнашевич¹, Е.В. Шкляева², Г.Г. Абашев^{1,2}

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛЕНДОКСИТИОФЕНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

(Обзор)

В данном обзоре описаны различные методы, используемые для синтеза 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) и его замещенных. Полимер, полученный из EDOT – (PEDOT), является одним из наиболее широко используемых электропроводящих высокомолекулярных гетероциклических соединений, которое часто называют «золотым стандартом» π -сопряженных электропроводящих полимеров. Хорошо известно, что появление заместителей различной природы в структуре любого органического соединения сказывается на его свойствах. В связи с этим представляет несомненный интерес поиск синтетических подходов для получения замещенных EDOT как перспективных мономеров для получения проводящих олигомеров, полимеров и сополимеров как потенциальных материалов для создания устройств органической электроники.

Ключевые слова: 3,4-этилендиокситиофен; EDOT; поли(этилендиокситиофен); PEDOT; хромофоры; электрохимическая полимеризация

A. N. Ignashevich¹, E. V. Shklyueva², G. G. Abashev^{1,2}

¹Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

SYNTHESIS AND USE OF ETHYLENDOXYTHIOPHENE AND ITS SUBSTITUTES

(Overview)

This review presents various synthetic approaches to 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and its derivatives. EDOT-based polymer (PEDOT) is one of the most widely used electroconducting high molecular weight heterocyclic compounds and it is often referred as the gold standard of electroconducting π -conjugated polymers. It is well known that embedding of substituents of different nature into the structure of any organic compound affects its properties. Thereby it is of undoubted interest to search new synthetic approaches with an aim to obtain EDOT-based monomers for the further preparation of conducting oligomers, polymers, and copolymers as potential materials for creating organic electronic devices.

Keywords: 3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT; poly(ethylenedioxythiophene); PEDOT; chromophores, electrochemical polymerization

Известно, что 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) **1**, впервые синтезированный в 1938 г. по методу, представленному на схеме 1 [1],

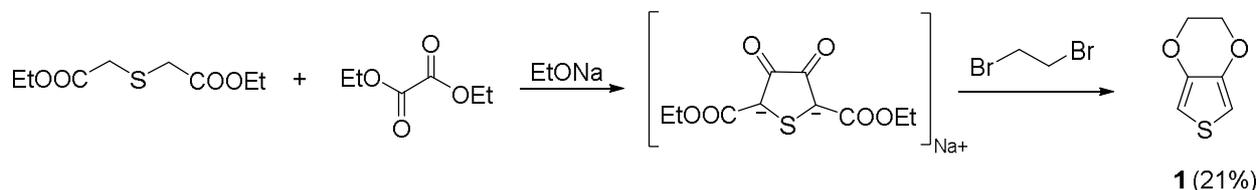


Схема 1

В настоящее время этот гетероцикл интенсивно изучается в качестве строительного блока для синтеза разнообразных π -сопряженных систем, нашедших свое применение в органической электронике [2–10]. Во второй половине 1970-х гг. в фирме Вауер окислительной полимеризацией EDOT под действием хлорного железа или п-тозилата железа было получено новое политиофеновое производное – поли(этилендиокситиофен) (PEDOT) **2** [11]. На сегодняшний день PEDOT **2** является наиболее широко используемым электропроводящим гетероциклическим полимером, особенно в виде суспензии с поли(стиролсульфокислотой) (EDOT-PSS), который часто называют «золотым стандартом» электропроводящих полимеров (рис.1).

Рис. 1. Структурные формулы EDOT (1) и PEDOT (2)

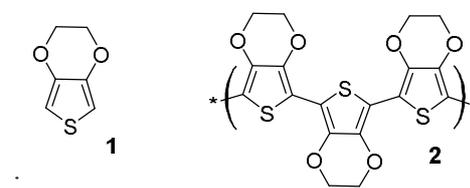


Рис. 1. Структурные формулы EDOT (1) и PEDOT (2)

В настоящее время 3,4-этилендиокситиофен **1** производится в больших количествах, так фирма Вауер производит его в промышленных масштабах, которые измеряются тоннами. Торговое название EDOT – BAYETRON M (M-мономер или monomer CleviosMU2). Для синтеза используется метод, близкий к методу, показанному на схеме 2 [11]:

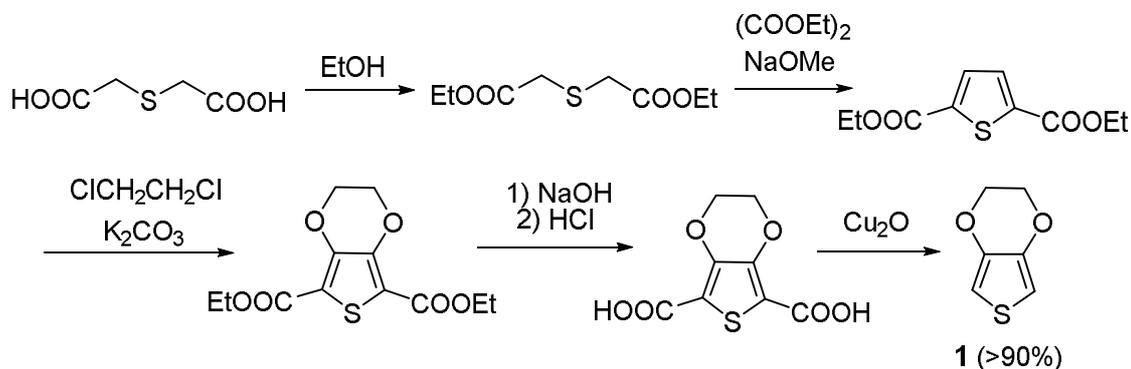


Схема 2

Известен другой синтетический подход к синтезу EDOT на основе диина **3**, который, в свою очередь, был синтезирован в три стадии из бромаля (схема 3). Этот способ получения

EDOT состоит в последовательном взаимодействии диина **3** с дихлоридом цирконоцена, сульфурил хлоридом и бутиллитием. Заключительная стадия в этом методе состоит в снятии

триметилсилильных групп действием фторида тетрабутиламмония (TBAF) на полученный

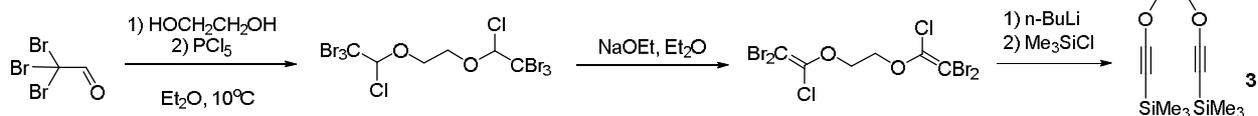


Схема 3

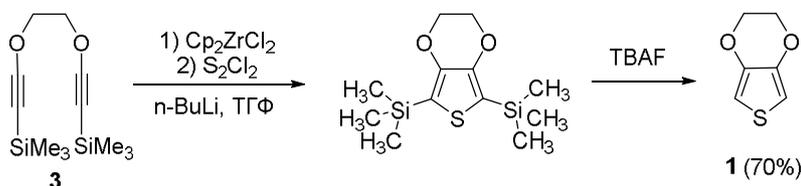


Схема 4

Кроме того, запатентованы методы получения 3,4-этилендиокситиофена трансэтерификацией 3,4-диметокситиофена 4 (схема 5) [13]

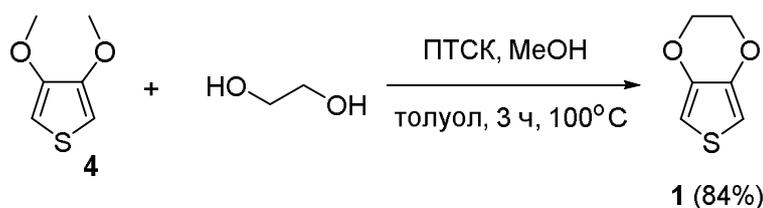


Схема 5

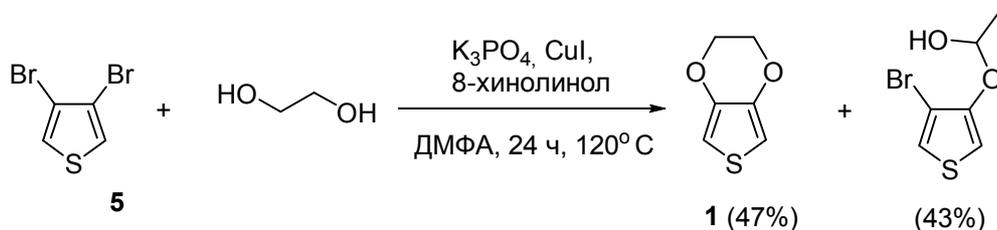


Схема 6

На схеме 7 показан синтетический подход к получению ЕДОТ 1, подробно описанный в работе [15]. Первоначально оксиран 6, полученный из коммерчески доступного *цис*-бут-2-ен-1,4-диола, вступает в реакцию с 2-бромэтанолом 7, далее происходит внутримолекулярная этерификация с образованием диоксинового цикла (соединение 8). Снятие бензильной защиты с гидроксильных групп гидрированием на Pd/C превращало 8 в 2,3-

2,5-ди(триметилсилил)-3,4-этилендиокситиофен (схема 4) [12].

и о-алкилированием этиленгликоля действием 3,4-бромитиофена 5 (схема 6) [14].

бис(гидроксиетил)-1,4-диоксан 9, который, в свою очередь, был мезилирован с образованием 2,3-бис(метансульфилоксиетил)-1,4-диоксана 10. Дальнейшее взаимодействие бисмезилата 10 с девятиводным сульфидом натрия (Na₂S*9H₂O) приводило к образованию тетрагидро-3,4-этилендиокситиофена 11, дегидрированием которого с помощью 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) был получен ЕДОТ 1 выходом 40%.

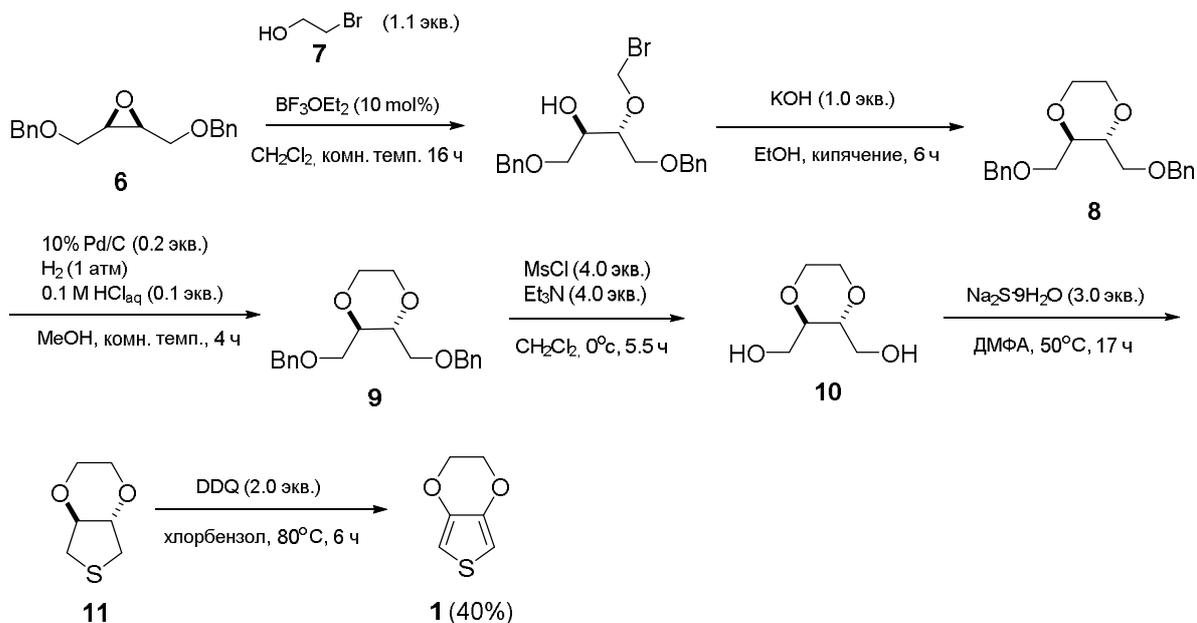


Схема 7

Позже этими же авторами 3,4-этилендиокситиофен был синтезирован из коммерчески доступного 2,3-бутандиона **12** с помощью двухстадийного метода, состоящего в первоначальном синтезе диацетала **13** и его дальнейшей циклизации под действием серы в *o*-дихлорбензоле (схема 8). В качестве катали-

тической добавки авторами были проверены такие соединения как DBU, NaOAc, CSA, CuI. Температуру процесса изменяли в интервале 160–180°C, время реакции – в интервале 1–6 ч. Наибольший выход EDOT **1** (37%) был достигнут в следующих условиях: 0.1 экв. CuI, $t = 180^\circ\text{C}$, длительность реакции – 6 ч [16].

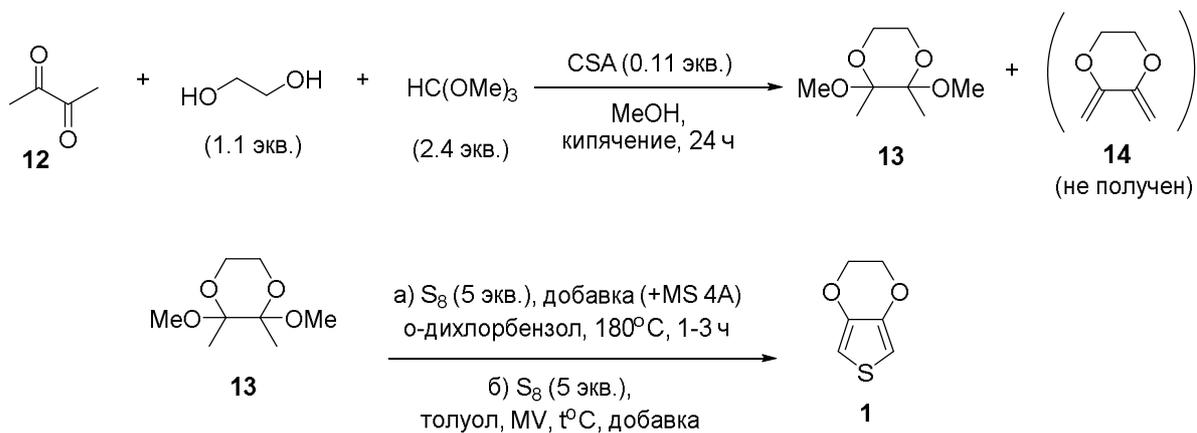


Схема 8

Данный метод был основан на предварительно выполненном ретросинтетическом анализе, представленном на схеме 9, но предполагаемый 2,3-диметилен-1,4-диоксан **14** не был получен.

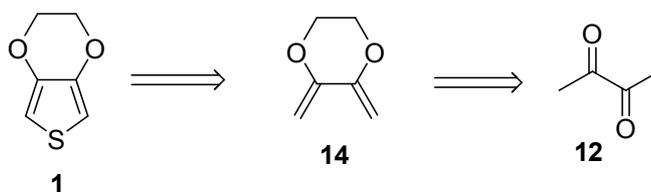


Схема 9

Авторами был предложен возможный механизм этого превращения (схема 10). По мнению авторов 2,3-диметилен-1,4-диоксан **14** образуется из 2,3-диметокси-2,3-диметил-1,4-диоксана **13** вместе с удалением MeOH. Нуклеофильная реакция 2,3-диметилен-1,4-диоксана **14** с S₈ ведет к образованию промежуточного соединения **15**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к следую-

щему интермедиату **16**, этот процесс сопровождается отщеплением S₆. Последующее отщепление H₂S завершает процесс образованием целевого продукта – EDOT **1**. Авторы предполагают, что CuI действует как мягкая кислота Льюиса, способствующая отщеплению MeOH и раскрытию циклической молекулы ромбической серы S₈.

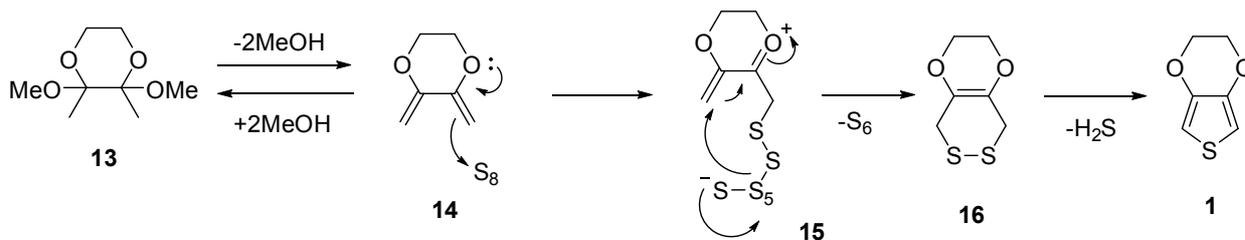


Схема 10

Выполненные разными группами исследования показывали, что молекула EDOT **1** обладает планарной и жесткой структурой, что является результатом внутримолекулярного взаимодействия между атомом серы и ближайшим атомом кислорода, вследствие чего этот гетероцикл является сильным донором электронов. Благодаря плоской структуре фрагменты EDOT могут приближаться друг к другу в процессе полимеризации, образуя пространственные структуры, показанные на рис. 2 [17]. За счет того, что EDOT обладает высокой электронной плотностью, он легко окисляется, в процессе хранения он постепенно темнеет на воздухе, а также EDOT темнеет при освещении.

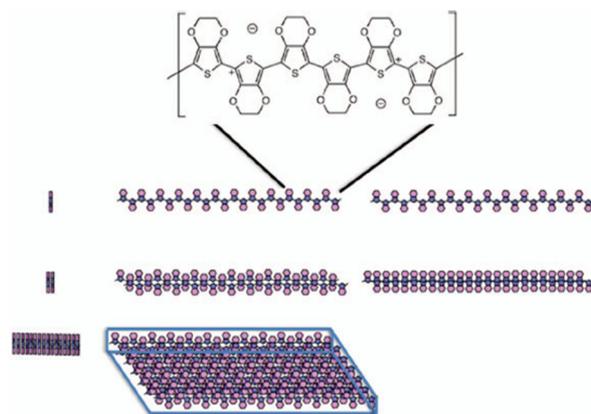


Рис 2. Схематические диаграммы, показывающие геометрию и построение одиночных цепей PEDOT, а также двухцепочечных молекулярных комплексов PEDOT и листов PEDOT

Первоначальная цель получения PEDOT состояла в получении растворимого проводя-

щего полимерного материала, в котором не было бы нежелательных α,β -, α,β' - и β,β' -взаимодействий вне основной цепи полимера. Однако полученный стандартной процедурой химического и электрохимического окисления 3,4-этилендиокситиофена полимер оказался нерастворимым. Полученный полимер проявил ряд очень интересных свойств, в частности, он обладал очень высокой проводимостью (около 300 С/см), был практически прозрачен в тонких, окисленных пленках и очень устойчив в окисленном состоянии. Проблема растворимости была решена за счет применения допанта – водорастворимой поли(стиролсульфоновой кислоты) (PSS). В результате получилась хорошая водорастворимая полиэлектролитная система с хорошими пленкообразующими свойствами, хорошей

проводимостью (около 10 С/см), высокой светопрозрачностью в видимой области спектра и исключительной устойчивостью. Установлено, что пленки, полученные на основе PEDOT/PSS, могут быть выдержаны практически без изменений при температуре 100°C в течение 1000 часов. Результат – минимальная потеря проводимости.

На рис. 3 представлены кристаллические структуры чистых, слегка и сильно допированных добавлением PSS кристаллов PEDOT: плоскости нелегированного PEDOT (а, б), плоскости слабо допированного PEDOT (в, г), плоскости с сильно допированными PEDOT (д, е). Пунктирные линии показывают кристаллические решетки. Для ясности изображения атомы водорода были удалены [18].

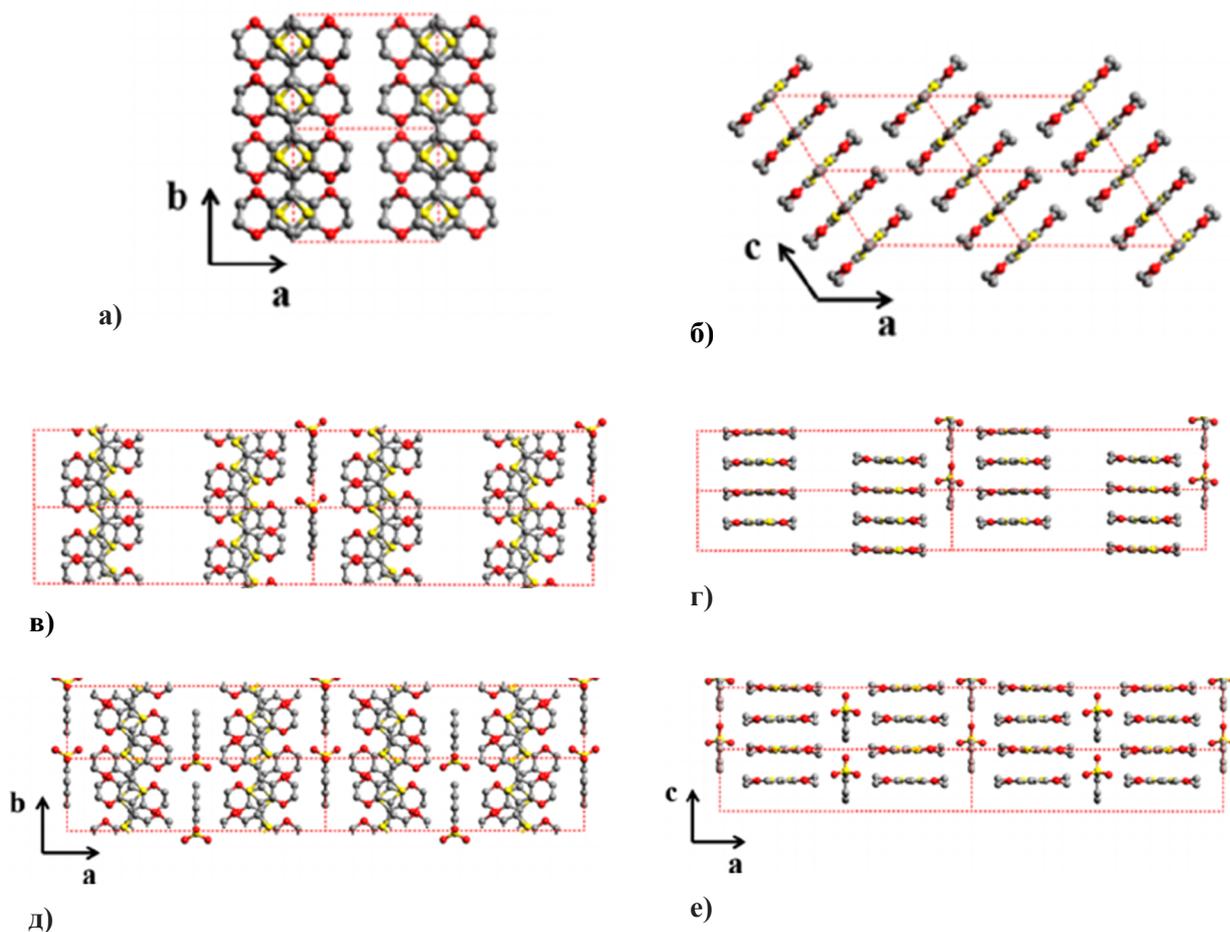


Рис. 3. Кристаллические структуры чистых, слегка и сильно легированных кристаллов PEDOT

Анализ распределения электронной плотности и степени переноса заряда в PEDOT, допированном PSS (PEDOT: PSS), показан на рис. 4. Распределение электронной плотности в чистом PEDOT и чистой PSS представлены схемой **a**. На схеме **b** показано распределение

электронной плотности в слабо допированном PSS PEDOT, а на схеме **c** – в сильно допированном PEDOT:PSS. Изображения граничных орбиталей HOMO-LUMO представлены на схемах **d**. Атомные заряды водорода не показаны для легкости восприятия.

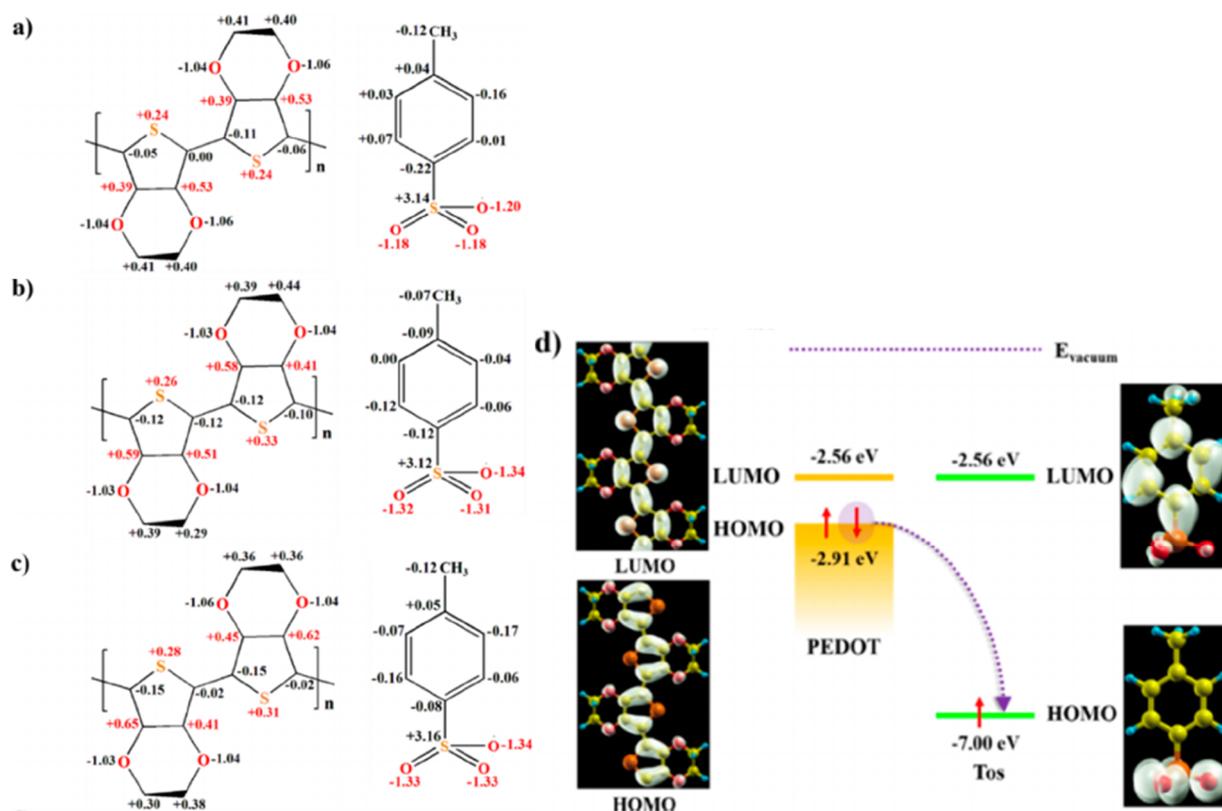


Рис. 4. Анализ распределения электронных плотностей и схематическая иллюстрация переноса заряда в легированном PEDOT: PSS

В конце XIX в. внимание химиков-синтетиков было обращено на синтез 3,4-этилендиокситиофенов, содержащих заместители в диоксановом цикле, а также на получение полимеров на основе таких замещенных EDOT. Сообщается о получении и свойствах поли(3,4-алкилендиокситиофенов), синтезированных электрохимически с использованием мономеров – замещенных 3,4-алкилендиокситиофенов (схема 11). В струк-

туру таких соединений вводили разные по природе терминальные группы, так были получены (2-метил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-Me) **17**, 2-тетрадецил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-C₁₄H₂₉) **18**, 2-фенил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин (EDOT-Ph) **19**). Кроме того меняли либо размер алкилендиоксильного кольца (3,4-дигидро-2H-тиено[3,4-b][1,4]диоксепин (ProDOT) **20**, 3-метил-3,4-дигидро-2H-тиено[3,4-b][1,4]диоксепин (ProDOT-Me) **21**,

2,3,4,5-тетрагидроотиено[3,4-b][1,4]диоксоцин (BuDOT) **22** и 5,10-дигидробензо[f]тиено[3,4-b][1,4]диоксоцин (BuDOT-Xyl) **23** [19].

Общий подход к синтезу таких мономеров показан на схеме 11. О-алкилированием диэтилового эфира 3,4-дигидрокситиофен-2,5-дикарбоновой кислоты **24** действием α,ω -дибромпроизводными были получены соответствующие диэтиловые эфиры 2,5-

тиофендикарбоновых кислот, структура которых содержит диоксиновый или диоксипиновый циклы, конденсированные с молекулой тиофена в положениях 3 и 4. Затем эфиры омыляли, декарбоксилировали нагреванием с CuO в хинолине, что заканчивалось образованием соответствующих целевых мономеров **17–20**.

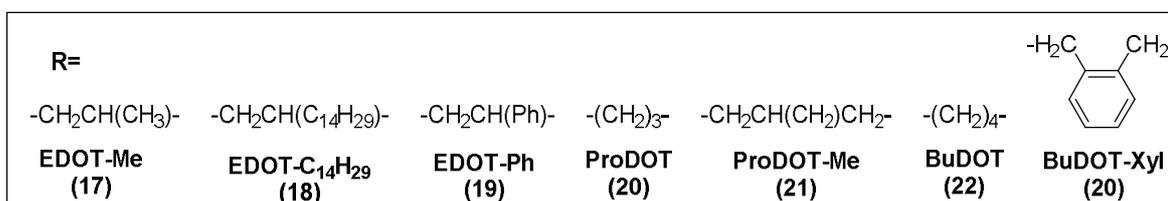
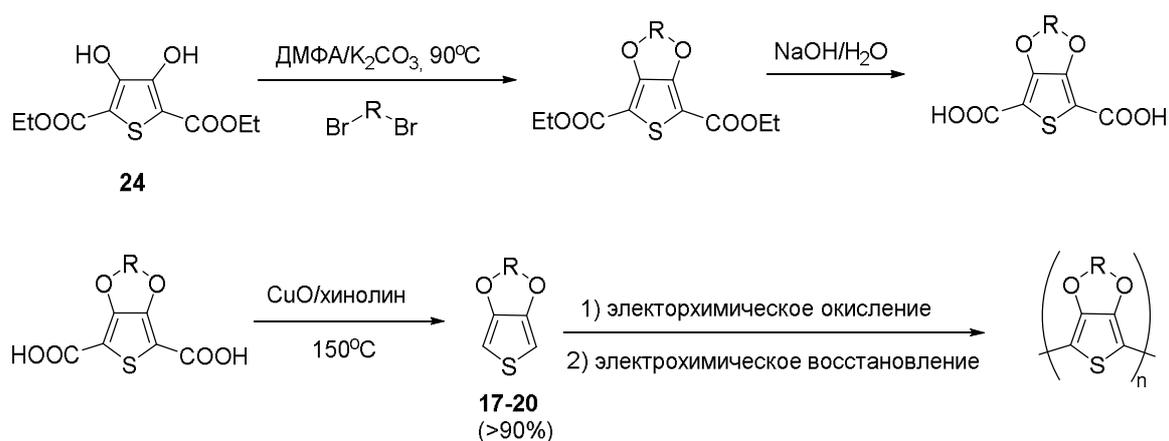


Схема 11

Оптические и электрохимические исследования показали, что природа замещения в исходном мономере мало влияет на степень сопряжения основной цепи получаемого полимера, о чем свидетельствуют значения запрещенных зон, которые были определены для всех полимеров и которые составили примерно 1,7 эВ ($\lambda_{\text{onset}} = 730$ нм). Эти электрохромные полимеры переключаются с относительно прозрачного светло-зеленого цвета в окисленной форме на непрозрачный темно-синий цвет в восстановленной форме, демонстрируя при этом высокие коэффициенты электрохромной контрастности.

В работе [20] для синтеза замещенных EDOT **20** был использован двойной метод Мицуноби, который повышает выход конечных продуктов **25–28** до 95% (схема 12). Такой высокий выход достигается за счет применения в реакции диэтилазодикарбоксилата – EtOC(O)N=NCOOEt (DEAD), как катализатора:

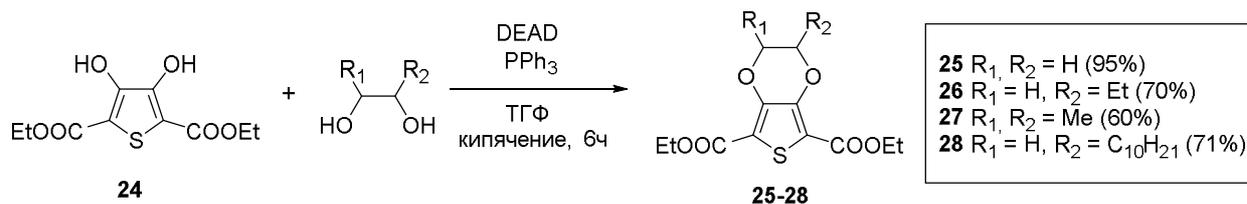


Схема 12

Трансэтерификацией 3,4-диметокситиофена **29** под действием замещенных пирокатехинов получен 3,4-фенилендиокситиофен (PheDOT)

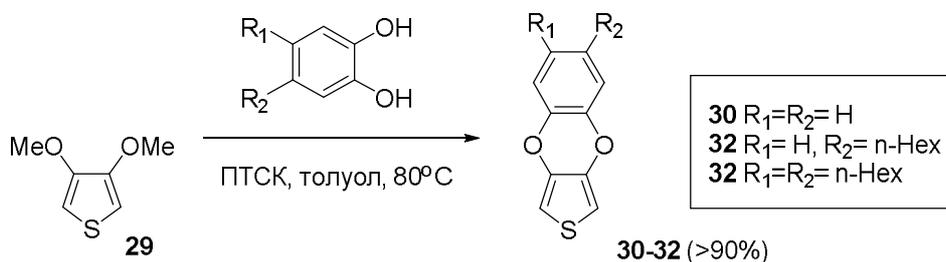


Схема 13

Блок (PheDOT) похож на блок EDOT с точки зрения планарности и стерических взаимодействий, но имеет несколько иные электронные свойства из-за присутствия конденсированного фенильного кольца, обладающего слабыми электроакцепторными свойствами. Такое звено было впервые включено в растворимые чередующиеся сополимеры посредством сополимеризации ароматических карбо- и гетероциклических мономеров под действием ацетата палладия и пивалевой кислоты в среде диметилацетата, при этом PheDOT может выступать либо как гетарен с незамещенными положениями 2 и 5 тиофенового цикла, либо как 2,5-дигалогензамещенный гетероцикл [22]. Эти полимеры представляют собой эффективные электрохромы, которые обладают ярким цветом в нейтральных состояниях и становятся бесцветными и прозрачными в окисленных состояниях. Пленки, полученные

30 и его замещенные **31**, **32**, которые можно рассматривать как бензольные аналоги 3,4-этилендиокситиофена **1** (схема 13) [21].

методом распыления, очень устойчивы к переключению окислительно-восстановительного потенциала, демонстрируя снижение контрастности только на 1% после 2000 переключений.

Ng et al. предприняли попытку синтеза гидроксиметилированного производного этилендиокситиофена **33** [23]. Как показано на схеме 14, взаимодействием эпихлоргидрина с диэтиловым эфиром 3,4-дигидрокси-2,5-тиофендикарбоновой кислоты **24** приводит к образованию двух изомеров: 3,4-(гидроксиметил)этилендиокситиофена (EDOTM) **33** и 3,4-(2-гидроски)пропилендиокситиофена **34**.

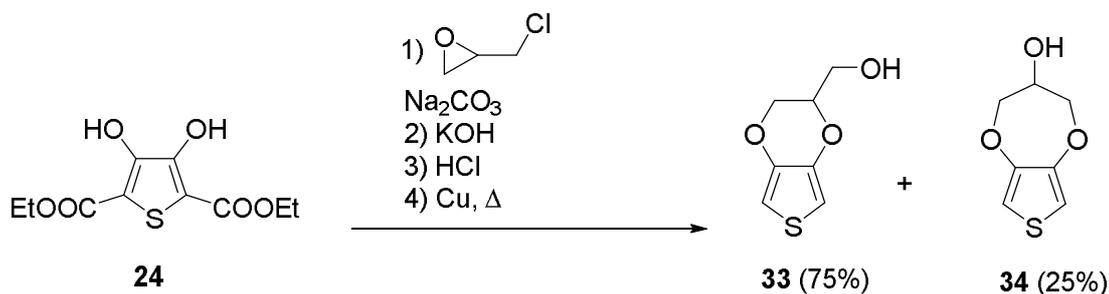


Схема 14

Дальнейшая функционализация EDOTM 33 была выполнена по гидроксильной группе этого соединения действием галоидного алкила

разной природы на предварительно полученный алколят натрия (схема 15) [24–26].

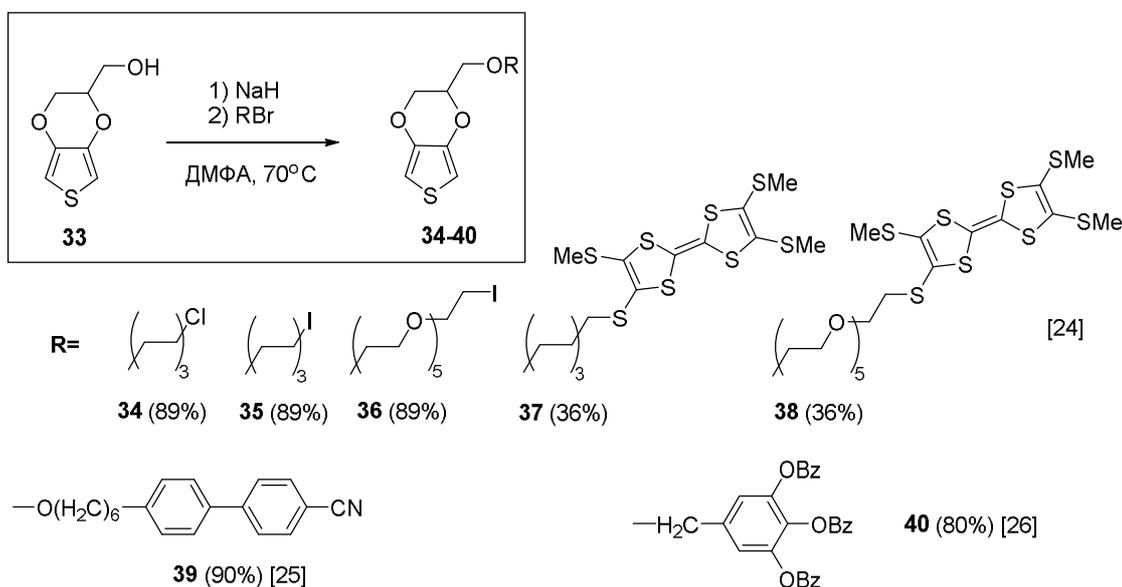


Схема 15

Поли(2-хлорметил-2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин) 42, который можно рассматривать как замещенный поли(3,4-этилендиоксифен), синтезирован электрохимически в условиях потенциостатической полимеризации его мономера 41 (EDOT-MeCl), полученного по схеме 16. Тонкая пленка полимера 42 показала хорошую обратимую окислительно-восстановительную активность, замечательные емкостные свойства, хорошую термическую стабильность (до 375°C) [27].

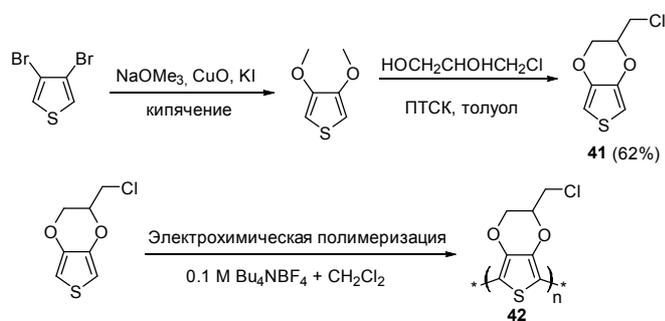


Схема 16

Кроме того, мономер **41** может участвовать в пост-функционализации в качестве универсального строительного блока для получения другого класса замещенных 3,4-этилендиокситиофенов, содержащих, например, триазолы. Атом галогена в EDOT-MeCl **41** претерпевает нуклеофильное замещение с образованием соответствующего азидометил-

EDOT (N_3 -EDOT) **43** (схема 17) [28]. Для получения функционализированных мономерных звеньев N_3 -EDOT **43** был преобразован в соответствующие 1,2,3-триазоло-замещенные EDOT **45-52** посредством «клик»-реакции с концевыми алкинами **44**, при этом выходы конечных продуктов составили 37–84%.

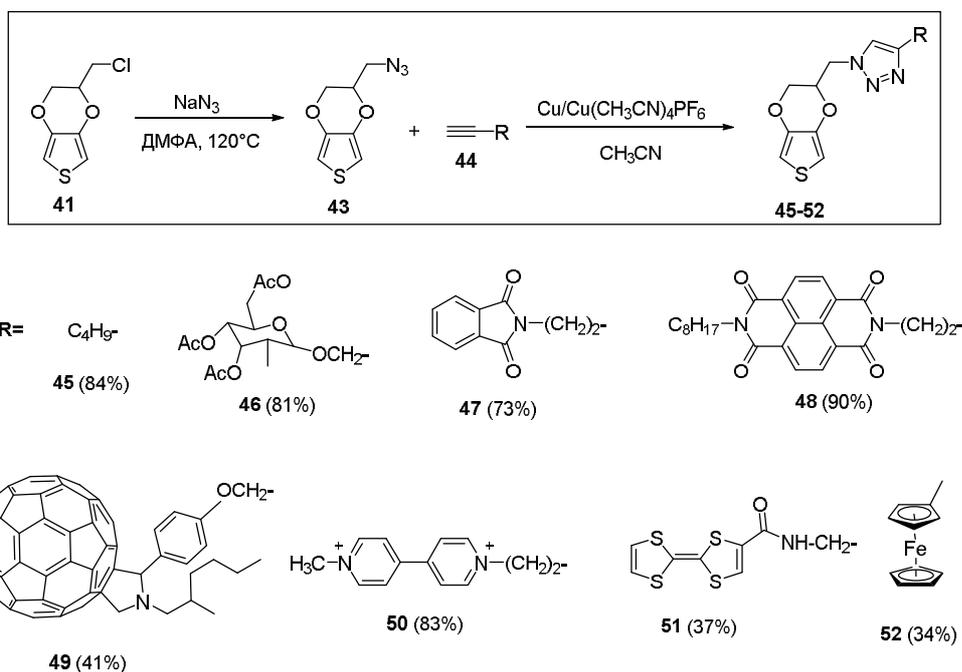


Схема 17

Изменяя гетероатом в сопряженной основной цепи или периферийном кольце, можно реализовать настройку и контроль электронных свойств получаемого соединения, поэтому многие исследовательские группы обратили

внимание на разработку аналогов EDOT [29]. На рисунке 5 представлены серосодержащие аналоги 3,4-этилендиокситиофена – 3,4-этилендитиатиофен (EDTT) **53**, тиено[3,4-b]-1,4-оксатиан (EOTT) **54**.

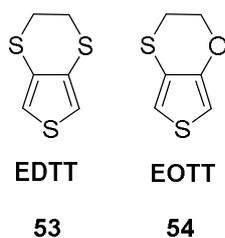
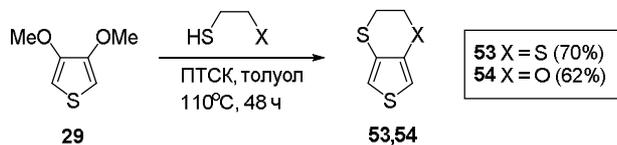


Рис. 5. Аналоги EDOT с замещенными гетероатомами

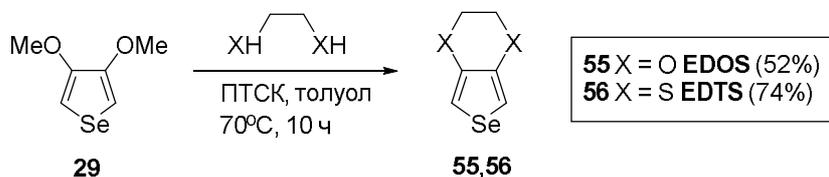
Такие родственные 3,4-этилендиокситиофену соединения могут быть получены, в частности, по методу, представленном на схеме 18 [30].



Полимер, полученный на основе соединения **53**, в котором все атомы кислорода заменены на атомы серы, обладает гораздо большим значением ширины запрещенной зоны, а его максимумы поглощения претерпевают гипсохромное смещение по сравнению с положениями максимумов поглощения в PEDOT **2**, о чем сообщалось в некоторых исследованиях. Причинами могут являться стерическое

отталкивание атомов серы между соседними мономерными звеньями EDTT, которые приводят к искажению π -сопряженной основной цепи. Тиено [3,4-*b*]1,4-оксатиан (EOTT) **54** – промежуточный между EDOT и EDTT, был впервые синтезирован группой *Roncali* в 2002 г. [31]. В этой структуре только один атом кислорода EDOT в этилендиоксидном мостике заменен на серу. Как и ожидалось, электрохимические и оптические свойства мономера и полученного полимера оказались промежуточными между характеристиками их исходных систем, PEDOT и PEDTT.

В целях уменьшения ширины запрещенной зоны полимеров получен селеновый аналог – 3,4-этилендиоксиселенофен (EDOS) **55** [32] и 3,4-этилендитиоселенофен (EDTS) **56** [33] (схема 19).



Таким образом, 3,4-этилендилкситиофен и его аналоги, в первую очередь представляют интерес для получения соответствующих поли(3,4-этилендиокситиофенов), представляющих собой проводящие полимеры с наибольшими перспективами в области органической электроники, благодаря сочетанию их характеристик, таких как проводимость, стабильность, прозрачность и биосовместимость. PEDOT, стабилизированный полистиролсульфонатами (PEDOT: PSS), считается «рабочей лошадкой» органической электроники и биоэлектроники и одним из наиболее важных проводящих полимеров [34]. Тем не менее, применение

PEDOT:PSS и его аналогов обладает некоторыми ограничениями, связанными с их низкой способностью к биофункционализации. Замещенные EDOT и PEDOT, полученные в настоящее время, трудно модифицировать для придания им биосовместимости с живыми средами. В связи с этим, синтез и исследование мономеров – замещенных аналогов 3,4-этилендилкситиофена (EDOT) представляет важную задачу, так как изменения свойств мономеров закономерно меняют свойства полимеров и сополимеров, получаемых на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края

Библиографический список

1. *Guha P. C., Iyer B. H.* Attempt towards the synthesis of cantharidin // *Journal of Indian Institute of Science.* 1938. Vol.21. P. 115–118.
2. *Turbiez M., Frère P., Allain M., et al.* Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. *Chemistry // A European Journal.* 2005. Vol.11, № 12. P. 3742–3752.
3. *Cansu Ergun E. G., Eroglu D.* An electrochemically and optically stable electrochromic polymer film based on EDOT and 1,2,3,4-tetrahydrophenazine // *Organic Electronics,* 2019. Vol. 75. P. 105398.
4. *Liu F., Bai J., Yu G., et al.* Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel D-A-D polyazomethines containing EDOT and thiophene units // *Organic Electronics.* 2019. P. 105538.
5. *Hayashi S., Yamamoto S., Koizumi T.* Effects of molecular weight on the optical and electrochemical properties of EDOT-based π -conjugated polymers // *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7, № 1.
6. *Hu B., Zhang X., Liu J., Chen X., Zhao J., Jin L.* Effects of the redox group of carbazole-EDOT derivatives on their electrochemical and spectroelectrochemical properties // *Synthetic Metals.* 2017. Vol. 228. P. 70–78.
7. *Shi J., Zhu X., Xu P., et al.* A Redox-Dependent Electrochromic Material: Tetri-EDOT Substituted Thieno[3,2-b]thiophene // *Macromolecular Rapid Communications,* 2016. Vol. 37, № 16. P. 1344–1351.
8. *Xue Y., Xue Z., Zhang W., et al.* Effects on optoelectronic performances of EDOT end-capped oligomers and electrochromic polymers by varying thienothiophene cores // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2019. Vol. 834. P. 150–160.
9. *Singhal S., Patra A.* Benzothiadiazole Bridged EDOT Based Donor-Acceptor Polymer with Tunable Optical, Electrochemical, Morphology and Electrochromic Performance: Effect of Solvent and Electrolyte // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2020.
10. *Parr Z.S., Rashid R.B., Paulsen B. D., et al.* Semiconducting Small Molecules as Active Materials for p-Type Accumulation Mode Organic Electrochemical Transistors // *Advanced Electronic Materials.* 2020. P. 200–215.
11. *Groenedaal L., Jonas F., Freitag D., et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future // *Advanced Materials.* 2000. Vol. 12, № 7. P. 481–494.
12. *Das S., Dutta P. K., Panda S., Zade S. S.* 3,4-Ethylenedioxythiophene and 3,4-Ethylenedioxy-selenophene: Synthesis and Reactivity of C-Si Bond // *Journal of Organic Chemistry.* 2010. Vol. 75. P. 4868–4871.
13. *Patent;* Nippon Karitto Corporation; Koga, Minekaju; Nishiyama, Masaki; Yisikita, Yoshihito; Kiryu, Toshiyuki; Yamaguchi, Yoji; (23 pag.); KR101558628; (2015); (B1) Korean.

14. *Patent*; TOSOH CORPORATION; YANO, HIROKAZU; (11 pg.); JP5663871; (2015); (B2) Japanese.
15. Shimizu M., Hachiya I., Matsumoto T., Inagaki T., Takahashi A. Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-2-yne-1,4-diol // *Heterocycles*. 2010. Vol. 82, № 1. P. 449–460.
16. Shimizu M., Hachiya I., Yamamoto T., et al. Two-Step Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from 2,3-Butanedione // *Heterocycles*. 2014. Vol. 88, №1. P. 607–612.
17. Wu J. Morphology of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes // *Material Science*. 2011.
18. Shi W., Zhao T., Xi J., et al. Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137. P. 12929–12938.
19. Kumar A., Welsh D. M., Morvant M. C., et al. Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios // *Chemistry of Materials*, 1998. Vol. 10, № 3. P. 896–902.
20. Zong K., Madridal L., Groendendaal L. B., Reynolds J.R. 3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reaction: an efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers // *Chemical Communications*. 2002. Vol. 21. P. 2498–2499.
21. Roquet S., Leriche P., Perepichka I., Jousset B., Levillain E., Frère P., Roncali J. 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. Vol. 14, № 9. P. 1396–1400.
22. Ponder J. F., Schmatz B., Hernandez J. L., Reynolds J. R. Soluble phenylenedioxythiophene copolymers via direct (hetero)arylation polymerization: a revived monomer for organic electronics // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. Vol. 6, № 5. P. 1064–1070.
23. Ng S. C., Chan H. S. O., Yu W.-L. Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with functional substituents // *Journal of Materials Science Letters*. 1997. Vol. 16, №10. P. 809–811.
24. Besbes M., Trippé G., Levillain E., Mazari M., Le Derf F., Perepichka I. F., Roncali J. Rapid and Efficient Post-Polymerization Functionalization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives on an Electrode Surface // *Advanced Materials*. 2001. Vol. 13, № 16. P. 1249–1252.
25. Krishnamoorthy K., Kanungo M., Contractor A. Q., Kumar A. Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene // *Synthetic Metals*, 2001. Vol. 124, № 2–3. P. 471–475.
26. Krishnamoorthy K., Ambade A. VOL., Mishra S. P., Kanungo M., Contractor A., Kumar A. Dendronized electrochromic polymer based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Polymer*. 2002. Vol. 43, № 24. P. 6465–6470.
27. Zhang L., Wen Y., Yao Y., Duan X., Xu J., Wang X. Electrosynthesis, Characterization,

- and Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivative with a Chloromethyl Functionality // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol.130, № 4. P. 39478.
28. Bu H.-B., Götz G., Reinold E., Vogt A., Schmid, S. Segura J. L., Bäuerle P. Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via “click”-reaction // *Tetrahedron*. 2011. Vol. 67, № 6. P. 1114–1125.
29. Wang Z., Xu J., Lu B., Zhang S., Qin L., Mo D., Zhen S. Poly(thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane): Medium Effect on Electropolymerization and Electrochromic Performance // *Langmuir*. 2014. Vol. 30, № 51. P. 15581–15589.
30. Darmanin T., Laugier J.-P., Orange F., Guittard F. Influence of the monomer structure and electrochemical parameters on the formation of nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion) by a templateless electropolymerization process // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 466. P. 413–424.
31. Blanchard P., Cappon A., Levillain E., Nicolas Y., Frère P., Roncali, J. Thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane: An Unsymmetrical Sulfur Analogue of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Building Block for Linear π -Conjugated Systems // *Organic Letters*. 2002. Vol. 4, № 4. P. 607–609.
32. Li M., Sheynin Y., Patra A., Bendikov M. Tuning the Electrochromic Properties of Poly(alkyl-3,4-ethylenedioxyselenophenes) Having High Contrast Ratio and Coloration Efficiency // *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21, № 12. P. 2482–2488.
33. Wijsboom Y. H., Patra A., Zade S. S., Sheynin Y., Li M., Shimon L. J. W., Bendikov M. Controlling Rigidity and Planarity in Conjugated Polymers: Poly(3,4-ethylenedithioselenophene) // *Angewandte Chemie*, 2009. Vol. 121, № 30. P. 5551–5555.
34. Modarresi M., Mehandzhiyski A., Fahlman M., Tybrandt K., Zozoulenko I. Microscopic Understanding of the Granular Structure and the Swelling of PEDOT:PSS // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53. P. 6267–6278.

References

1. Guha, P. C. and Iyer, B. H. (1938), “Attempt towards the synthesis of cantharidin”, *Journal of Indian Institute of Science*. Vol.21. pp. 115-118.
2. Turbiez, M., Frère, P., Allain, M., Videlot, C., Ackermann, J. and Roncali, J. (2005), “Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block. Chemistry”, *A European Journal*. Vol.11, no 12. pp. 3742–3752.
3. Cansu Ergun, E. G. and Eroglu, D. (2019), “An electrochemically and optically stable electrochromic polymer film based on EDOT and 1,2,3,4-tetrahydrophenazine”, *Organic Electronics*. Vol. 75. pp. 105398.
4. Liu, F., Bai, J., Yu, G., Ma, F., Hou, Y. and Niu, H. (2019), “Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel D-A-D polyazomethines containing EDOT and thiophene units”, *Organic Electronics*. Vol. 77. pp. 105538.
5. Hayashi, S., Yamamoto, S. and Koizumi, T. (2017), “Effects of molecular weight on the optical and electrochemical properties of

- EDOT-based π -conjugated polymers”, *Scientific Reports*. Vol. 7, no 1. pp. 1078.
6. Hu, B., Zhang, X., Liu, J., Chen, X., Zhao, J. and Jin, L. (2017), “Effects of the redox group of carbazole-EDOT derivatives on their electrochemical and spectroelectrochemical properties”, *Synthetic Metals*. Vol. 228, pp. 70–78.
 7. Shi, J., Zhu, X., Xu, P., Zhu, M., Guo, Y., He, Y. and Meng, H. (2016), “A Redox-Dependent Electrochromic Material: Tetra-EDOT Substituted Thieno[3,2-b]thiophene”, *Macromolecular Rapid Communications*. Vol. 37, no 16. pp. 1344–1351.
 8. Xue, Y., Xue, Z., Zhang, W., Zhang, W., Chen, S., Lin, K. and Xu, J. (2019), “Effects on optoelectronic performances of EDOT end-capped oligomers and electrochromic polymers by varying thienothiophene cores”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 834, pp. 150-160.
 9. Singhal, S. and Patra, A. (2020) “Benzothiadiazole Bridged EDOT Based Donor-Acceptor Polymer with Tunable Optical, Electrochemical, Morphology and Electrochromic Performance: Effect of Solvent and Electrolyte”, *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol.22, pp.14527-14536.
 10. Parr, Z. S., Rashid, R. B., Paulsen, B. D., Poggi, B., Tan, E., Freeley, M. and Nielsen, C. B. (2020), “Semiconducting Small Molecules as Active Materials for p-Type Accumulation Mode Organic Electrochemical Transistors”, *Advanced Electronic Material.*, pp. 2000215.
 11. Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. and Reynolds, J. R. (2000), “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future”, *Advanced Materials*. Vol.12, no 7. pp. 481-494.
 12. Das S., Dutta P. K., Panda S. and Zade S. S. (2010), “3,4-Ethylenedioxythiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene: Synthesis and Reactivity of C-Si Bond”, *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 75, pp. 4868–4871.
 13. Patent; Nippon Karitto Corporation; Koga, Minekaju; Nishiyama, Masaki; Yisikita, Yoshihito; Kiryu, Toshiyuki; Yamaguchi, Yoji; (23 pag.); KR101558628; (2015); (B1) Korean.
 14. Patent; TOSOH CORPORATION; YANO, HIROKAZU; (11 pg.); JP5663871; (2015); (B2) Japanese
 15. Shimizu, M., Hachiya, I., Matsumoto, T., Inagaki, T. and Takahashi, A. (2010), “Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-2-yne-1,4-diol”, *Heterocycles*. Vol. 82, no 1. pp. 449-460.
 16. Shimizu, M., Hachiya, I., Yamamoto, T., Inagaki, T., Matsumoto, T., Takahashi, A. and Mizota, I. (2014), “Two-Step Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from 2,3-Butanedione”, *Heterocycles*. Vol. 88, no 1. pp. 607-612.
 17. Wu, J. (2011), “Morphology of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Thin Films, Crystals, Cubic Phases, Fibers and Tubes”, *Material Science*.
 18. Shi, W., Zhao, T., Xi, J., Wang, D. and Shuai, Z. (2015), “Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, pp. 12929-12938.
 19. Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, M. C., Piroux, F., Abboud, K. A. and Reynolds, J. R. (1998), “Conducting Poly(3,4-

- alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios”, *Chemistry of Materials*. Vol. 10, no 3. pp. 896–902.
20. Zong K., Madridal L., Groendendaal L. B. and Reynolds J. (2002), “3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reaction: an efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers”, *Chemical Communications*. Vol. 21, pp. 2498–2499.
21. Roquet, S., Leriche, P., Perepichka, I., Jusselme, B., Levillain, E., Frère, P. and Roncali, J. (2004), “3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems”, *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 14, no 9. pp. 1396–1400.
22. Ponder, J. F., Schmatz, B., Hernandez, J. L. and Reynolds, J. R. (2018), “Soluble phenylenedioxythiophene copolymers via direct (hetero)arylation polymerization: a revived monomer for organic electronics”, *Journal of Materials Chemistry C*. Vol. 6, no 5. pp. 1064–1070.
23. Ng, S. C., Chan, H. S. O. and Yu, W.-L. (1997), “Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with functional substituents”, *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 16, no 10. pp. 809–811.
24. Besbes, M., Trippé, G., Leviailain, E., Mazari, M., Le Derf, F., Perepichka, I. F. and Roncali, J. (2001), “Rapid and Efficient Post-Polymerization Functionalization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives on an Electrode Surface”, *Advanced Materials*. Vol. 13, no 16. pp. 1249–1252.
25. Krishnamoorthy, K., Kanungo, M., Contractor, A. Q. and Kumar, A. (2001), “Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene”, *Synthetic Metals*. Vol. 124, no 2-3. pp. 471–475.
26. Krishnamoorthy, K., Ambade, A. V., Mishra, S. P., Kanungo, M., Contractor, A. and Kumar, A. (2002), “Dendronized electrochromic polymer based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Polymer*. Vol. 43, no 24. pp. 6465–6470.
27. Zhang, L., Wen, Y., Yao, Y., Duan, X., Xu, J. and Wang, X. (2013), “Electrosynthesis, Characterization, and Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivative with a Chloromethyl Functionality”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 130, no 4. pp. 39478.
28. Bu, H.-B., Götz, G., Reinold, E., Vogt, A., Schmid, S., Segura, J. L. and Bäuerle, P. (2011), “Efficient post-polymerization functionalization of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) via “click”-reaction”, *Tetrahedron*. Vol. 67, no 6. pp. 1114–1125.
29. Wang, Z., Xu, J., Lu, B., Zhang, S., Qin, L., Mo, D., and Zhen, S. (2014), “Poly(thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane): Medium Effect on Electropolymerization and Electrochromic Performance”, *Langmuir*. Vol. 30, no 51. pp. 15581–15589.
30. Darmanin, T., Laugier, J.-P., Orange, F. and Guittard, F. (2016), “Influence of the monomer structure and electrochemical parameters on the formation of nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion) by a

- templateless electropolymerization process”, *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 466, pp. 413–424.
31. Blanchard, P., Cappon, A., Levillain, E., Nicolas, Y., Frère, P. and Roncali, J. (2002), “Thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane: An Unsymmetrical Sulfur Analogue of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Building Block for Linear π -Conjugated Systems”, *Organic Letters*. Vol. 4, no 4. pp. 607–609.
32. Li, M., Sheynin, Y., Patra, A. and Bendikov, M. (2009), “Tuning the Electrochromic Properties of Poly(alkyl-3,4-ethylenedioxy-selenophenes) Having High Contrast Ratio and Coloration Efficiency”, *Chemistry of Materials*. Vol. 21, no 12. pp. 2482–2488.
33. Wijsboom, Y. H., Patra, A., Zade, S. S., Sheynin, Y., Li, M., Shimon, L. J. W. and Bendikov, M. (2009), “Controlling Rigidity and Planarity in Conjugated Polymers: Poly(3,4-ethylenedithioselenophene)”, *Angewandte Chemie*. Vol. 121, no 30. pp. 5551–5555.
34. Modarresi, M., Mehandzhiyski, A., Fahlman, M., Tybrandt, K. and Zozoulenko, I. (2020), “Microscopic Understanding of the Granular Structure and the Swelling of PEDOT:PSS”, *Macromolecules*. Vol. 53, pp. 6267–6278.

Об авторах

Игнашевич Анна Николаевна,
аспирант, инженер
Институт технической химии
Уральского отделения Российской
академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук, профессор кафедры
органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Ignashevich Anna Nikolaevna,
postgraduate student, engineer
614013, Institute of Technical Chemistry, Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, 3,
Academika Koroleva St., Perm, Russia

Shklyayeva Elena Viktorovna,
Candidate of Chemical Sciences, docent of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia

Abashev Georgy Georgievich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor of the De-
partment of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia

Информация для цитирования:

Игнашевич А.Н., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Синтез и использование этилендокситиофена и его замещенных. (обзор) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 300–317. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-300-317.

Ignashevich A.N., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Sintez i ispolzovanie etilendoksi-tiofena i ego zameshchennykh. (obzor)* [Synthesis and use of ethylenedioxythiophene and its substitutes (Overview)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 300–317 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-300-317.

УДК 544.653.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-318-327

С.П. Шавкунов, Д.В. Чернов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ И ИМПЕДАНСНЫМИ ИЗМЕРЕНИЯМИ

При использовании автоматизированного комплекса SOLARTRON-1280С, применяемого для электрохимических исследований, измерены электрические параметры промышленных танталовых конденсаторов и предложены методы оценки погрешности заявленных величин. Показано, что эти методики надежно выявляют бракованную продукцию и указывают на дефектный параметр конденсатора. С помощью метода импедансной спектроскопии определяется дисперсия электрической емкости конденсатора от частоты переменного сигнала и оценивается возможность протекания побочных процессов, влияющих на величину тока утечки. Применение потенциодинамических (потенциостатических) методов измерений позволяет точно рассчитать основные параметры конденсаторов при постоянноточковых условиях эксплуатации готового изделия.

Ключевые слова: танталовый конденсатор; электрохимические измерения; электрические параметры электролитических конденсаторов

S.P. Shavkunov, D.V. Chernov

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL PARAMETERS OF TANTALUM ELECTROLYTIC CAPACITORS BY CYCLIC POLARIZATION CURVES AND IMPEDANCE MEASUREMENTS

The automatization complex device SOLARTRON-1280C was used for measurement electrical parameters of the industrial tantalum electrolytic capacitors. It was shown that the method for detection of the defective products is applied to constant current mode and impedance measurements. The impedance measurements was used for determination of the electric capacity tantalum capacitors and how it depends on the aperiodic current frequency. In addition impedance method is able to indicates on the secondary processes that occurs in the capacitor when it works in electric circuit. The general parameters of the tantalum capacitors in direct current were determined by polarization methods.

Keywords: tantalum capacitor; electrochemical measurements; electrical parameters of electrolytic capacitors

Введение

Широкое использование танталовых электролитических конденсаторов (ТЭК) в современной электронике связывают с их высокими эксплуатационными свойствами. Конденсаторы данного типа, как правило, состоят из пористого танталового анода, полученного путем спекания порошка Ta в вакууме с последующим процессом анодирования полученной развитой поверхности для формирования анодной оксидной пленки. В качестве катода обычно выступает электролит в жидком состоянии или в твердом (диоксид марганца, электропроводящий полимер). Последние разработки в этом направлении позволили использовать современные полимерные соединения, которые хорошо проводят электрический ток и устойчивы при промышленной эксплуатации изделия длительное время. В электронике большое применение нашли анодные оксидные пленки, обладающие высокими диэлектрическими свойствами Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 [1–3]. Эти оксиды, а также оксиды некоторых других металлов в системах металл-оксид-металл (МОМ), металл-оксид-полупроводник (МОП) и металл-оксид-электролит (МОЭ) обладают асимметрией проводимости: положительный потенциал металла (полупроводника), на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему (обратному направлению). Для представленных металлов характерными признаками их анодных оксидных пленок являются высокое электрическое сопротивление ($R > 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и высокая электрическая прочность ($E_{\text{пр}} \geq 10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$). В частности, анодный оксид тантала использует-

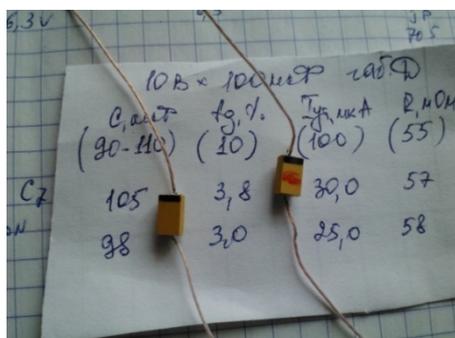
ся в качестве диэлектрика в структуре конденсатора [4–6]. Для анодирования в качестве электролитов чаще всего используют водные растворы минеральных кислот и их солей. По своему влиянию на процесс анодирования, свойства и структуру анодных оксидных пленок все электролиты делятся на две группы. К первой группе относятся электролиты не растворяющие или слабо растворяющие анодный оксид, ко второй – заметно растворяющие как оксид, так и сам металл. Главными недостатками для ТЭК является дисперсия емкости от частоты и сравнительно низкое рабочее напряжение, по сравнению с алюминий-оксидными электролитическими конденсаторами [7]. Чтобы преодолеть это ограничение следует проводить активный поиск новых методик получения высокоразвитой поверхности. Перспективными являются исследования по получению пористого (наноструктурированного) оксида тантала путем анодного окисления, в среде, содержащей фторид-ионы [8]. В данном случае анодное окисление, в отличие от других методик, не требует сложного оборудования, повышенной температуры или давления, и тем самым является наиболее экономически выгодным методом для получения пористого оксида. Исследования показали, что получаемый пористый оксид в ходе процесса окисления подвержен растрескиванию и отслаивается от поверхности подложки [9]. Причиной дефектов или плохой адгезии пористого оксида могут быть режимы анодного окисления и дефекты на поверхности тантала.

Согласно проведенному анализу литературных источников, большинство авторов

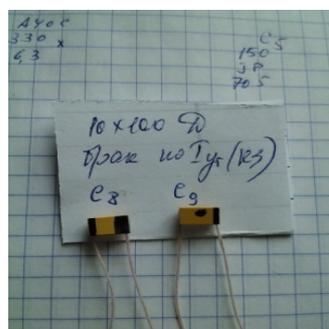
поддерживают идею, что для процесса анодирования тантала в кислых растворах этот процесс является основным и другие побочные процессы (кроме оксидирования) в этих условиях невозможны. Однако приводятся экспериментальные данные в переменном токе, где в координатах Найквиста годограф-импеданса на низких частотах принимает вид полуокружности. В нашем представлении эти факты указывают на протекание побочных процессов, которые вызывают увеличение токов утечки.

В свете вышесказанного, становится актуальным выработать методики измерения электрохимических свойств танталовых конденсаторов, изготовленных промышленным способом, и на основе полученных данных оценивать качество промышленных образцов и рассчитывать погрешности заявленных параметров.

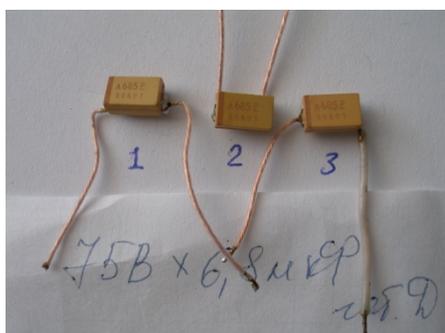
Для проведения исследований электрохимических свойств конденсаторов, получили образцы продукции завода ООО «ЭЛЕКОНД» (прошедшие контроль и бракованные экземпляры по 2 шт.), а также образцы конденсаторов зарубежных фирм. Фотографии представленных образцов конденсаторов имеют условную маркировку С6–С9 и С75, С125, изображены на рис.1. Конденсаторы с маркировкой С6, С7 прошли технический контроль на предприятии и соответствовали заявленным параметрам (10В 100мкФ), образцы с маркировкой С8, С9 были забракованы по току утечки. Образцы с маркировкой С75 и С125 – это конденсаторы зарубежных фирм с параметрами (75В 6.8 мкФ, и 125В 3.3 мкФ, цифры указывают на рабочее напряжение конденсатора).



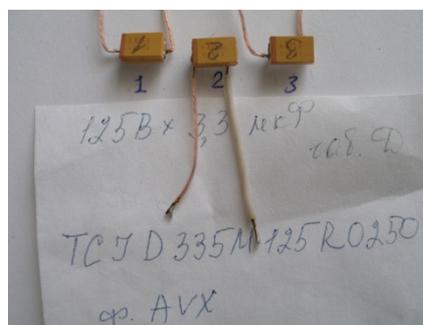
С6,С7



С8,С9



С75, 1,2,3



С125,1,2,3

Рис.1. Внешний вид конденсаторов для проведения сравнительных испытаний

Цель данных исследований – разработка методов входного контроля готовых электролитических конденсаторов. Необходимо оценить погрешности измерений основных параметров готовых изделий с использованием наших приборов, которые предназначены для изучения электрохимических систем. Основные этапы метрологической проверки конденсаторов в дальнейшем можно применить для исследования электрохимических свойств модельных конденсаторов на основе пластинчатых Ta-анодов и Ta-пористых электродов.

Экспериментальная часть

Измерения параметров конденсаторов проводили на автоматизированном комплексе SOLARTRON-1280C по методикам измерения импеданса в области высоких и средних частот (от 18000 до 0,1 Гц) при амплитуде переменного сигнала 20 мВ в режиме правильно разомкнутой цепи (двухэлектродное подключение электродов к объекту измерения). Расчет параметров конденсатора проводили для модели, содержащей последовательное сопро-

тивление (R_0), сопротивление поляризации электродов (R_p , катод, анод) и параллельно этому сопротивлению был включен элемент постоянной фазы (этот элемент позволяет рассчитать значение емкости конденсатора с током утечки). Циклические поляризационные характеристики снимали при скоростях изменения потенциала 10, 30, 50 мВ/с в диапазоне потенциалов, выбранных из условия, чтобы фиксировать область катодных и анодных значений токов. Гальваностатические и потенциостатические измерения проводили для расчета параметров конденсаторов.

Результаты и обсуждение

Полный цикл измерения параметров танталовых электролитических конденсаторов приведен на примере конденсатора С6 (10В 100 мкФ).

Данные электродного импеданса в координатах Найквиста, представлены на рис. 2. Численные значения параметров представлены в табл. 1.

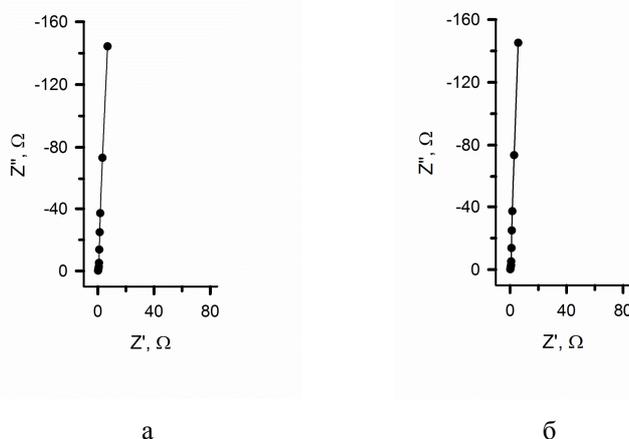


Рис. 2. Зависимость электродного импеданса для конденсатора С6 на разных стадиях проведения измерений: а) до циклических поляризационных измерений, б) после циклических поляризационных измерений

Как видно из представленных данных импеданса, параметры электрической емкости, угла потерь и постоянного сопротивления конденсатора С6 до и после проведения комплексных измерений в постоянном токе незначительно меняют свои значения. Зависимость дисперсии емкости от частоты переменного тока представлена на рис. 3. Интервал изменения этого параметра составил 152–110 мкФ, в полулогарифмическом представлении данных эта зависимость близка к линейной с наклоном 6,6 мкФ на декаду.

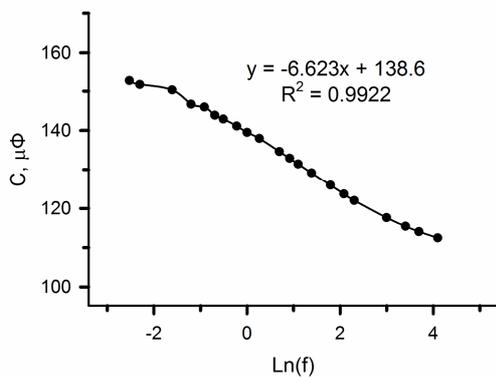


Рис. 3 Зависимость емкости конденсатора С6 от частоты

При этих измерениях угол сдвига фаз имел зависимость от частоты, представленной на рис. 4. Изменение этого параметра наблюдается от 84 до 88 градусов, что соответствует хорошим характеристикам конденсатора (угол потерь рассчитывается из соотношения $90^\circ - \text{угол сдвига фаз}$).

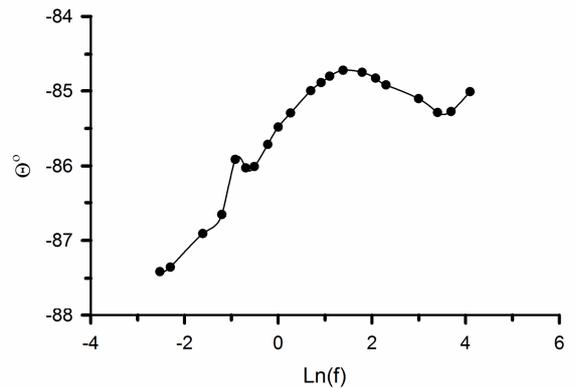


Рис. 4. Зависимость угла сдвига фаз для конденсатора С6

Определенные изменения параметров (в пределах допустимых отклонений) наблюдаются при снятии ЦВА кривых до 9В. Результаты постоянно-токовых измерений представлены на рис. 5.

Величина предельного тока возрастает с ростом скорости развертки потенциала и определяется емкостью конденсатора. При циклических испытаниях до 3В в 10 циклах никаких отклонений параметров не наблюдается. При испытаниях конденсатора до напряжения 9В при прохождении первого цикла картина показывает возрастание токов утечки с ростом напряжения выше 5В. При повторном цикле внутри конденсатора на границе раздела фаз наблюдаются процессы разрушения оксидного слоя и его характеристики меняются в худшую сторону. Расчет емкости конденсатора на основе ЦВА-кривых можно показать на примере, представив данные в координатах ток–время (рис. 6).

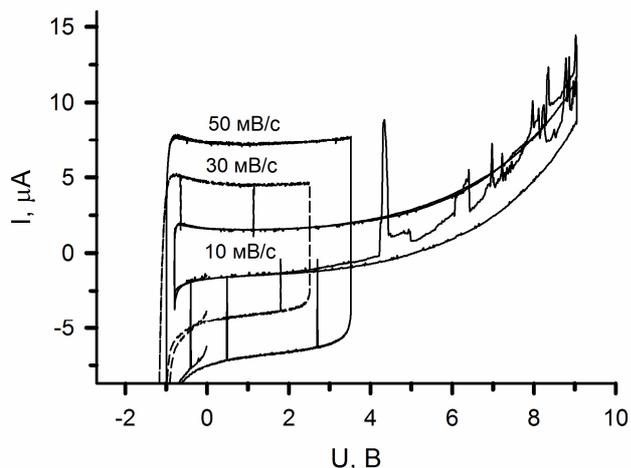


Рис. 5. Общий вид ЦВА зависимостей для конденсатора С6 в интервале потенциалов до 2.5В (скорость изменения потенциала 30мВ/с), 3,0В (скорость – 50мВ/с), 9В (скорость – 10мВ/с)

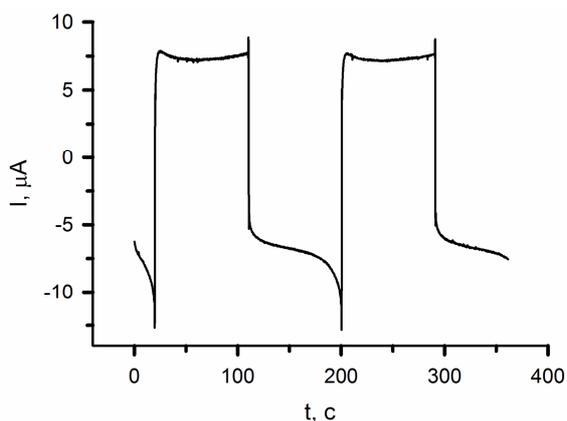
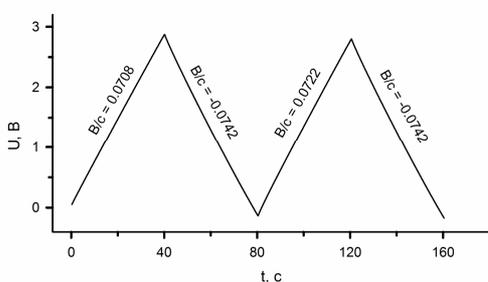
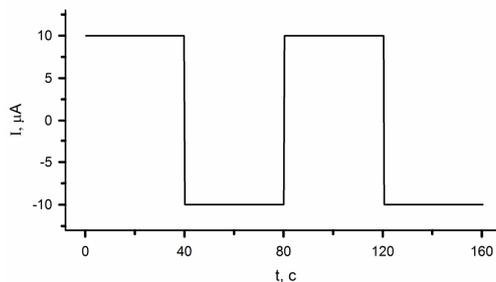


Рис. 6. Потенциодинамические характеристики ток–время для конденсатора С6 при скорости изменения потенциала 50 мВ/с



а



б

Рис. 7. Гальваностатические измерения для конденсатора С6. Временные диаграммы: а) изменения напряжения, б) тока поляризации

Расчет емкости строится на расчете количества электричества, которое определяем путем интегрирования данных ток–время в анодной области токов для стадии заряда конденсатора ($6.61 \cdot 10^{-4}$ Кл) и в катодной области – для разряда ($6.32 \cdot 10^{-4}$ Кл). Интервал изменения потенциалов составляет 4.4 В, таким образом емкость при заряде конденсатора – 150.3 мкФ, при разряде – 143.7 мкФ.

Для оценки значения емкости в постоянном токе провели гальваностатические измерения при токе $1.0 \cdot 10^{-5}$ А и фиксировали скорость изменения потенциала до 3.0В. Данные представлены на рис. 7.

Эти данные позволяют рассчитать значение электрической емкости конденсатора в циклах заряд–разряд (ток поделить на скорость изменения потенциала), которые составили 138 мкФ при заряде и 134 мкФ – при разряде.

При потенциостатических измерениях определяли ток утечки конденсатора. Для этого устанавливали напряжение, равное половине заявленного рабочего напряжения, и фиксировали изменение тока до постоянного значения. Пример таких измерений для конденсатора С6 представлен на рис. 8.

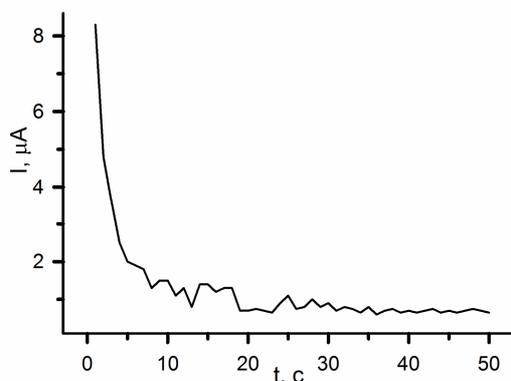


Рис. 8. Зависимость тока от времени для конденсатора С6 при напряжении 4.0В

Значение тока утечки для выбранного конденсатора С6 устанавливается за время 20 с и равно 0.7 мкА. Нетрудно показать, что этот параметр возрастет в 5 раз, если измерения проводить при напряжении 10В (рабочее напряжение, заявленное Производителем). Согласно данным ЦВА-кривой, представленной на рис. 5, наблюдается экспоненциальный рост тока поляризации примерно после 5В и этот рост связан с возрастанием тока утечки и разрушением оксидного слоя на поверхности металла.

В случаях, когда встречаются бракованные изделия, их характеристики можно определить на стадии входного контроля готовой продукции, измеряя электродный импеданс (например, конденсатор С9 на рис. 9).

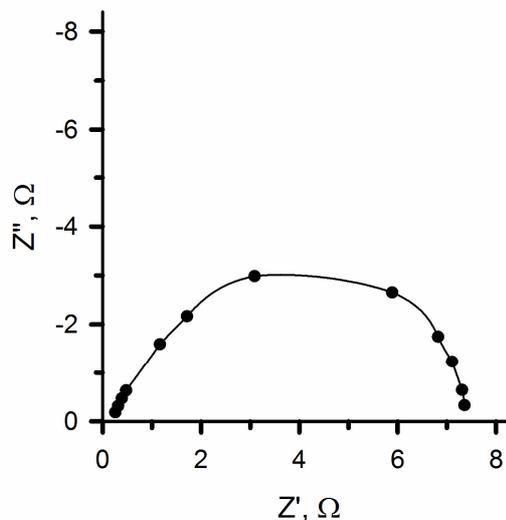


Рис. 9. Нодограф импеданса для конденсатора С9

Для конденсатора С8 основные измерения показали удовлетворительные характеристики и только измерение токов утечки при потенциостатических измерениях показало превышение этого показателя в 180 раз от номинального значения.

Выводы

Представленная методика оценки параметров конденсаторов позволяет получить полный массив параметров конденсаторов, определяющих качество готовой продукции, которая будет работать как в постоянно-токовых режимах, так и в переменнo-токовых. На предприятии для оценки параметров готовых конденсаторов применяют приборы, которые фиксируют значение точно, т.е. при фиксированной частоте переменного сигнала (50, 100 Гц) и напряжении, близком к рабочему. Анализ данных измерения импеданса для конденсаторов, изображенных на рис.1, представлен в табл. 1

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы при последовательной схеме включения

№ С	R_0, Ω	CPE_T, μF	CPE_P	$I_{\text{ут}}, \mu\text{A}$
C5	0.17	148.66	1.005	0.05
C6	0.168	164.58	0.921	0.7
C7	0.142	153.68	0.92	0.68
C8	0.190	153.49	0.93	172
C9	0.207	339	0.825	$R_p=7.6 \text{ Ом брак}$
C75	0.197	7.635	0.987	0.14
C125	0.197	3.165	0.987	0.02

Последовательное сопротивление R_0 определяется при измерении импеданса на высоких частотах (15000Гц) и не учитывает сопротивление подводящих проводов и сопротивления на границе PEDOT – графитовые чернила промышленного конденсатора.

Следует отметить, что значение угла сдвига фаз для импортных конденсаторов (C5,C75,C125) составляет 88–89.4, токи утечки почти в 10 раз меньше, чем у отечественных, а вид ЦВА-кривых близок к правильному прямоугольнику и эти свойства обеспечивают высокую воспроизводимость заявленных параметров при различных условиях испытаний.

Библиографический список

1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. М.: Наука, 1990. С. 200.
2. Cavigliasso G.E., Esplandiu M.J., Macagno V.A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study // Journal of Applied Electrochemistry. 1998. Vol. 28, Issue. 11. P. 1213–1219.
3. Lu Q., Mato S., Skeldon P., et al., Shimizu K. Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85 °C // Electrochimica Acta. 2002. Vol. 47, Issue.17. P. 2761–2767.
4. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., Lessner P. Electrical Characterization of High Voltage Polymer Tantalum Capacitors // Journal of the Electrochemical Society. 2012. Vol. 159, Issue. 10. P. A1646–A1651.
5. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., et al. Anomalous Currents in Low Voltage Polymer Tantalum Capacitors // Journal of Solid State Science and Technology. 2013. Vol. 2, Issue. 11. P. N197–N204.
6. Freeman Y., Alapatt G.F., Harrell W.R., et al. Asymmetric Conduction and Stability of Polymer Tantalum Capacitors // Journal of Solid State Science and Technology. 2015. Vol. 4, Issue. 7. P. N70–N75.
7. Sloppy J.D., Lu Z., Dickey E.C., Macdonald D.D. Growth mechanism of anodic tantalum pentoxide formed in phosphoric acid // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 87, P. 82–91.

8. Sloppy J.D., Macdonald D.D., and Dickey E.C. Growth laws of bilayer anodized tantalum oxide films formed in Phosphoric acid // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, № 5. P. 157–165.
9. Montero I., Pelloi B., Perriere J., et al. Study of ionic transport during anodization by nuclear microanalysis and secondary ion mass spectroscopy // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 7. P. 1869–1874.

References

1. Odynets, L.L. and Orlov V.M. (1990) “Anodic oxide films” Nauka, Leningrad, Russia. (In Russ.).
2. Cavigliasso, G.E., Esplandiu, M.J., and Macagno, V.A. (1998), “Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study”, Journal of Applied Electrochemistry, vol.28, issue.11, pp. 1213-1219.
3. Lu, Q., Mato, S., and Skeldon, P., Thompson, G.E., Mashed, D., Habazaki H., and Shimizu K. (2002) “Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85 °C”, Electrochimica Acta, vol.47, issue.17, pp.2761-2767.
4. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Lessner, P. (2012), “Electrical Characterization of High Voltage Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of the Electrochemical Society, vol.159, issue.10, pp.A1646-A1651.
5. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Luzinov, I., Lessner, P. and Qazi, J. (2013), “Anomalous Currents in Low Voltage Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of Solid State Science and Technology, vol.2, issue.11, pp.N197-N204.
6. Freeman, Y., Alapatt, G.F., Harrell, W.R., Luzinov, I., and Lessner, P. (2015), “Asymmetric Conduction and Stability of Polymer Tantalum Capacitors”, Journal of Solid State Science and Technology, vol.4, issue.7, pp.N70-N75.
7. Sloppy, J.D., Lu, Z., Dickey, E.C. and Macdonald, D.D., (2013), “Growth mechanism of anodic tantalum pentoxide formed in phosphoric acid”, Electrochimica Acta., V 87, pp. 82-91.
8. Sloppy, J.D., Macdonald, D.D. and Dickey, E.C., (2010), “Growth laws of bilayer anodized tantalum oxide films formed in Phosphoric acid”, J. Electrochem. Soc., V. 157, №5, pp. 157-165
9. Montero, I., Pelloi, B., Perriere, J., Pivin, J.C. and Albella, J.M., (1989), “Study of ionic transport during anodization by nuclear microanalysis and secondary ion mass spectroscopy”, J. Electrochem. Soc., V. 136, № 7, pp. 1869-1874.

Об авторах

Шавкунов Сергей Павлович,
кандидат химических наук, доцент
кафедра физической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
shavkunov@psu.ru

Чернов Дмитрий Викторович,
инженер, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Shavkunov Sergei P,
candidate of chemistry, associate professor
Department of physical chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
shavkunov@psu.ru

Chernov Dmitrii V,
engineer, Department of physical chemistry
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Информация для цитирования:

Шавкунов С.П. Чернов Д.В. Исследование электрических свойств танталовых конденсаторов циклическими поляризационными и импедансными измерениями // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 3. С. 318–327. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-318-327.

Shavkunov S.P. Chernov D.V. *Issledovanie elektricheskikh svoystv tanatlovykh konden-satorov tsikli-cheskimi poliarizatsionnymi i impedansnymi izmereniyami* [The investigation of electrical parameters of tantalum elec-trolytic capacitors by cyclic polarization curves and impedance measurements] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 318–327 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-3-318-327.

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 форматировается 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. *Diantipirilmethan 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
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент
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 10 (2020)

Выпуск 3

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*

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 21.09.2020. Выход в свет 25.09.2020

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 10,69. Тираж 500 экз. Заказ 106



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