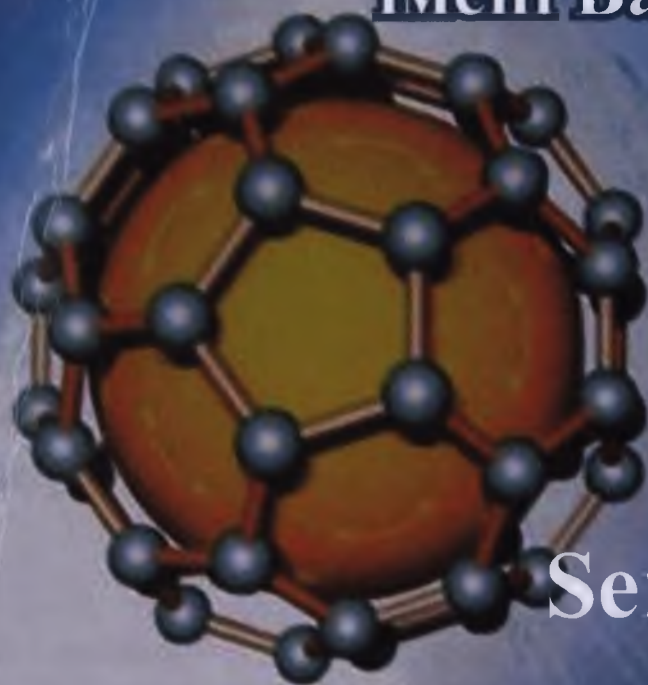


ISSN 2310-1288

ВІСНИК

Прикарпатського
національного університету
імені Василя Стефаника



Серія Хімія
Випуск XVII
2013

Series Chemistry
Number XVII
2013

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian
National University

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ
ВИПУСК XVII
2013**

**HERALD
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY
NUMBER XVII
2013**

Засновник: Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration
KB N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2013

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

Editorial address:
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

НБ ПНУС



794050

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Миронюк І.Ф. (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

Солтис Л.М. (к.х.н., Івано-Франківськ)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Гуцуляк Б.М. (д.х.н., професор, Івано-Франківськ), Аксіментьєва О.І. (д.х.н., с.н.с., Львів), Лобанов В.В. (д.х.н., професор, Київ), Піх З.Г. (д.х.н., професор, Львів), Томашик В.М. (д.х.н., професор, Київ), Когут І.Т. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Новосядлий С.П. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Петришин Л.Б. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Кіндрачук М.В. (д.т.н., професор, Київ), Мандзюк І.А. (д.т.н., професор, Хмельницький), П'янило Я.Д. (д.т.н., с.н.с., Львів), Савчук П.П. (д.т.н., професор, Луцьк), Чернуха О.Ю. (д.т.н., с.н.с., Львів), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Коцюбинський В.О. (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), Остафійчук Б.К. (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., доцент, Івано-Франківськ), Філевич П.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Галій П.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Ільчук Г.А. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Семчук О.Ю. (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Волощук М.Д. (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), Лучкевич Є.Р. (к.х.н., доцент, Івано-Франківськ), Мідак Л.Я. (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), Свідерський В.П. (к.т.н., доцент, Хмельницький), Татарчук Т.Р. (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), Базюк Л.В. (Івано-Франківськ), Кузищин О.В. (Івано-Франківськ), Кравець І.В. (Івано-Франківськ), Мартинюк М.І. (Івано-Франківськ).

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

код 02125266

79 40 50

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

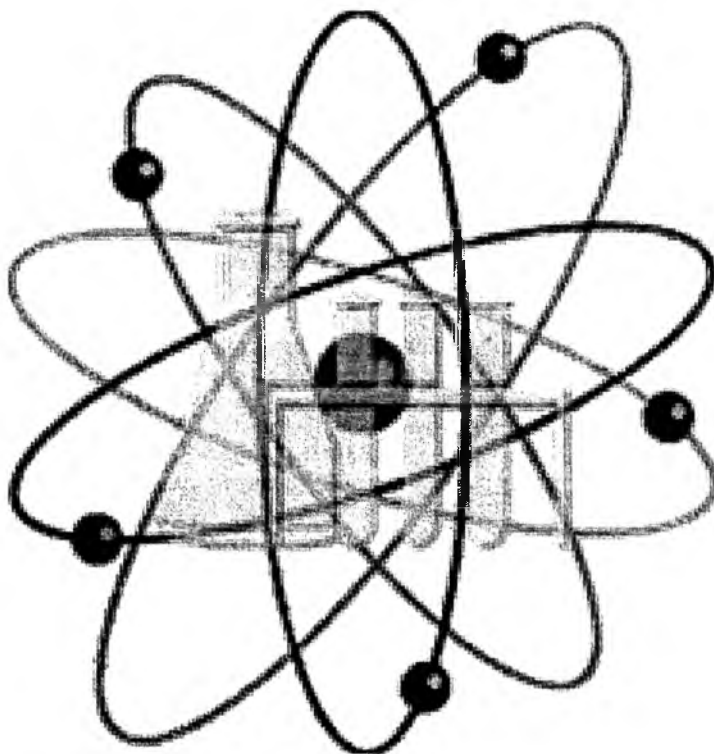
Солтис Л.М. (к.х.н., Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Захаренко В.П. (д.т.н., професор, Росія), Лушак В.І. (д.б.н., професор, Україна), Магнус Вілландер (д.ф.-м.н., професор, Швеція), Макаревич Едвін (д.т.н., професор, Польща), Мудрий С.І. (д.ф.-м.н., професор, Україна), Падляк Б. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Рубіцький Я. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Стефанюк Б.М. (д.ф.-м.н., професор, Росія), Судацова В.С. (д.х.н., професор, Україна), Фреїк Д.М. (д.х.н., професор, Україна), Шийчук О.В. (д.х.н., професор, Україна).

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»**

**ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК XVII**



**ФІЗИКА ТА ХІМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ
БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ
МЕДИЧНА ХІМІЯ
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ
ІСТОРІЯ ХІМІЇ
МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ
МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ
НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

УДК 537.6/8:546.726

В.С. Бушкова

Електромагнітні властивості магнієвих і ніколевих наноферитів з діамагнітним заміщенням та їх композитів на основі барій титанату

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Досліджено механізми формування наночастинок магній-цинкових та нікол-алюмінієвих феритових порошків, отриманих за допомогою ЗГА-методу. Встановлено, що процес автокаталітичного горіння сухого гелю відбувається завдяки термічній генерації нітратних йонів. Здійснено експериментальне дослідження взаємозв'язку між морфологічними, структурними і магнітними характеристиками нанодисперсних феритів, а також вперше апробовано зразки системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ як основа катодної композиції літійєвих джерел струму.

На підставі проведених електричних досліджень ферит-п'єзоелектричних композитів, створених на основі барій титанату, встановлено, що за температури близько 400 К внаслідок фазового переходу відбувається зміна механізму електропровідності незалежно від концентрації $BaTiO_3$. Показано, що вміст немагнітного компонента в складі композитів призводить до зменшення магнітної проникності та залишкової індукції, а також до незначного зростання коерцитивної сили.

Ключові слова: золь-гель метод, магній-цинкові та нікол-алюмінієві ферити, нанопорошки, ферит-п'єзоелектричні композити.

V.S. Bushkova

Electromagnetic Properties of Magnesium and Nickel Nanoferrites with Diamagnetic Substitution and their Composites based on Barium Titanate

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The thesis studies the mechanisms of magnesium-zinc and nickel-aluminum ferrite powders nanoparticles formation obtained by the method of SGA. It was found that the process of the dry gel autocombustion occurred due to thermal generation of nitrate ions. The experimental study of the correlation between morphological, structural and magnetic properties of nanodispersed ferrites was done and prototypes of the system $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as the basis for cathode compositions of lithium power sources was tested by the first time.

On the basis of electrical research of ferrite-piezoelectric composites based on barium titanate, it was found that at temperatures about 400 K the change of conductivity mechanism occurred due to the phase transition regardless of $BaTiO_3$ concentration. It was shown that the content of non-magnetic component in the composites caused the reduce of permeability and residual induction, as well leads to slight increase of coercivity.

Key words: sol-gel method, magnesium-zinc and nickel-aluminum ferrites, nanopowders, ferrite-piezoelectric composites.

Стаття поступила до редакції 15.03.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

На сьогодні пріоритетним завданням фізики і хімії твердого тіла є пошук нових та вдосконалення існуючих матеріалів для функціональної електроніки. Протягом останніх років помітно зросла увага до магнітоелектричних (МЕ) матеріалів, які викликають значний науковий та практичний інтерес у зв'язку з їх унікальними властивостями. Існування в МЕ-речовинах магнітної і електричної підсистем та їх взаємодія вносять низку особливостей у властивості матеріалу, в реакцію системи на електричне і магнітне поля, зокрема, появу МЕ-ефекту. Останнім часом значна увага приділяється ферит-п'єзоелектричним матеріалам, оскільки наявність МЕ-ефекту в таких речовинах зумовлена механічною взаємодією феритової та п'єзоелектричної фаз.

Стрімкий розвиток сучасної електронної техніки спонукає до створення МЕ-матеріалів з оптимальними характеристиками, тому наразі є актуальним отримання композиційних матеріалів з високими питомим опором та значенням МЕ-ефекту. В даній роботі як феримагнітні складові композитів використано магнієвий та нікол-алюмінієвий ферити завдяки їх електрофізичним властивостям, які забезпечують суттєве зменшення електромагнітних втрат. Потрібно відмітити, що високі значення МЕ-ефекту мають неоднорідні композитні системи, у зв'язку з чим нанорозмірні феритові порошки отримано за допомогою золь-гель методу за участі автокаталітичного горіння (ЗГА), а мікрочастинки барій титанату – за керамічним способом. Така технологія дозволила створити неоднорідні ферит-п'єзоелектричні композити за рахунок різниці між розмірами частинок кожного з компонентів.

Незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, у джерелах інформації відсутні цілісні дослідження впливу умов отримання, структурних і морфологічних параметрів компонент ферит-п'єзоелектричних матеріалів на їх електричні та магнітні властивості. Відомі на сьогоднішній день опубліковані роботи не дають загальної картини цих взаємозв'язків, що, у свою чергу, не дозволяє здійснити цілеспрямований науковий пошук з отриманням практичних результатів. Застосування комплексного підходу, який дозволяє встановити загальні закономірності впливу морфології, особливостей кристалічної та магнітної структури феритів на електромагнітні характеристики композитів, створених на їх основі, є актуальним завданням цих досліджень.

За експериментальними та теоретичними дослідженнями МЕ-композитів, які характеризуються високим МЕ-ефектом, розглянуті основні характеристики ферит-п'єзоелектричних композиційних матеріалів та відмічено, що такі структури можуть мати відсутні у складових композиту властивості. На основі узагальнення літературних

даних наведено класифікацію магнітоелектриків та приділено значну увагу висвітленню їх структурних особливостей, показано вплив типу механічного з'єднання композитів та орієнтації електричного і магнітного полів на основні їх параметри, зокрема на величину МЕ-коефіцієнту. Акцент зроблено на висвітленні проблематики використання ферит-п'єзоелектричних матеріалів у функціональній електроніці. Значну увагу приділено розгляду кристалічної будови оксидних феримагнетиків зі структурою шпінелі, приведено основні відомості про магнітні властивості феритів з діамагнітним заміщенням металічних йонів, а також викладено основні уявлення про особливості електричних властивостей барій титанату, який має структуру перовскіту. Відмічено, що, незважаючи на достатню кількість публікацій, в науковій літературі практично відсутні дані про вплив методів отримання та розмірів тієї чи іншої складової об'ємних композитів на їх електромагнітні властивості, у зв'язку з чим виникає необхідність проведення досліджень у даному напрямку.

Об'єкт дослідження: процеси утворення магній-цинкових і нікол-алюмінієвих феритів, отриманих ЗГА-методом, та електромагнітні явища у ферит-п'єзоелектричних композитах.

Предмет дослідження: морфологія, структура та магнітні властивості діамагнітно-заміщених магнієвих і ніколевих наноферитів, а також електромагнітні характеристики композитів, створених на основі барій титанату.

Мета даної роботи полягала у з'ясуванні механізмів ЗГА-технології отримання феритів зі структурою шпінелі, вивченні їх морфологічних, структурних, електрохімічних і магнітних властивостей та у встановленні електромагнітних характеристик ферит-п'єзоелектричних композитів, створених на основі отриманих наноферитів і барій титанату.

Для досягнення вказаної мети вирішувалися наступні завдання:

1. Синтезувати діамагнітно-заміщені магнієві та ніколеві ферити за допомогою ЗГА-технології, а також дослідити фізико-хімічні особливості їх формування.

2. Провести комплексні дослідження магнітної та кристалічної структур отриманих наноферитів.

3. Дослідити вплив складу зразків системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, використаних як основа катоду, на інтеркаляційні характеристики джерел струму з літєвим анодом та неорганічним електролітом.

4. Створити ферит-п'єзоелектричні композити на основі барій титанату та дослідити температурно-частотну залежність електричних характеристик даних зразків.

5. Визначити вплив вмісту $BaTiO_3$ в складі композитів на процеси перемагнічування і параметри петель магнітної гістерези.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали зразків.

Для вирішення поставлених завдань за допомогою ЗГА-технології отримано магній-цинкові та нікель-алюмінієві ферити, використовуючи відповідні нітрати металів та 3-гідрокси-3-карбоксіпен-тандіову (лимонну) кислоту з врахуванням їх молярного співвідношення 1:1. Кожний з нітратів металів та кислота були розчинені в дистильованій воді. Для регулювання рівня $\text{pH} = 7$ до утворених розчинів було додано 25%-ий водний розчин амоніаку. В результаті тривалої сушки за температури 403 К розчини перетворювалися на сухий гель, після чого відбувався процес автокаталітичного горіння ксерогелю і, як наслідок, формування феритових нанорозмірних порошоків.

Ферит-п'єзоелектричні композити на основі магнієвого та нікель-алюмінієвого феритів з додаванням 0,0; 12,5; 25,0; 37,5; 50,0; 62,5 об. % барій титанату були створені шляхом пресування механічної суміші порошоків феримагнітного та сегнетоелектричного матеріалів з додаванням 10 %-го розчину полівінілового спирту. Отримані зразки діаметром 1,7 см та висотою близько 0,1 см було піддано спіканню за температур 1553 К та 1593 К упродовж 7 год. в атмосфері з повільним охолодженням. На поверхню отриманих зразків було осаждено та впечено за температури 973 К тонкий шар срібла. Для вимірювання магнітних характеристик отримано композити у формі кілець із зовнішнім і внутрішнім діаметрами 2,3 см і 1,4 см відповідно та висотою близько 0,3 см. Дані зразки спечено за температури 1573 К упродовж 7 год. Котушки створювались шляхом нанесення на кільця обмотки з тонкого мідного дроту.

1.2. Методи та прилади для дослідження.

Для вирішення поставлених завдань використано наступні методи: диференціальний термічний аналіз (ДТА), термогравиметрію (ТГ), інфрачервону (ІЧ) спектроскопію, X-променеви аналіз, скануючу електронну мікроскопію, метод сорбції газів, мессбауерівську спектроскопію, метод феромагнітного резонансу (ФМР), електрохімічні дослідження та імпедансну спектроскопію. Під час дослідження магнітних властивостей ферит-п'єзоелектричних композитів застосовувались загальноприйняті експериментальні методи вимірювання магнітних характеристик. Математичну обробку результатів експериментів проведено з використанням відповідного програмного забезпечення.

Морфологію феритових порошоків вивчено за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope JSM-5000 виробництва JEOL. Структуру зразків досліджено X-променевим структурним методом на дифрактометрі Дрон-3 з використанням CuK_α випромінювання. Термічний аналіз ксерогелів та отриманих порошоків проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter фірми NETZSCH в інтервалі

температур 298 – 1073 К. ІЧ-спектри сухих гелів і феритних порошоків отримано з використанням ІЧ-спектрометра NICOLET IS 10 в режимі порушеного повного внутрішнього відбивання на кристалі алмазу в спектральному діапазоні 400 – 4000 cm^{-1} . Мессбауерівські спектри отримано за кімнатної температури за допомогою спектрометра MS-110Em. ФМР-спектри порошоків реєструвалися з використанням модернізованого комерційного спектрометра електронного парамагнітного резонансу Radiopan SE/X-2013. Визначення структурно-адсорбційних характеристик феритових порошоків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту, використовуючи автоматичний сорбтометр Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Електрохімічні дослідження створених скляних чарунок, які склалися з феритового катоду, літєвого аноду та вибраного в якості електроліту одномолярного розчину LiBF_4 в γ -бутиролактоні, проведено у гальваностатичних умовах за допомогою багатоканальної комп'ютеризованої установки. Вимірювання комплексного імпедансу ферит-п'єзоелектричних композитів проведено з використанням спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц в інтервалі температур 293 – 723 К з кроком 50 К. Індуктивність котушок з магнітною серцевиною визначено за допомогою цифрового вимірювача LCR типу E7-8 в слабкому магнітному полі. Вимірювання магнітних петель гістерезису ME-зразків проведено за допомогою електронного цифрового ферометра Ф-5063 за кімнатної температури.

II. Результати та обговорення

2.1. Структура Mg-Zn та Ni-Al феритів.

1. Магній-цинкові і нікол-алюмінієві ферити отримані за допомогою ЗГА-методу, який є досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому являється одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів, що дозволяє синтезувати феритові порошки різних хімічних складів для магнітних приладів і вузлів електронної техніки. З точки зору енерговитрат ЗГА-метод, у порівнянні з керамічним, є економічним способом отримання складних оксидних систем.

2. Для того, щоби пояснити процес автокаталітичного горіння нітрат-цитратного ксерогелю, проведено його термічний аналіз. Експериментальні спостереження та результати показали, що ксерогель, який утворився з нітратів металів і лимонної кислоти, згорає в процесі автокаталітичного горіння, яке швидко поширюється до тих пір, доки ксерогель вигорить повністю, формуючи при цьому розсіпчастий дрібнодисперсний порошок.

На рис. 1 показано залежність зміни маси і ДТА ксерогелю MgFe_2O_4 від температури, де екзотермічний пік спостерігається близько 483 К.

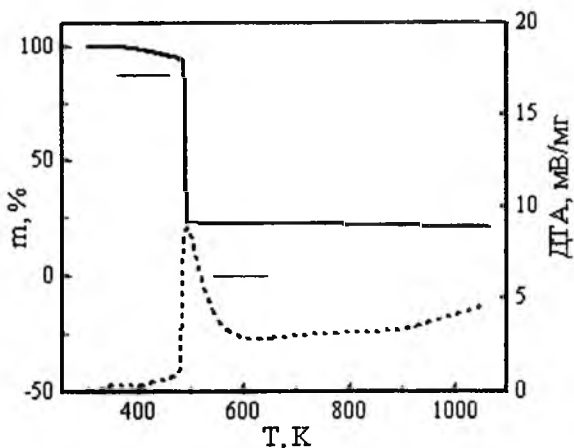


Рис. 1. ДТА-ТГ криві ксерогелю $MgFe_2O_4$.

Зміна маси ксерогелю, пов'язана з даним екзотермічним процесом, становить 75 %. За температури 483 К амоній нітрат може розкладатися зі звільненням NO_x , O_2 та водяної пари, а утворення молекулярного кисню прискорює горіння. Таким чином, розклад амоній нітрату, що міститься в ксерогелі, сприяє процесу автокаталітичного горіння. Так, як процес формування феритів завершується за дуже короткий проміжок часу, розмір частинок синтезованих порошків залишається невеликим.

3.3 метою встановлення структурних та хімічних змін, які відбуваються під час процесу автокаталітичного горіння ксерогелю, досліджувались ІЧ-спектри сухих гелів та феритових порошків. На рис. 2 зображені ІЧ-спектри магній-цинкових ксерогелів та порошків, отриманих після автокаталітичного горіння. На ІЧ-спектрах висушених гелів досліджуваних зразків присутні характерні для них смуги близько 1300, 1600 і 3250 cm^{-1} , що відповідають групі йонів NO_3^- , карбоксильній групі та $O-H$ групі відповідно. Завдяки присутності характерних смуг йонів NO_3^- встановлено, що NO_3^- як група існує в структурі цитратного гелю під час гелеутворення змішаного розчину відповідних нітратів металів та лимонної кислоти.

На ІЧ-спектрах отриманих порошків після автокаталітичного горіння смуга поглинання, яка відповідає за групу йонів NO_3^- , відсутня, а інтенсивність смуг групи $O-H$ та карбоксильної групи значно зменшилася. Проаналізувавши ІЧ-спектри порошків феритів після автокаталітичного горіння, виявлено ще додаткову інтенсивну спектроскопічну смугу близько 560 cm^{-1} . Дана смуга відповідає хімічним зв'язкам феритів зі структурою шпінелі. Зникнення характерних смуг карбоксильної групи та відсутність смуг групи йонів NO_3^- на кривих ІЧ-спектрів отриманих порошків свідчить про те, що карбоксильна група та йони NO_3^- взаємодіють під час горіння.

Отже, горіння ксерогелю можна розглядати як термічно індукований процес, при якому цитратні

йони діють як відновники, а нітратні йони виступають як окисники. Завдяки присутності йонів NO_3^- , які забезпечують розкладання органічного компоненту, швидкість реакції окиснення відносно зростає, у наслідок чого виділяється достатня кількість енергії для формування фази фериту за дуже короткий час.

4. Експериментальні X-променеві дифрактограми магній-цинкових та нікол-алюмінієвих порошків, зняті в мідному фільтрованому випромінюванні, представлено на рис. 3. Згідно проведеного аналізу X-променеві дифрактограми отриманих ЗГА-методом порошків вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи $Fd3m$.

Для магній-цинкових зразків під час заміщення йонів Mg^{2+} йонами Zn^{2+} спостерігається присутність незначної кількості додаткової фази цинк оксиду. Максимальний вміст ZnO спостерігається для зразка $Mg_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ та становить 3 % від загального складу. Порівняння розміру кристалітів згідно результатів X-променевого структурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії свідчить про те, що отримані за допомогою ЗГА-методу феритові порошки утворюють агломерати.

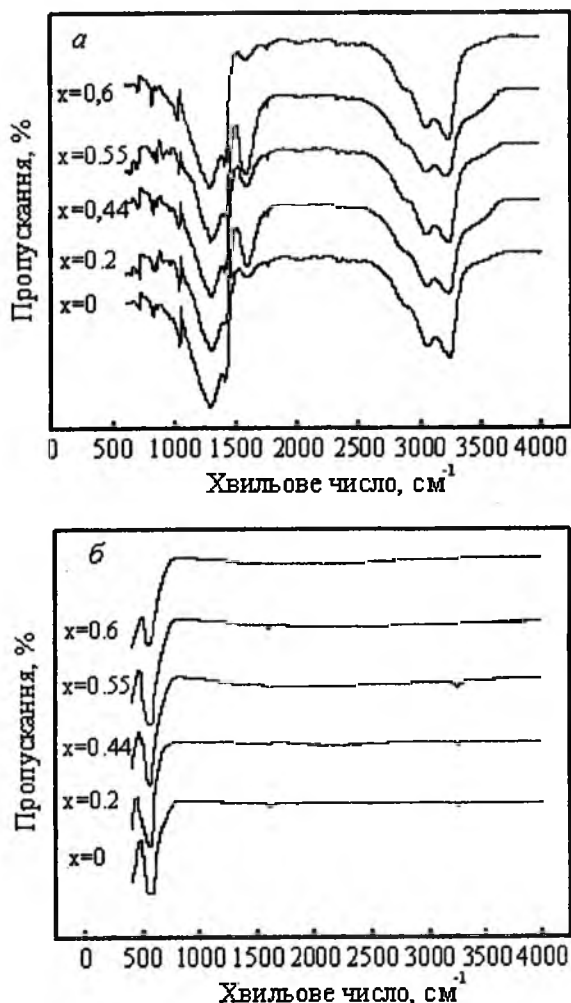


Рис. 2. ІЧ-спектри сухих гелів (а) та феритових порошків (б), отриманих на їх основі.

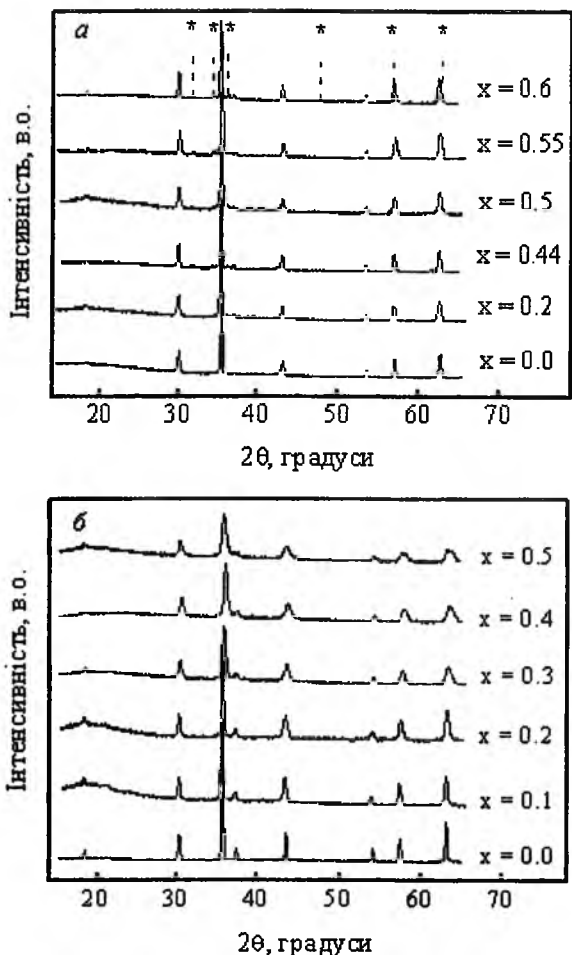


Рис. 3. Дифрактограми магній-цинкових (а) та нікель-алюмінієвих (б) феритів (* – фаза цинк оксиду).

5. У загальному структуру магній-цинкових феритів можна описати за допомогою наступної формули $(Zn_xMg_{1-x}Fe_l)[Mg_lFe_{2-l}]O_4$, де l – ступінь оберненості структури шпінелі. Розподіл катyonів за тетра- та октапідгратками структури вказаних зразків визначено за допомогою повнопрофільного методу Рітвельда. Кількість фази ZnO в зразках

настільки мала, що її впливом на катyonний розподіл можна знехтувати. З врахуванням цього отримано структурні формули для кожного з досліджуваних зразків, які приведені в табл. 1. Катyonний розподіл магній-цинкових феритів чутливий до температурно-часового режиму синтезу. ЗГА-технологія являється мало вивченим способом отримання наноматеріалів, тому на основі даних катyonного розподілу магнієвого фериту встановлено, що охолодження частинок після проходження процесу автокаталітичного горіння відповідає режиму гартування.

6. Дослідження адсорбційних характеристик дисперсних систем дало можливість більш глибокого теоретичного розуміння структури речовин та суті технологічного процесу, при цьому встановлено, що збільшення цинку в складі порошків супроводжується екстремальним зростанням питомої поверхні та об'єму сорбційних пор, який досягає максимуму за $x = 0,5$. Під час подальшого заміщення йонів Mg^{2+} значення характеристик пористої структури зменшуються. Потрібно відмітити, що між розмірами кристалітів та параметрами пористої структури в залежності від концентрації йонів Zn^{2+} у складі досліджуваних порошків існує строга кореляція.

2.2. Властивості порошків системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (експериментальні результати мессбауєрівського, ФМР та гальваностатичного досліджень порошків системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$).

1. Мессбауєрівські спектри поглинання Fe^{57} від магній-цинкових порошків, що отримані за кімнатної температури, показано на рис. 4.

Як видно з рис. 4, зі збільшенням йонів Zn^{2+} в складі магній-цинкових феритів спостерігається уширення магнітного секстиплету. Окрім того, інтенсивність центрального квадрупольного дублету зростає разом із збільшенням концентрації йонів цинку. Зростання інтенсивності парамагнітного дублету пов'язане з рядом магнітних явищ, а саме: з існуванням суперпарамагнітних частинок і магнітної фази з неколінеарним розташуванням

Таблиця 1

Структурні параметри магній-цинкових феритів

Ступінь заміщення, x	Катyonний розподіл йонів за підгратками шпінелі	Параметр ґратки a , нм
0,0	$(Mg_{0,22}Fe_{0,78})[Mg_{0,78}Fe_{1,22}]O_4$	0,8376
0,2	$(Mg_{0,21}Zn_{0,20}Fe_{0,59})[Mg_{0,59}Fe_{1,41}]O_4$	0,8383
0,44	$(Mg_{0,11}Zn_{0,44}Fe_{0,45})[Mg_{0,45}Fe_{1,55}]O_4$	0,8401
0,5	$(Mg_{0,11}Zn_{0,50}Fe_{0,39})[Mg_{0,39}Fe_{1,61}]O_4$	0,8399
0,55	$(Mg_{0,08}Zn_{0,55}Fe_{0,37})[Mg_{0,37}Fe_{1,63}]O_4$	0,8402
0,6	$(Mg_{0,04}Zn_{0,60}Fe_{0,36})[Mg_{0,36}Fe_{1,64}]O_4$	0,8416
Похибка		$\pm 0,0001$

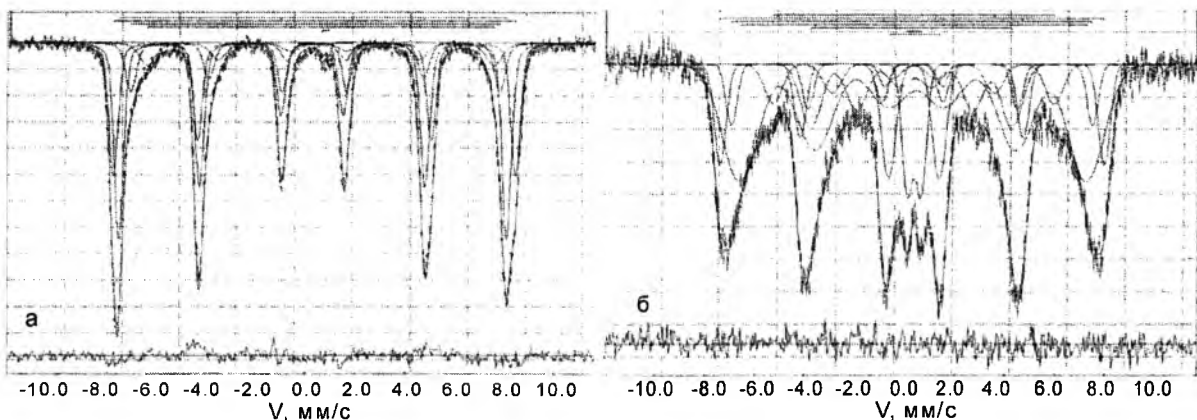


Рис. 4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків складу $MgFe_2O_4$ (а) та $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (б).

векторів магнітних моментів. При цьому, незалежно від ступеня заміщення x , чітко спостерігається наявність магнітовпорядкованої фази. Збільшення вмісту Zn^{2+} в зразках призводить до зниження величини ефективних магнітних полів на ядрах. Очевидно, що зменшення магнітних полів викликає послаблення $A-B$ взаємодії в структурі шпінелі.

2. Результати ФМР-дослідження феритових порошків представлено на рис. 5. На базі експериментально отриманих ФМР-кривих за кімнатної температури розраховано ширину ФМР-лінії поглинання ΔH_{pp} та чинник Ланде (табл. 2). Згідно аналізу проведених експериментальних даних ширина ФМР-лінії зменшується під час збільшення концентрації йонів Zn^{2+} у складі зразків.

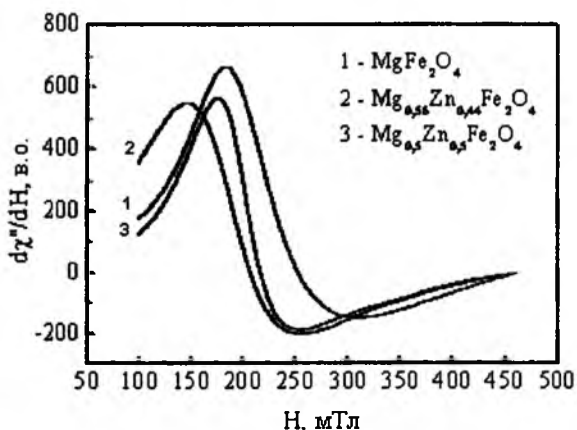


Рис. 5. ФМР-спектри феритів системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Таблиця 2

Параметри ФМР-сигналу нанокристалічних феритів складу $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

x	g -фактор	ФМР-лінія ΔH_{pp} , 10^{-3} Тл
0,0	2,85	128,0
0,44	3,43	101,0
0,5	3,20	79,0
Похибка	$\pm 0,02$	$\pm 2,0$

ФМР-параметри досліджуваних феритів у значній мірі залежать від кількості йонів феруму, що знаходяться в октапідградці. Зі зростанням ступеня заміщення x відбувається послаблення антиферромагнітної взаємодії між A - і B -підградками, у зв'язку з чим зменшується ширина ФМР-лінії. Таким чином, експериментальні дані ФМР-досліджень магній-цинкових феритів підтверджують результати катйонного розподілу, що отримані за допомогою X-променевого структурного аналізу зразків.

3.3 метою вивчення експлуатаційних характеристик електрохімічних чарунок, створених на основі магній-цинкових порошків, проведено їх розрядження у гальваностатичному режимі. Згідно проведеного аналізу експериментальних даних заміщення цинком шпінелі $MgFe_2O_4$ призводить до збільшення тривалості розряду джерел струму, при цьому питомі характеристики досліджуваних літєвих акумуляторів залежать від розвитку пористої структури магній-цинкових зразків. Так, наприклад, найкращими з практичної точки зору енергетичними характеристиками серед електрохімічних чарунок має система на основі $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, при цьому загальний об'єм порданого катодного матеріалу є максимальним та становить $10,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

2.3. Властивості ферит-п'єзоелектричних композитів на основі барій титанату.

1. Проведено електромагнітне дослідження ферит-п'єзоелектричних композитів, створених на основі барій титанату. Залежність експериментально отриманої та розрахованої за формулою (1) магнітної проникності:

$$\mu = \frac{\mu_i}{1 + \mu_i \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{\alpha}} - 1 \right)}, \quad (1)$$

де μ_i – початкова магнітна проникність магнієвого фериту;

α – об'ємна концентрація фериту в композитних зразках, від складу композитів системи $(1-x)MgFe_2O_4 - xBaTiO_3$ наведено в табл. 3.

Таблиця 3
Магнітні характеристики композитів складу
(1-x)MgFe₂O₄ – xBaTiO₃

Вміст BaTiO ₃ , %	Індуктивність L, 10 ⁻⁶ Гн	Експериментальна магнітна проникність μ	Розрахована магнітна проникність μ
12,5	2,80	5,88	5,66
25,0	2,10	4,44	4,13
37,5	1,75	3,79	3,42
50,0	1,60	3,32	2,81
62,5	1,45	2,81	2,17

2. На рис. 6 зображено залежності індукції від напруженості магнітного поля для різних складів композитів. Як видно з рис. 6, петлі гістерезису В(Н) відрізняються за формою і при цьому не виходять на ділянку насичення у всьому інтервалі полів, доступних в експерименті. Така поведінка вказаної залежності є характерною для матеріалів, які містять немагнітні вclusions. Потрібно відмітити, що залишкова індукція В_r з ростом вмісту барій титанату в складі композитів монотонно спадає. Зменшення залишкової індукції зі збільшенням концентрації BaTiO₃ пов'язане зі зростанням розмагнічуючих полів, які виникають на межі магнітної та сегнетоелектричної фаз. Коерцитивна сила досліджуваних зразків змінюється внаслідок збільшення у кристалітах розмагнічуючої дії немагнітних включень, що заважають рухатися доменним межам в напрямку прикладеного магнітного поля. Згідно моделі Керстена коерцитивна сила описується виразом:

$$H_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{\pi^{1/3} \gamma_w}{I_s r} \cdot (6v)^{2/3}, \quad (2)$$

де γ_w – енергія одиничної площі доменної межі;
I_s – спонтанна намагніченість фериту;
r – радіус;
v – об'ємна концентрація немагнітних включень.

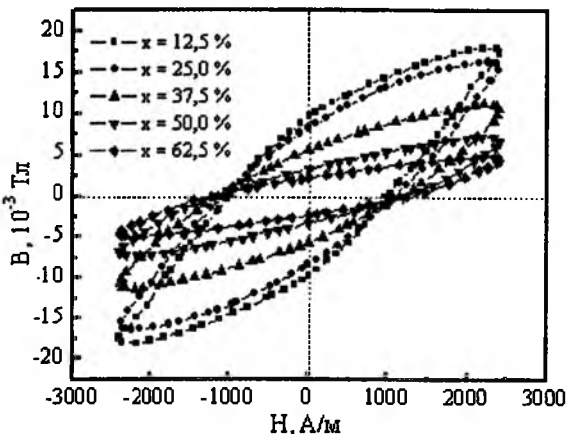


Рис. 6. Перемагнічування композитів (1-x)MgFe₂O₄ – xBaTiO₃.

Оскільки зростання H_c в порівнянні зі зменшенням В_r є незначним, то це свідчить про те, що кількість дефектів у феритовій матриці практично не залежить від концентрації сегнетоелектрика в композитах. Таким чином, можна зробити висновок, що BaTiO₃ не розчиняється в магнітній матриці.

3. На основі аналізу імпедансних спектрів досліджено електричні характеристики створених ферит-п'єзоелектричних композитів, що дозволило виявити закономірності їх зміни в залежності від частоти, температури і складу. Характерний вигляд частотних залежностей tg δ та дійсної частини питомої провідності σ' свідчить про існування в досліджуваних зразках електропровідності постійного струму σ_{dc}, вклад якої в діелектричний відгук за температури вище 523 К є домінуючим. З діаграм σ''(σ') оцінено величину σ_{dc} як функцію від температури, поведінка якої добре описується виразом:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{dc}}{k_B T}\right), \quad (3)$$

де σ_{dc0} – передекспонентний множник;
ΔE_{dc} – енергія активації носіїв заряду постійного струму;
k_B – стала Больцмана.

4. На рис. 7 представлено залежності ln σ_{dc} від оберненої температури для композитів системи (1-x)MgFe₂O₄ – xBaTiO₃, де x = 12,5 %; 37,5 % та 62,5 %. Із рис. 7 видно, що прямі лінії, які описують вказану залежність, мають різний нахил в ділянці низьких та високих температур. Крім цього, явно виражений перегин цієї залежності в ділянці температур, близьких до 400 К, притаманний зразкам, створеним на основі барій титанату та нікол-алюмінієвого фериту. Враховуючи формулу (3) та залежність ln σ_{dc}(T⁻¹), встановлені в певних температурних ділянках енергії активації носіїв заряду постійного струму, які представлені в табл. 4.

За температури вище 400 К енергія активації носіїв заряду значно більша за ΔE'_{dc} в низькотемпературній ділянці. Приріст енергії активації за

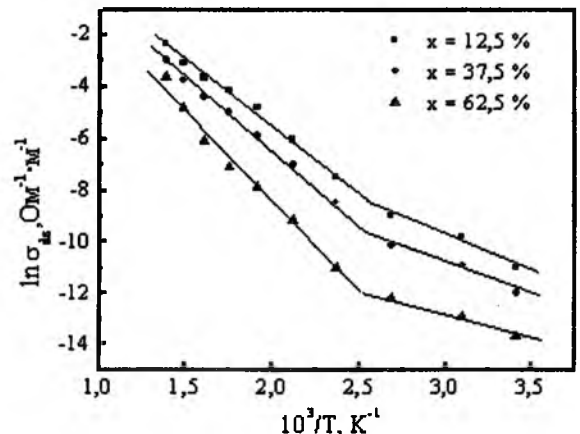


Рис. 7. Залежність логарифма провідності від оберненої температури.

Таблиця 4

Значення енергії активації носіїв заряду у композитах складу $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$

$x, \%$	$\Delta E_{dc}, \text{eV}$	$\Delta E'_{dc}, \text{eV}$
0,0	0,44	0,24
12,5	0,43	0,24
25,0	0,46	0,23
37,5	0,49	0,21
50,0	0,54	0,19
62,5	0,60	0,15

температури близько 400 К співпадає з фазовим переходом сегнетоелектрик – параелектрик в барій титанаті та свідчить про зміну механізму провідності в ферит-п'єзоелектричних зразках, а саме – характеру руху носіїв заряду в прикладеному електричному полі.

Висновки

Уперше здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між морфологічними, структурними й магнітними характеристиками нанодисперсних діаманітно-заміщених магнієвих та нікелевих феритів, отриманих за допомогою ЗГА-технології, та досліджено вплив цих характеристик на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі магній-цинкових матеріалів, а також вперше отримано з різнодисперсних складових гетерогенні об'ємні ферит-п'єзоелектричні композити та досліджено їх електромагнітні характеристики, зокрема:

1. Проведено фізико-хімічні дослідження процесів, що відбуваються під час синтезу ЗГА-методом магній-цинкових та нікель-алюмінієвих феритів зі структурою шпінелі. Виявлено, що автокаталітичне горіння ксерогелю відбувається за температури близько 483 К завдяки термічній генерації нітратних йонів. Середні розміри частинок феритових порошоків знаходяться в діапазоні 20 – 35 нм. Охолодження зразків після проходження процесу автокаталітичного горіння відповідає режиму гартування, оскільки формування феритових порошоків завершується за дуже короткий проміжок часу.

2. X-променевоструктурним, мессбауерівським і ФМР методами встановлено, що кристалічна структура та магнітна мікроструктура магній-цинкових феритів залежить від вмісту цинку в складі зразків. Із зростанням діаманітного заміщення в структурі шпінелі збільшується кількість катйонів феруму в октаедричному кристалографічному положенні, що призводить до послаблення антиферромагнітної взаємодії між A - і B - підґратками, яке підтверджується зменшенням ширини ФМР-лінії. Залежність магнітних параметрів від вмісту катйонів різних типів у тетра- та октапід-

ґратках є результатом дії механізмів, пов'язаних із співвідношенням складу і ступеня оберненості ферошпінелей системи $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

3. Обґрунтовано, що отримані за допомогою ЗГА-технології складні оксидні сполуки зі структурою шпінелі є перспективними інтеркаляційними матрицями електродів літєвих джерел струму. Чутливість властивостей структури магній-цинкових порошоків до катйонних заміщень дозволяє отримувати матеріали з наперед заданими високотехнічними інтеркаляційними характеристиками. Кристалічна структура та розвинута пориста поверхня фериту складу $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ дозволили створити на його основі джерело струму з високими електрохімічними параметрами: питомою ємністю 602 А·год./кг і питомою енергією 1605 Вт·год./кг.

4. Встановлено, що за високих температур у діелектричний відгук ферит-п'єзоелектричних композитів значний внесок здійснює електрична провідність постійного струму. Із температурної залежності питомої електропровідності визначено енергію активації носіїв заряду. Для композитів складу $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ середні значення енергії активації високотемпературного (423 – 723 К) та низькотемпературного (293 – 373 К) діапазонів складають значення в межах 0,43 – 0,60 eV і 0,15 – 0,24 eV відповідно, причому зі збільшенням концентрації BaTiO_3 у складі композитів енергія активації для високотемпературної ділянки зростає, а в низькотемпературній ділянці – зменшується. Стрибок енергії активації у високотемпературній ділянці спостерігається також у композитах складу $(1-x)\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$. У барій титанаті за температури близько 400 К відбувається перехід з тетрагональної у кубічну модифікацію структури, що супроводжується фазовим переходом сегнетоелектрик – параелектрик. У сегнетоелектричній фазі у BaTiO_3 існує внутрішнє електричне поле, яке впливає на носії зарядів у зразках. Під час переходу барій титанату в параелектричний стан внутрішнє поле зникає, з чим і пов'язане різке збільшення енергії активації носіїв заряду в композитах за температури вище 400 К.

5. На основі результатів дослідження магнітних властивостей композитів встановлено, що збільшення концентрації барій титанату в складі зразків призводить до зменшення магнітної проникності та залишкової індукції та незначного зростання коерцитивної сили. Зниження числового значення величини залишкової індукції зі збільшенням концентрації BaTiO_3 пов'язане зі зростанням розмагнічуючих полів, які виникають на межі магнітної та сегнетоелектричної фаз, а коерцитивна сила досліджуваних зразків зростає внаслідок збільшення розмагнічуючої дії немагнітних включень. Встановлено, що залежність магнітної проникності та коерцитивної сили від вмісту барій титанату в композитах системи $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ описується в рамках моделі Керстена.

Наукова новизна отриманих результатів

За результатами експериментальних досліджень вивчено фізичні властивості феритів, отриманих з використанням ЗГА-технології, та ферит-п'єзоелектричних композитів, створених на основі BaTiO_3 , а саме:

1. Уперше виявлені фізико-хімічні процеси та механізми горіння, що відбуваються під час синтезу феритів за допомогою ЗГА-технології, при цьому встановлено, що структурні зміни ксерогелю, який сформувався з нітратів металів та лимонної кислоти, відбуваються за температури близько 483 К завдяки наявності карбоксильної групи та йонів NO_3^- , які взаємодіють під час автокаталітичного горіння.

2. Уперше показано, що синтезовані феритові порошки агломеровані, тобто складаються з декількох наночастинок з середнім розміром 20 – 35 нм та мають структуру шпінелі просторової групи $Fd3m$.

3. Уперше виявлено, що у досліджуваних зразках виникають особливості у переходах катйонів заліза в октаедричне кристалографічне положення, що впливає на ступінь оберненості шпінелі та призводить до послаблення антиферомагнітної взаємодії між A - та B - підгратками.

4. Уперше апробовано магній-цинкові ферити як основа катодної композиції та досліджено вплив їх морфології на інтеркаляційні характеристики літєвих джерел струму, при цьому виявлено, що, завдяки кристалічній структурі та розвинутій пористій поверхні, зразок складу $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ є найбільш сприятливим для літєвої електрохімічної інтеркаляції.

5. Уперше створено гетерогенні композити на основі наночастинок магнієвого і нікол-алюмінієвого феритів, отриманих ЗГА-методом, та мікророзмірних частинок сегнетоелектрика BaTiO_3 , а також з'ясовано, що процеси, які протікають під час спікання двохфазних структур, характеризують залежність лінійного ущільнення від складу та температури спікання композитних зразків.

6. Під час дослідження електричних характеристик отриманих композитів уперше виявлено, що електрична провідність зразків зі збільшенням температури зростає, при цьому спостерігається

стрибок величини енергії активації носіїв заряду за температури близько 400 К, яка відповідає температурі фазового переходу, пов'язаного з характером дипольного впорядкування у барій титанаті.

7. Уперше експериментальним шляхом визначено величину магнітної проникності композитів $(1-x)\text{MgFe}_2\text{O}_4 - x\text{BaTiO}_3$ у залежності від їх складу та пористості, а також досліджено ферит-п'єзоелектричні матеріали під час їх перемагнічування.

Практичне значення отриманих результатів

Результати досліджень поглиблюють значення щодо особливостей синтезу феритів за допомогою ЗГА-технології, дозволяють встановити їх фізичні характеристики, а також розширити уявлення про електромагнітні явища, що відбуваються у ферит-п'єзоелектричних композитах, завдяки чому мають важливе практичне значення для прогнозу та створення функціональних пристроїв, а саме:

1. Вивчення механізмів та процесів ЗГА-синтезу магній-цинкових та нікол-алюмінієвих феритів дозволило вдосконалити методи отримання феритів зі структурою шпінелі та оптимізувати температурно-часові режими технологічного процесу, завдяки чому з мінімальними енергетичними та матеріальними затратами отримано феритові порошки з високим ступенем дисперсності.

2. Отримано лабораторні зразки літєвих джерел струму на основі магній-цинкових феритів, які мають сталу розрядну напругу і тривалий час розряду та не поступаються світовим аналогам, при цьому величини питомої ємності та енергії електрохімічної чарунки з катодом на основі $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ становлять 602 А·год./кг і 1605 Вт·год./кг відповідно.

3. Встановлені діелектричні, провідні та магнітні характеристики створених МЕ-композитів.

4. Результати комплексного дослідження ферит-п'єзоелектричних матеріалів можуть бути використані під час виробництва функціональних елементів та пристроїв, а саме: безконтактних магнітних сенсорів, генераторів і перетворювачів напруги.

Література

1. A.V. Koraev, V.S. Bushkova, Acta Physica Polonica A., 117 (1), 25 (2010).
2. В.С. Бушкова, А.В. Копаев, Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 52(4/5), 43 (2011).
3. В.С. Бушкова, В.В. Угорчук, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (4), 1102 (2011).
4. В.С. Бушкова, І.Я. Вилка, Металлофізика и новейшие технологии, 33, 173 (2011).
5. В.С. Бушкова, О.В. Копаев, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (2), 363 (2012).
6. В.С. Бушкова, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (3), 645 (2012).
7. Пат. 72226 Україна, МПК⁵¹ G 01 F 5/00. Катодний матеріал електрохімічного джерела струму з літєвим анодом та неводним розчином електроліту / Бушкова В.С., Копаев О.В.; заявник ДВНЗ

- «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника». – № у 201201310; заявл. 08.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.
8. A.V. Kopaev, V.S. Bushkova, The International Scientific Workshop «Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application» (Lviv, 2009), p. 55.
 9. А.В. Копаев, Б.К. Остафийчук, В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафийчук, I Междунар. конф. «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, 2010), с. 138.
 10. A.V. Kopaev, V.S. Bushkova, J.M. Tafiyuchuk, D.L. Zadnipyryannyy, EURODIM 2010. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Pécs, Hungary, 2010), p. A53.
 11. А.В. Копаев, В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафийчук, XXII Междунар. конф. «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2010), с. 122.
 12. А.В. Копаев, В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафийчук, Междунар. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010), с. 227.
 13. А.В. Копаев, В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафийчук, II Междунар. конф. «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина» (Ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, 2010), с. 97.
 14. А.В. Копаев, В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафийчук, I Всерос. конф. «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2010), с. 187.
 15. V.S. Bushkova, XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Play, Ivano-Frankivsk, 2011), p. 184.
 16. V.S. Bushkova, The Mediterranean-East-Europe Meeting. «Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)» (Uzhgorod, 2011), p. 89.
 17. A.V. Kopaev, B.V. Padlyak, I.P. Yaremiy, V.S. Bushkova, A.D. Drewiecki, The Joint Conferences on Advanced Materials FNMA11·iMIM 11·AUXETICS 11 (Gdansk: Task Publishing, Szczecin, Poland, 2011), p. 146.
 18. В.С. Бушкова, В.В. Угорчук, А.М. Бойчук, III Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Плес, 2011), с. 60.
 19. В.С. Бушкова, XXII відкрита наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, 2011), с. 124.
 20. В.С. Бушкова, VIII Рос. ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (ИМЕТ РАН, Москва, 2011), с. 250.
 21. В.С. Бушкова, II Всеукр. конф. молодых ученых «Сучасне матеріалознавство, матеріали і технології» (ТОВ Видавництво «Синopsis», Київ, 2011), с. 92.
 22. В.С. Бушкова, XV відкрита наук.-техн. конф. ІТРЕ з проблем електроніки та інформаційних систем (Львів, 2012), с. 38.
 23. В.С. Бушкова, Міжнар. наук. конф. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА – 2012» (Львів, 2012), с. Е 6.
 24. В.С. Бушкова, III Всерос. молодежная конф. с элементами науч. школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012), с. 101.
 25. B.V. Padlyak, A.V. Kopaev, I.P. Yaremiy, Y.N. Tafiyuchuk, D.L. Zadnipyriannyy, V.S. Bushkova, A. Drzewiecki, The Trzecie Warsztaty Nanotechnologiczne «PoWieFoNa'2012» (Ostrow Wielkopolski, 2012), s. 25.

Бушкова Віра Степанівна – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

УДК 547.7+544.1+541.62/.636

Д.О. Мельник¹, О.Д. Мельник²

Синтез енамінів на основі дімедону та амінокислот і квантово-хімічні розрахунки їх електронної та просторової будови

¹*Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

²*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна*

Синтезовано нові енаміни на основі дімедону та амінокислот у мікрохвильовому полі нагріванням у воді. Синтезовані енаміни можуть бути використані в подальшому синтезі нових речовин. За допомогою квантово-хімічних розрахунків досліджено утворення різних таутомерних форм у вакуумі та воді. На основі перерозподілу зарядів у енамінах показано їх здатність до циклізації з альдегідами.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, енамін, дімедон, амінокислоти.

D.O. Melnyk¹, O.D. Melnyk²

Synthesis of Enamines from Dimedone and Amino Acids and its Quantum-Chemical Calculations of Electronic and Dimensional Structure

¹*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine*

New enamines from dimedone and amino acids was synthesized in a microwave field and heating in water. Synthesized enamines can be used for further synthesis of new substances. By quantum-chemical calculations was investigated the possibility of different tautomeric forms formation in vacuum and water. Based on charge distribution in the enamines was shown their possibility to cyclization with aldehyde.

Key words: quantum-chemical calculations, enamines, dimedone, amino acids.

Стаття поступила до редакції 12.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Реакції амінокислот із органічними молекулами, які мають різні види біологічної активності чи люмінесцентні властивості, уявляють собою практичну цінність у пошуку речовин, що можуть бути вбудовані в молекули білків і, тим самим, проявляти певні види активності або бути люмінесцентними маркерами.

Пошук нових ефективних лікарських препаратів приводить до необхідності розв'язання проблеми їх взаємодії в організмі людини з білковими молекулами. Амінокислоти є найбільш вдалим матеріалом, адже наявність в молекулі карбоксильної групи дозволяє їй вбудовуватися в N-кінець молекули білка і грати роль лікарського препарату пролонгованої дії, а при наявності в цій молекулі люмінесцентних властивостей бути люмінесцентним маркером білка. Важливе значення має засто-

сування квантово-хімічних розрахунків, які дозволяють проводити моделювання структури синтезованих речовин та виявляти закономірності їх будови і зв'язку з реальними властивостями.

Синтез продуктів взаємодії дімедону з гліцином здійснений Нейландом [1]. Halpern [2] отримав серію продуктів взаємодії дімедону із лейцином, аланіном, лізином у спиртовому розчині в присутності HCl і NaHCO₃. Так як амінокислоти нерозчинні у спирті, то уже Граббе [3] було використано не самі амінокислоти, а метилові естери лейцину та аланіну. В подальшому, під час взаємодії нітрилів і трет-бутилових естерів амінокислот з дімедоном були отримані продукти циклізації в толуолі [4], в етанолі [5], в присутності основних каталізаторів, в *n*-толуолсульфоокислоті і ацетонітрилі [6]. Синтези в етиленгліколі з аліфатичними альдегідами давали дещо більші виходи [7]. Дані про виявлену високу біологічну активність [8] енамів створюють підґрунтя для їх подальших досліджень.

I. Експериментальна частина

1. Метод А. Синтез енаміну із дімедону та гліцину. Наважку 1,4 г (0,01М) дімедону і 0,8 г (0,01М) гліцину помістили в колбу, добавили 20 мл води та нагріли в мікрохвильовій печі до кипіння. Нагрівали впродовж 5 хв. Через кожні 0,5 хв. перемішували суміш, підтримуючи мікрохвильове випромінювання на потужності 360 Вт. Після нагріву реакційну суміш охолодили і на наступний день отримали кристали світло-коричневого кольору. Кристали відфільтрували, промили водою і перекристалізували із спирту. В ПМР-спектрі отриманої сполуки містяться характерні сигнали метильної групи в ділянці 1 м.д. та три піки -CH₂-групи в ділянці 2-2,5 м.д. Хромато-мас спектр підтвердив молярну масу отриманої сполуки (198 г/моль).

2. Метод Б. Синтез енаміну із дімедону та лізину. Наважку 1,4 г дімедону та 1,82 г лізин гідрохлориду розчинили під час нагрівання у 35 мл води. Після нагрівання за температури 368 К впродовж 4 год. розчин змінив колір з прозорого на світло жовтий. Реакція проходила під час постійного нагрівання і перемішування. На наступний день з розчину випали жовті кристали, які згодом відділили фільтруванням. Осад розчинили в етанолі та з упареного фільтрату випали кристали енаміну.

3. Метод В. Синтез енаміну на основі дімедону та глютамінової кислоти. Наважку 1,4 г (0,01М) дімедону та 1,47 г (0,01М) глютамінової кислоти розчинили під час нагрівання у 30 мл води. Під час нагрівання за 368 К впродовж 4 год. розчин змінив свій колір з прозорого на жовто-помаранчевий. Із розчину випали світло жовті кристали, які згодом відділили фільтруванням. Осад розчинили в етанолі і з упареного фільтрату випали кристали енаміну.

Спектри ЯМР ¹H зняті в ДМСО-D₆ на спектрометрі Varian Mercury – 400 з робочою частотою 400 МГц відносно ТМС (внутрішній стандарт).

4. Методи квантово-хімічного розрахунку. Обчислення проводилися на комп'ютері з робочою частотою 3,06 ГГц і об'ємом оперативної пам'яті 4 Гб за допомогою пакета програм HyperChem версії 8.0.9. При моделюванні геометрії для знаходження форми з мінімальною енергією застосовувався алгоритм розрахунку Полака-Рібера (Polak-Ribiere) та напівемпіричний метод AM1. Розрахунок електронних і енергетичних характеристик також проводився напівемпіричним методом AM1.

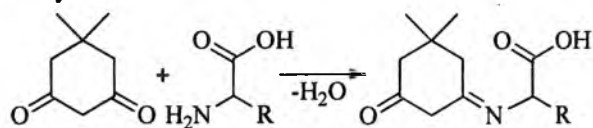
Спершу, за допомогою методу AM1, було змодельовано і оптимізовано геометрію всіх 18 молекул.

Для визначення енергії гідратації окремих форм було змодельовано їх оточення потрібною кількістю молекул води. Після чого проведено оптимізацію геометрії методом AM1 і обчислено енергетичні характеристики утвореної системи. У подальшому із моделі було видалено досліджувану молекулу з водного середовища та розраховано в одній точці тільки енергію молекул води. Різниця між загальною енергією та енергією молекул води і була загальною енергією гідратованої молекули.

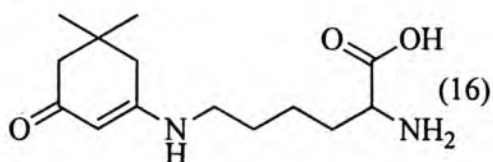
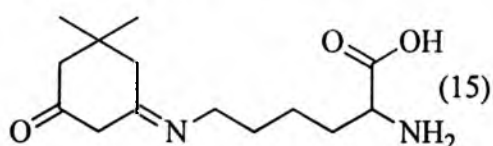
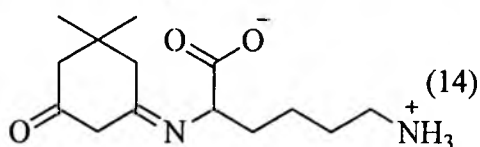
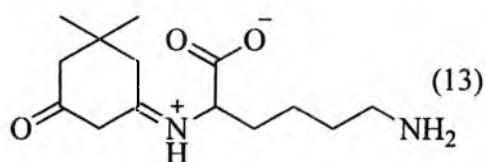
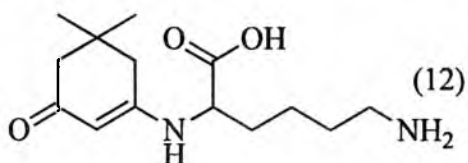
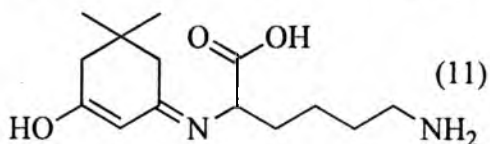
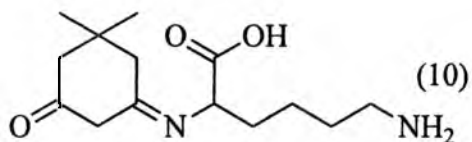
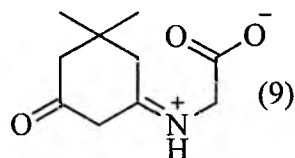
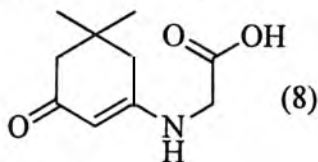
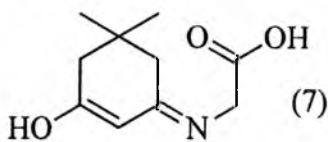
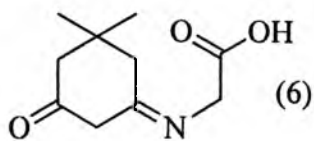
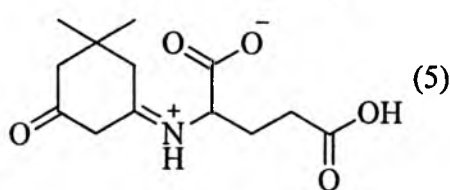
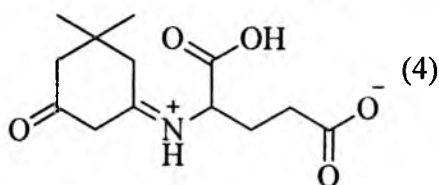
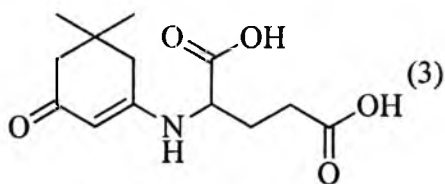
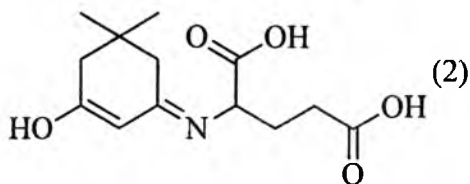
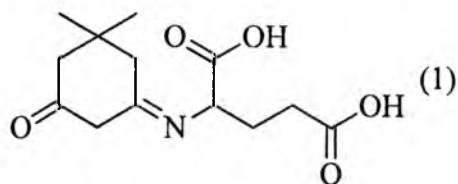
II. Результати та обговорення

2.1. Особливості синтезу енамів на основі дімедону та амінокислот. Синтези енамів на основі амінокислот і дімедону проводилися у різних розчинниках і за різних умов. Були синтезовані енаміни з представниками амінокислот: моноаміномонокарбонової – гліцину, діаміномонокарбонової – лізину, моноамінодикарбонової – глютамінової кислоти. Використання води, в якій під час нагрівання розчинялися як амінокислоти, так і дімедон, та нагрівання під дією мікрохвильового опромінування, виглядав привабливо. В ході синтезу встановлено, що якщо дімедон з гліцином у цих умовах дають хороший вихід і досить чисті кінцеві продукти, то у випадку застосування лізину зіткнулися із можливістю різних напрямків протікання реакції, так як лізин містить дві аміногрупи. Синтез з глютаміновою кислотою давав низькі виходи в досліджуваних умовах і тому його потрібно було проводити довше.

Як відомо, аміногрупа здатна виступати в ролі нуклеофіла по відношенню до атома Карбону карбоксильної групи, тому цілком вірогідно, що в ході реакції амінокислоти з дімедоном можуть утворюватися іміни. Реакція проходить за наступною схемою:



Наявність у молекулі кетонної, імінної та карбоксильної груп приводить до того, що протон у молекулі здатний мігрувати до різних атомів Карбону або Нітрогену, за рахунок кето-енольної, амін-імінної таутомерій та утворення цвіттер-йонів. Для вибору найстійкішої структури за допомогою квантово-хімічних методів розраховано енергії шістнадцяти різних структур продуктів взаємодії дімедону з гліцином, лізином і глютаміновою кислотою:



2.2. Квантово-хімічні дослідження енамінів на основі дімедону та амінокислот. Розрахунки просторових характеристик будови молекул і енергетичних параметрів різних форм проводилися напівемпіричним методом AM1 (табл. 1).

З наведених у табл. 1 даних можна зробити висновок, що у випадку взаємодії дімедону з глютаміновою кислотою найвигіднішою формою буде форма (1), гліцину з дімедоном – (8), лізину з дімедоном – (12) і (15). У випадку лізину було розглянуто приєднання за різними аміногрупами (α - і ϵ -). Форма (15) виявилася стабільнішою за відповідну їй форму (10), тому можна зробити припущення, що приєднання йтиме не за α -, а за ϵ -аміногрупою. Загальна тенденція вказує на те, що ви-

гіднішою формою існування утворених сполук у вакуумі є саме форма енамінів, а не імінів, винятком є лише продукт реакції глютамінової кислоти та дімедону.

У ході роботи також було розглянуто поведінку даних сполук у полярному розчиннику, зокрема, у воді. Для розгляду було взято енамін, одержаний взаємодією гліцину з дімедоном (8) і відповідний йому біполярний йон (9), глютамінової кислоти з дімедоном (5) і лізину з дімедоном (14). Розраховано їх енергію гідратації (табл. 2).

Таблиця 1
Енергетична характеристика різних форм енамінів (1)-(15)

Речовина	Загальна енергія, кДж/моль	Енергія зв'язування, кДж/моль	Теплота утворення, кДж/моль
(1)	-360550	-16087	-931
(2)	-360527	-16064	-908
(3)	-360531	-16068	-912
(4)	-360371	-15907	-752
(5)	-360401	-15938	-782
(6)	-256273	-12179	-538
(7)	-256258	-12164	-523
(8)	-256286	-12192	-551
(9)	-256114	-12020	-380
(10)	-337709	-17560	-625
(11)	-337692	-17543	-608
(12)	-337718	-17569	-634
(13)	-337562	-17413	-478
(14)	-337599	-17450	-515
(15)	-337724	-17575	-640
(16)	-337713	-17583	-648

Таблиця 2
Порівняння енергій досліджуваних речовин у вакуумі та у воді та їх енергій гідратації

Речовина	Сумарна енергія, кДж/моль	Енергія гідратації, кДж/моль
(5) у вакуумі	-360401	-
(5) у воді	-360794	-393
(8) у вакуумі	-256286	-
(8) у воді	-256484	-198
(9) у вакуумі	-256114	-
(9) у воді	-256524	-410
(14) у вакуумі	-337599	-
(14) у воді	-337962	-363

Як показало дослідження (табл. 2), енергія молекул у воді зменшується за рахунок гідратації. Зменшення енергії за рахунок гідратації у біполярному йоні (9) є більшим, ніж у формі енаміну (8) (табл. 2). У сполуках (5) і (14) енергія гідратації є також доволі значною, що підтверджує можливість перебування цих сполук у вигляді біполярних йонів.

Приєднання амінокислоти до дімедону іде лише за однією карбонільною групою за результатами хромато-мас спектрів. Для пояснення цього, були проведені розрахунки перерозподілу зарядів у молекулах утворених речовин (табл. 3). Для представлення зарядів на атомах пронумеровано атоми в структурі фенамінів, як це показано на рис. 1.

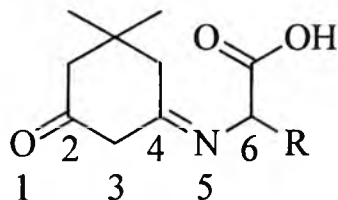


Рис. 1. Нумерація атомів у ланцозі досліджуваних енамінів.

Таблиця 3
Заряди на атомах 1-6 у досліджуваних сполуках

Речовина	1-O	2-C	3-C	4-C	5-N	6-C
(1)	-0,276	0,238	-0,240	0,037	-0,213	-0,083
(2)	-0,249	0,119	-0,347	0,091	-0,236	-0,076
(3)	-0,303	0,277	-0,325	0,081	-0,285	-0,026
(4)	-0,245	0,242	-0,260	0,208	-0,118	-0,108
(5)	-0,250	0,233	-0,222	0,083	-0,036	-0,223
(6)	-0,281	0,234	-0,184	0,005	-0,168	-0,085
(7)	-0,254	0,086	-0,264	0,065	-0,195	-0,083
(8)	-0,313	0,287	-0,343	0,096	-0,297	-0,036
(9)	-0,249	0,235	-0,230	0,098	-0,044	-0,255
(10)	-0,279	0,240	-0,245	0,017	-0,177	-0,022
(11)	-0,254	0,114	-0,343	0,072	-0,200	-0,017
(12)	-0,310	0,277	-0,338	0,096	-0,289	0,025
(13)	-0,263	0,232	-0,230	0,169	-0,090	-0,163
(14)	-0,295	0,240	-0,237	-0,001	-0,167	-0,083
(15)	-0,288	0,240	-0,233	-0,009	-0,177	-0,098
(16)	-0,326	0,281	-0,363	0,111	-0,305	-0,040
(17)	-0,280	0,238	-0,272	0,238	-0,280	-
(18)	-0,301	0,273	-0,291	0,090	-0,247	-

За аналогією, був проведений аналіз для двох таутомерних форм дімедону: кетонної і енольної:



Оскільки нуклеофільне заміщення відбувається за атомом Карбону в положенні 2, то заряд на цьому атомі мав би впливати на таке заміщення. Найбільший позитивний заряд на атомі С-2 спостерігається у речовин в енамінній формі. Проте, величини зарядів у дімедоні та у відповідному енаміні для цих атомів є приблизно однаковими, що не пояснює, чому приєднання відбувається лише за однією карбонільною групою.

Заряди на атомах С-3 в енольній і енамінній формах має більш негативне значення, що свідчить про їх більшу активність у реакціях електрофільного заміщення. Тому, такі енаміни будуть схильні до циклізації з відповідними альдегідами, зокрема з формальдегідом, що робить утворені сполуки базовими речовинами для наступних синтезів.

Висновки

1. Синтезовані продукти взаємодії дімедону із гліцином, лізином та глютаміною кислотою в різних розчинниках та умовах.

2. Встановлено, що синтез дімедону та гліцину найкраще відбувається у воді під час мікрохвильового опромінення. ПМР та хромато-мас спектри виділеного продукту реакції підтвердили його структуру у вигляді біполярного йону.

3. Синтези дімедону з лізином та глютаміною кислотою йдуть із меншим виходом і у більш жорстких умовах.

4. На основі квантово-хімічних досліджень можливих структур встановлено:

- основною таутомерною формою утворених сполук у вакуумі буде саме форма енамину;

- у водному розчині утворені сполуки будуть існувати у формі біполярного йону, що пов'язано з більшою енергією гідратації їх у порівнянні з іншими формами;

- експериментальні дані показали, що нуклеофільне приєднання йде за однією карбонільною групою і тільки на основі квантово-хімічних розрахунків неможливо пояснити це явище;

- утворені енаміни схильні до циклізації з відповідними альдегідами, зокрема з формальдегідом, що робить ці сполуки базовими речовинами для наступних синтезів.

Література

1. О.Я. Нейланд, Известия АН Латвийской ССР, серия «Химия», 62 (10348b), 577 (1964).
2. Crabbe et al., Tetrahedron, 24, 4315 (1968).
3. W. Sucrow et al., Zeitschrift Fuer Naturforschung Teil B, 36 (3), 339 (1981).
4. G.G. Habermehl, I.K. Wippermann, S. Dieck, Zeitschrift Fuer Naturforschung Teil B: Chemical Sciences, 46 (10), 1415 (1991).
5. A. Amougay, O. Letsch, J.-P. Pete, O. Piva, Tetrahedron, 52 (7), 2405 (1996).
6. Y. Gelas-Miahle, E. Touraud, R. Vessiere, Canadian Journal of Chemistry, 60, 2830 (1982).
7. T. Shujiang, W. Qian, Z. Yan, X. Jianing [and others], Journal of Heterocyclic Chemistry, 43 (6), 1647 (2006).
8. I. Osama, M.R. Hanaa, European Journal of Medicinal Chemistry, 44 (9), 3683 (2009).

Мельник Дмитро Олександрович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Мельник Олександр Дмитрович – кандидат геолого-мінералогічних наук, доцент кафедри хімії.

УДК 577.1+547.7+57.083.36

О.Я. Мельник, О.С. Ястребова, Д.О. Мельник, А.О. Стецьків

Дослідження цитотоксичної активності енаміну та діоксодекагідроакридину на основі тесту *Allium* сера

*Івано-Франківський національний медичний університет,
буль. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Синтезовано енамін на основі дімедону та гліцину. Проведено подальшу взаємодію цього енаміну з формальдегідом та утворено діоксодекагідроакридин, що має люмінесцентні та протимікробні властивості. З метою встановлення цитотоксичності синтезованих речовин використано рослини *Allium* сера з однаковим генотипом. Їх пророщували в розчинах досліджуваних речовин різних концентрацій (10^{-6} М, 10^{-5} М, 10^{-4} М, 10^{-3} М). Було визначено довжину корінців, мітотичний індекс первинної меристеми корінців *Allium* сера, вирощених у досліджуваних розчинах різної концентрації. Вивчено перебіг мітозу в первинній меристемі корінців *Allium* сера та кількість і спектр хромосомних аберацій. Проведено порівняльний аналіз та статистичну обробку одержаних результатів.

Ключові слова: антимікробні препарати, енамін, дімедон, гліцин, формальдегід, діоксодекагідроакридин, генотоксичність, мутагенна та мітотична активність, мітотичний індекс, хромосомні аберації.

O.Ya. Melnyk, O.S. Yastrebova, D.O. Melnyk, A.O. Stetskiy

Cytotoxic Activity of Enamines and Dioxodecahydroacridines Investigation based on *Allium Cepa* Test

*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytka Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Enamines with dimedone and glycine was synthesized. A further interaction the enamines with formaldehyde was made and formed dioxodecahydroacridines which has luminescent and antimicrobial properties. To establish the cytotoxicity of the synthesized compounds used *Allium cepa* plants with the same genotype. They were germinated in solutions of different concentrations of the test substances (10^{-6} M, 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M). A conducted lengths of grown roots, mitotic index of primary meristem of rootlet *Allium cepa* that grow in solutions with different concentration was studied. Studied the course of mitosis in the primary meristem *Allium cepa* and number and range of chromosome aberration. A comparative analysis and statistical processing of the results was made.

Key words: antimicrobial drugs, enamines, dimedone, glycine, formaldehyde, genotoxic, mutagenic and mitotic activity, mitotic index, chromosome aberration.

Стаття поступила до редакції 19.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Синтез нових біологічно активних препаратів у наш час має надзвичайно важливе значення, оскільки мікроорганізми мають здатність звикати до лікувальних препаратів, які широко застосовуються. Дослідження цитотоксичної активності таких

препаратів дозволяє визначити потенційну активність перспективних антимікробних препаратів.

Серед великого набору протимікробних речовин важливе місце займають енаміни та продукти їхньої подальшої взаємодії. Саме тому пошук перспективних енамінів та продуктів їх подальшої взаємодії (діоксодекагідроакридинів) робить актуальною проблему дослідження їхньої мутагенної

активності, встановлення їхнього впливу на проліферативну здатність клітин і, що дуже важливо, на хромосомну стабільність не тільки прокариот, а й еукаріот.

Основним об'єктом дослідження у роботі були новосинтезовані речовини (енамін та діоксодекагідроакридин), які у різних концентраціях були досліджені на корінцях рослини *Allium* сера.

Предмет дослідження – вивчення впливу досліджуваних речовин на мітотичну активність клітин та їх мутагенну дію.

Багато хімічних речовин, які синтезуються, використовуються як медикаменти, консерванти, харчові добавки, пестициди тощо. Щоб уникнути забруднення ними, як потенційними мутагенами, організми [1]. Ці питання є актуальними з позиції екологічної генетики. Здатність окремих хімічних речовин пошкоджувати спадковий апарат була встановлена понад 50 років тому. Хімічні речовини, які прямо або опосередковано потрапляють у живий організм, можуть викликати зміни генетичного матеріалу. Більшість із них спричиняють декілька типів пошкоджень спадкового матеріалу, починаючи від точкових мутацій і закінчуючи хромосомними і геномними аномаліями. Це поєднується з універсальністю явищ хімічного мутагенезу для всіх біологічних об'єктів. У живому організмі ксенобіотики підлягають біотрансформації (метаболізму) [2]. Потрапляючи в навколишнє середовище, вони можуть викликати алергічні реакції, загибель організмів, мутації, знижувати імунітет, порушувати обмін речовин та хід процесів у природних екосистемах до рівня біосфери. Включаючись у метаболічні процеси клітини, вони можуть перетворюватися в інші сполуки і втрачати генотоксичність – властивість хімічних, фізичних, біологічних чинників пошкоджувати структурно-функціональний стан генетичного апарату клітин або набувати нових мутагенних властивостей. Хімічним речовинам властива висока специфічність по відношенню до індукції генетичних подій. Отже, актуальними є екологічні дослідження, які включають у себе методи біоіндикації (оцінки якості середовища існування) мутагенів у об'єктах довкілля. Дослідження мутагенної актив-

ності проводять на об'єктах різних рівнів організації – прокариотах (бактеріях) та еукаріотах (тваринах та рослинах) і на різних рівнях організації спадкового матеріалу (генному, хромосомному, геномному).

Описано більше 100 тест-методів для дослідження генотоксичності, які охоплюють різні рівні організації. Запропоновано ряд характеристик для тест-систем:

- достатня чутливість для статистично достовірного визначення малих мутаційних ефектів;
- високий рівень відтворюваності в межах однієї і різних лабораторій;
- здатність до виявлення всіх типів мутацій.

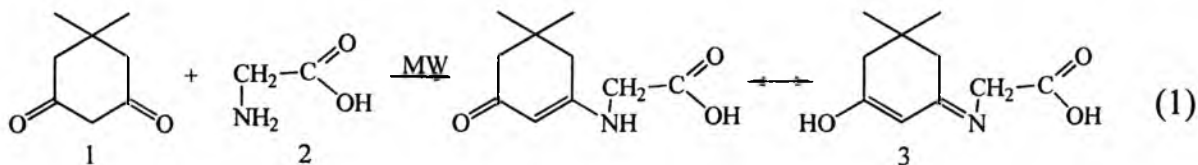
Allium test – рослинна тест система для оцінки мутагенного мітозмодифікуючого і токсичного ефектів чинників хімічної чи фізичної природи на основі рослини *Allium* сера – Цибуля ріпчаста сорт Штутгарт [3, 4]. Даний метод є простим, економічним, короткостроковим, рекомендований у еколого-генетичних дослідженнях групою експертів [5] і досить чутливим для визначення «мутаген» чи «не мутаген» [6]. По мірі синтезу нових речовин тест отримує нові рекомендації, що робить його одним з найбільш популярних.

Метод дозволяє реєструвати хромосомні мутації типу делецій і транслокацій, наслідком яких є наявність мостів і фрагментів в ана-телофазі. Метод дозволяє виявляти патологічні зміни в ході клітинного поділу.

Таким чином, використання *Allium* сера – тесту є повністю виправданим і відповідає меті і завданням дослідження.

I. Експериментальна частина

Серед енамів на основі циклічного дікетону – дімедону, особливий інтерес представляють продукти взаємодії дімедону з амінокислотами. Такий продукт був синтезований Нейландом [7] та Гальперном [8] у вигляді метилового ефіру. У подальшому було отримано продукти взаємодії дімедону з найважливішими амінокислотами та виявлена їхня висока біологічна активність [9]. Був синтезований енамін із дімедону та гліцину за схемою (1):

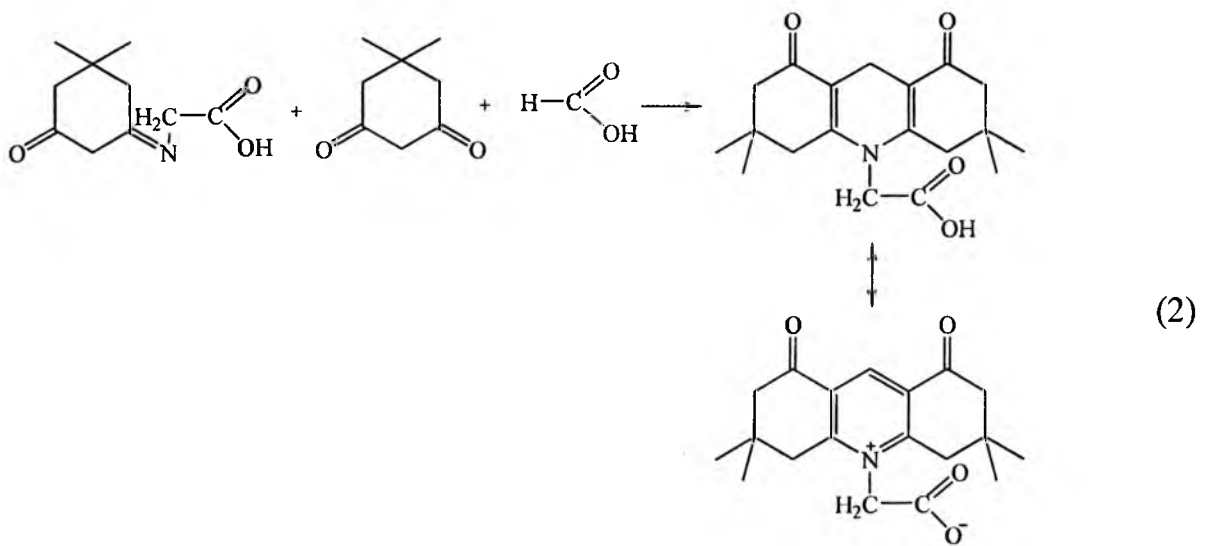


1 – дімедон; 2 – гліцин; 3 – енамін.

Отриманий енамін (1) у водному розчині може існувати у двох таутомерних формах: кетонній та енольній. Це речовина світло-коричневого кольору, добре розчинна у воді, її структура підтвер-

джена методами хромато-мас та ПМР-спектроскопії.

Для порівняння її активності було використано продукт подальшої взаємодії енаміну з дімедоном в реакції з формальдегідом за схемою (2):



Речовини подібного типу були отримані китайськими вченими [10] і виявлена їх висока біологічна активність [9]. Отриманий діоксодекагідроакредин (2) є речовиною світло-коричневого кольору, гірше розчиняється у воді та проявляє високу люмінесценцію під УФ-випромінюванням.

Матеріали і методи дослідження. З метою встановлення цитотоксичності синтезованих речовин використано рослини *Allium* сера з однаковим генотипом. Їх пророщували в розчинах досліджуваних речовин різних концентрацій (10^{-6} М, 10^{-5} М, 10^{-4} М, 10^{-3} М).

Цибулини розміщували в розчині на 3 дні. Контролем слугувала дистильована вода. На третій день виміряли середню довжину корінців, які потім зафіксували в оцтовому алкоголі (20 мл оцтової кислоти та 60 мл спирту). При вимірюванні довжини корінців звертали увагу на: довжину, колір, тургесценцію (твердість) та форму коренів (набрякання, вигини). Для визначення мітотичної активності та мутагенної дії використали цитогенетичний метод. Далі проводили мікроскопічні дослідження. Як показник мітотичної активності [11] визначали мітотичний індекс (МІ) за формулою:

$$MI = \frac{P+M+A+T}{I+P+M+A+T} \times 100\%, \quad (3)$$

де P – кількість клітин у профазі;
 M – кількість клітин у метафазі;
 A – кількість клітин в анафазі;
 T – кількість клітин у телофазі;
 I – кількість клітин в інтерфазі.

Індекси кожної з фаз мітозу визначали за формулою:

$$IX = \frac{X}{P+M+A+T} \times 100\%, \quad (4)$$

де X – кількість клітин у певній фазі.

Хромосомні аберації вивчали в анафазах і телофазах. Відсоток аберацій визначали за формулою:

$$AB = \frac{n_{AB}}{A+T} \times 100\%, \quad (5)$$

де n_{AB} – кількість аберацій.

II. Результати та обговорення

Визначення впливу енаміну та діоксодекагідроакридину на проліферативну здатність клітин та їх мутагенну активність.

Для дослідження проліферативної здатності клітин первинної меристеми корінців *Allium* сера, вирощених у розчинах досліджуваних речовин різних концентрацій, проведено дослідження довжини корінців у розчині енаміну. Результати досліджень наведені на рис. 1.

У контрольних цибулин середня довжина корінців становила 25 мм. Найдовшими були корінці у рослини, вирощеної в розчині з концентрацією 10^{-6} М, що на 2,45 мм (9,8 %) перевищувало контроль. Найменшими корінці вирости у розчині з концентрацією 10^{-3} М, їхня довжина становила 17,1 мм, що на 7,9 мм менше (31,16 %), ніж у контролю. Корінці, що вирощувались у розчині з концентрацією 10^{-5} М, мали майже таку саму довжину, яка була у контролю. А у розчині з концентрацією 10^{-4} М довжина корінців складала 20,46 мм, що на 4,54 мм менше (2,27 %), ніж у контролю.

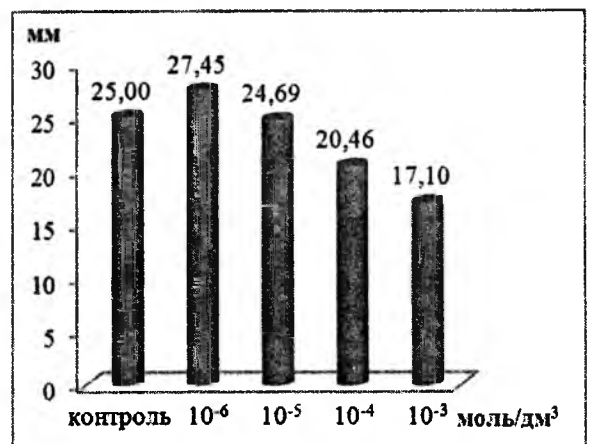


Рис. 1. Довжина корінців (мм) *Allium* сера, вирощених у розчинах енаміну з різною концентрацією.

Отже, з першого досліду можна зробити висновки, що рослина, вирощена у розчині енаміну з концентрацією 10^{-6} М, проявила каталітичну реакцію, а рослина вирощена у такому ж розчині з концентрацією 10^{-3} М – інгібуючу.

Дещо інша картина виявилась у випадку з розчином діоксодекагідроакредину (рис. 2). У контрольних цибулин середня довжина корінців становила 18,15 мм. Найдовші корінці виявилися у цибулин вирощених у розчині з концентрацією 10^{-5} М – 23,5 мм, що на 5,35 мм (29,47%) більше, ніж у контролю. Найменшими – у розчині з концентрацією 10^{-6} М, їх довжина становила 15,2 мм, що на 2,95 мм менше (16,25%), ніж у контролю. Отже, розчин з концентрацією 10^{-5} М проявив каталітичну реакцію, а розчин з концентрацією 10^{-6} М – інгібуючу.

У розчині за концентрації 10^{-3} М корінці *Allium* сера взагалі не проросли, що свідчить про фітотоксичну активність речовини.

При порівнянні результатів довжин корінців, які проростали в розчинах різних концентрацій новосинтезованих речовин, можна зробити висновки, що рістстимулюючу дію проявила перша речовина – (енамін). Найбільш інгібуючі ефекти зафіксовані у діоксодекагідроакридині концентрацією 10^{-6} М. Досліджувані речовини різних концентрацій проявили як стимулюючу, так і інгібуючу реакції.

Оскільки ріст корінців визначається поділом клітин первинної меристеми, то наступним етапом дослідження було вивчення мітотичної активності.

Більшість показників МІ корелюють із значенням довжин корінців. З отриманих результатів (рис. 3) видно, що у контрольних рослин мітотичний індекс (МІ) клітин первинної меристеми становив 7,65 %. Найменшим МІ був у корінцях під впливом енаміну концентрацією 10^{-3} М, що відповідає найменшій довжині корінців, МІ становив 5,4 %, що на 2,25 % менше, ніж у контрольному розчині.

В усіх інших випадках МІ клітин перевищував контрольні значення. Найбільшим МІ виявився у розчині з концентрацією 10^{-5} М – 14,1%, що вдвічі перевищував контрольний розчин та корелював з довжиною корінців.

Для порівняння визначали МІ корінців *Allium* сера, культивованих у розчинах діоксодекагідроакредину різних концентрацій (рис. 4).

Після статистичної обробки результатів МІ у контрольних рослин складав 7,6 %, і виявився найбільшим. У рослин вирощених у розчині діоксодекагідроакридину з концентрацією 10^{-4} М мітотичний індекс становив тільки 4 %, що майже вдвічі менше, ніж у контрольному розчині. Результати МІ істотно відрізняються від довжини корінців.

Відсутність кореляції між довжиною корінців та МІ пов'язана з особливостями перебігу мітозу.

Під мікроскопом можна побачити збільшене зображення фаз мітозу та порахувати їх кількість (рис. 5).

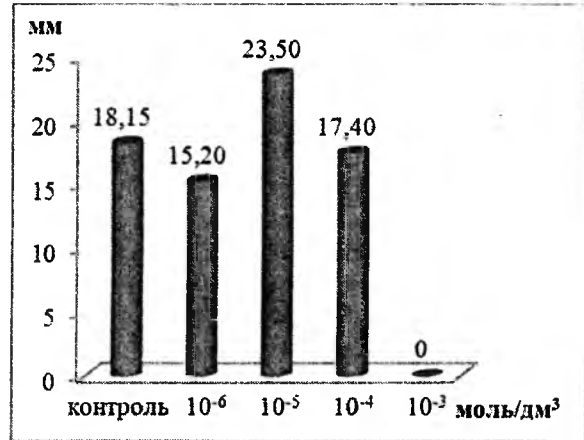


Рис. 2. Довжина корінців (мм) *Allium* сера, вирощених у розчинах діоксодекагідроакридину з різною концентрацією.

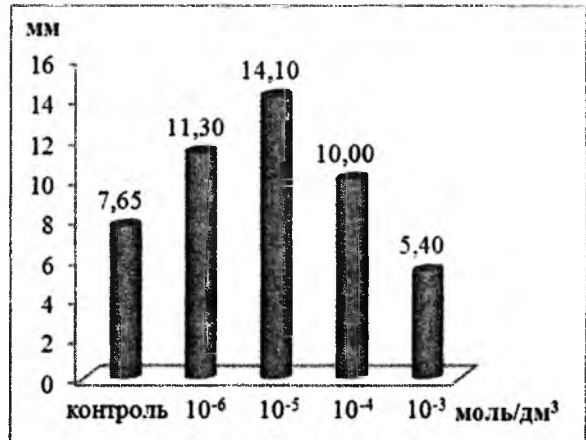


Рис. 3. Мітотичний індекс первинної меристеми корінців *Allium* сера, вирощених у розчинах енаміну з різною концентрацією.

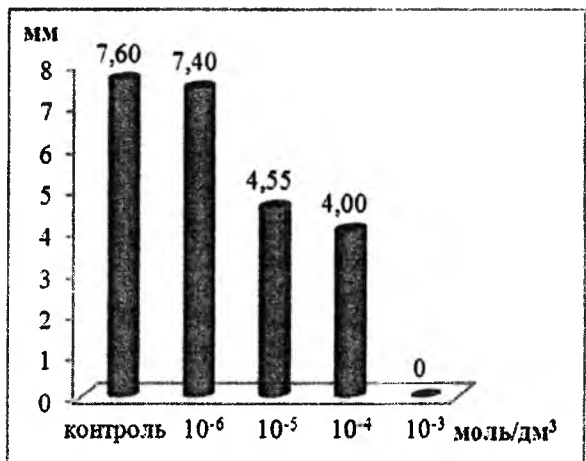


Рис. 4. Мітотичний індекс первинної меристеми корінців *Allium* сера, вирощених у розчинах діоксодекагідроакридину з різною концентрацією.

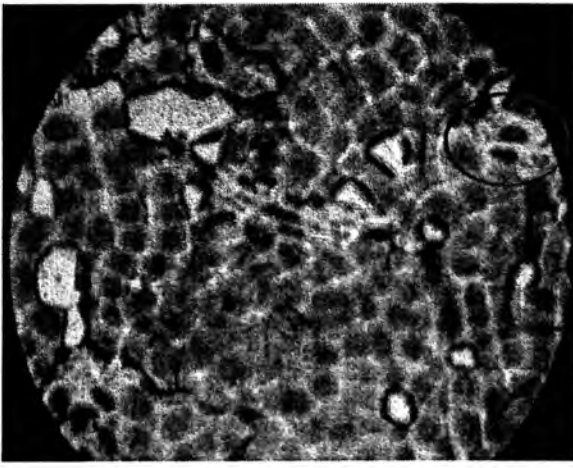


Рис. 5. Збільшене зображення корінця *Allium* сера та однієї із стадій мітозу – профазі.

Вивчення динаміки індексів кожної з фаз мітозу показує, що чисельні значення даних розчинів переплітаються. Найвищий профазний індекс, зафіксований у розчині енаміну з концентрацією 10^{-6} М, складає 29 % (рис. 6).

Метафазний індекс найбільший у розчині з концентрацією 10^{-6} М – 26,6 %, що на 2,6 % більше, ніж у контролю. Найменший в 10^{-5} М – 19 %. Ана – телофазні індекси майже не відрізняються один від одного та близькі до контролю. У рослин, вирощених у розчинах досліджуваних речовин різних концентрацій, під час зменшення концентрації розчину перебіг мітозу ставав більш наближеним до контрольних значень.

Статистична обробка перебігу мітозу проводилася із розчинами діоксодекагідроакридину (рис. 7).

У розчині з концентрацією 10^{-4} М відсоток профазного індексу найбільший і склав 32 %, що порівнюючи з контролем на 6 % більше. Контроль у профазному та метафазному індексах становив 26 %. У розчині з концентрацією 10^{-6} М профазний і телофазний індекси були нижчими від контрольних значень, а анафазний індекс більший, тобто це вказує на можливий вплив речовини у вказаній концентрації на веретено поділу клітин.

Значно нижчий профазний, але вищий анафазний індекси впливають на веретено поділу клітин. У рослин, вирощених у розчинах досліджуваних речовин різних концентрацій, показники розчинів енаміну були схожі між собою, і тому зі зменшенням концентрації інтенсивність перебігу мітозу збільшувалась. У розчині діоксодекагідроакридину під час зменшення концентрації інтенсивність перебігу мітозу в ана-телофазі зменшувалась.

Цікаво було дослідити кількість і спектр аберацій у первинній меристемі корінців *Allium* сера, вирощених у розчинах досліджуваних речовин. На мікропрепаратах фіксувались хромосомні мости (рис. 8) і фрагменти.

У контрольних рослин відсоток хромосомних мостів становив 2,5, що відповідає фоновому значенню (рис. 9). При концентрації енаміну 10^{-3} М спостерігався дуже малий відсоток (0,3 %) хромосомних мостів, при цій концентрації спостерігався малий відсоток мітотичного індексу та мала довжина корінців, тому було неможливо виявити вірогідні аберації.

Найбільший відсоток хромосомних мостів спостерігався у корінцях, вирощених у розчині з концентрацією 10^{-5} М (6 %), який підтверджує вплив речовини на розходження хромосом, що корелює з високим МІ розчину тієї ж концентрації. За концентрації 10^{-4} М мала кількість аберацій спостерігалась разом з високим мітотичним індексом та довжиною корінців. У дослідах з розчином кон-

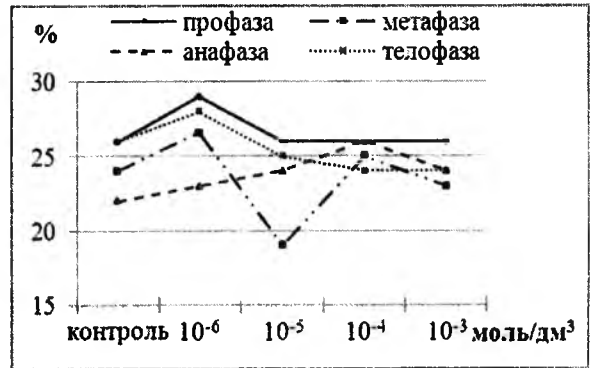


Рис. 6. Перебіг мітозу в первинній меристемі корінців *Allium* сера в розчині енаміну.

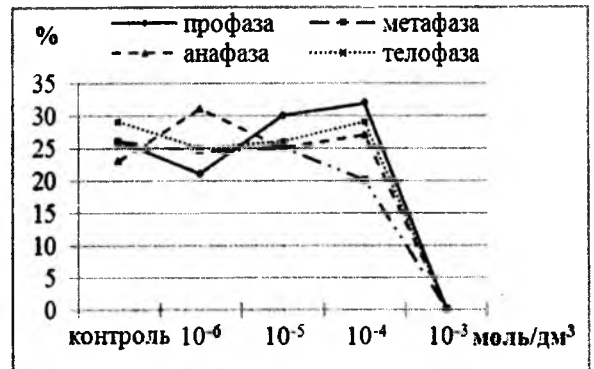


Рис. 7. Перебіг мітозу в первинній меристемі корінців *Allium* сера в розчині діоксодекагідроакридину.

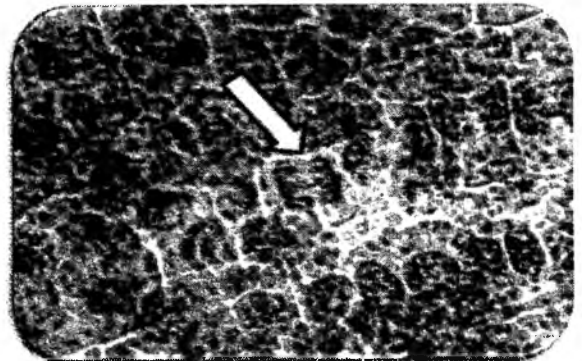


Рис. 8. Хромосомні мости.

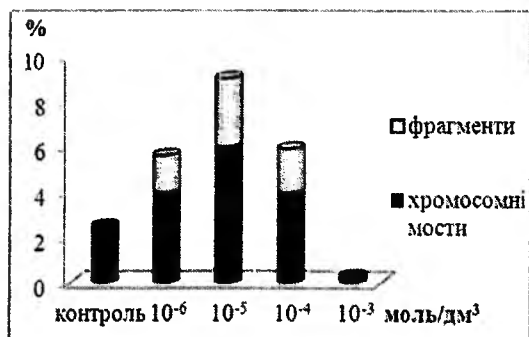


Рис. 9. Кількість і спектр аберацій у клітинах первинної меристеми корінців, вирощених у розчинах різних концентрацій енаміну.

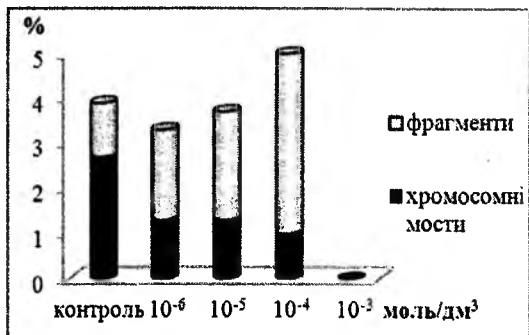


Рис. 10. Кількість і спектр аберацій у клітинах первинної меристеми корінців, вирощених у розчинах різних концентрацій діосквідонону.

центрацією 10^{-5} М фрагментація хромосом складає найбільші відсотки з усіх наведених даних (3 %).

Дослідження з діосквідононом показали, що у контрольному розчині хромосомні мости становили 2,7 %, найбільший відсоток фрагментів зафіксовано у розчині з концентрацією 10^{-4} М – 4 %, причиною чого може бути вплив речовини у вказаній концентрації на спіралізацію хромосом (рис. 10).

Література

1. И.А. Рапопорт, Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Фармакология и токсикология, 10, 3 (1966).
2. С.М. Гершензон, Мутации (Наукова думка, Київ, 1991).
3. И.М. Прохорова, М.И. Комарова, А.Н. Фомичева, Оценка митотоксического и мутагенного действия факторов окружающей среды. Методические указания. (Яросл. гос.ун-т, Ярославль, 2003).
4. И.М. Прохорова, Растительные тест-системы для оценки мутагенов (ЯрГУ, Ярославль, 1988).
5. ВОЗ. Руководство по изучению генетических эффектов в популяции человека // Международная программа по химической безопасности. / Гигиенические критерии состояния окружающей среды 46 (Всемирная Организация Здравоохранения, Женева, 1989).
6. А.И. Довгалюк, Т.Б. Рамняк, Я.Б. Блюм, Цитология и генетика, 1, 3 (2001).
7. О.Я. Нейланд, Известия АН Латвийской ССР, серия «Химия», 62 (10348b), 577 (1964).
8. V. Halpern, Australian Journal of Chemistry, 18 (3), 417 (1965).
9. I. Osama, M.R. Hanaa, European Journal of Medicinal Chemistry, 44 (9), 3683 (2009).
10. T. Shujiang; W. Qian, Z. Yan, X. Jianing [and others], Journal of Heterocyclic Chemistry, 43 (6), 1647(2006).
11. G. Fiskesjo, Hereditas, 102, 99 (1985).

Мельник Оксана Ярославівна – асистент кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Ястребова Ольга Станіславівна – асистент кафедри медичної біології і генетики.

Мельник Дмитро Олександрович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Висновки

1. Встановлено, що енамін на основі дімедону і гліцину проявляє рістстимулюючу активність на корінці *Allium* сера в концентрації 10^{-6} М. Найбільшу стимулюючу дію проявляє діосквідонон у розчині з концентрацією 10^{-5} М, але за інших концентрацій проявляє інгібуючу дію; так, в концентрації 10^{-3} М корені *Allium* сера взагалі не проросли.

2. Найвищі показники мітотичного індексу (MI) первинної меристеми корінців *Allium* сера були виявлені в речовині I (енамін) з концентрацією 10^{-5} М (14,1 %), 10^{-6} М (11,3 %). Найбільш інгібуючу дію проявив розчин речовини діосквідонону з концентрацією 10^{-4} М (4 %).

3. Найбільший профазний показник в перебігу мітозу зафіксований у розчині з концентрацією 10^{-6} М (29 %) енаміну, а найменший – 10^{-5} М (19 %).

4. Профазний і телофазний індекси в дослідках з діосквідононом були нижчими від контрольних значень, а анафазний індекс більший, тобто це вказує на можливий вплив речовини у вказаній концентрації на веретено поділу клітин.

5. Хромосомні аберації становили незначні відсотки, та найбільший відсоток хромосомних мостів було виявлено у дослідках з енаміном концентрацією 10^{-5} М (6 %), який підтверджує вплив речовини на розходження хромосом, що корелює з високим MI розчину цієї ж концентрації.

6. Розчин енаміну у концентрації 10^{-6} М може бути стимулятором росту та може викликати підвищення мітотичного індексу (MI). Розчини діосквідонону викликають зниження MI попри те, що довжина корінців була досить високою. Це робить можливим використання цієї речовини як антимікробного засобу в еукаріотів.

УДК 541.123.7

І.Ю. Костів, Я.І. Артус

Одержання кристалогідрату магній хлориду з хлоридмагнієвих розчинів калійного виробництва

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Робота присвячена вивченню процесу очищення магнійхлоридного розчину калійного виробництва від домішок хлоридів калію і натрію охолодженням освітленого розчину після відділення каїніту, а сульфатів – випарюванням з одержанням суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей (кізериту, лангбейніту) у концентрованому розчині магній хлориду, охолодження якої призводить до кристалізації магній хлориду. За рахунок відмінностей розміру, будови та енергії кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду вони утворюють різні кристалічні фази і розділяються гідродинамічним методом. Суспензію дрібнодисперсних сульфатних мінералів повертають на кристалізацію каїніту, а згущений осад кристалогідрату магній хлориду фільтрують на центрифугі з одержанням готового продукту.

Ключові слова: магнійхлоридний розчин, випарювання, кристалізація, кізерит, каїніт, лангбейніт, калій хлорид, магній хлорид, натрій хлорид, гідросепарація.

I.Yu. Kostiv, Ya.I. Artus

Getting Hydrated Magnesium Chloride from Magnesiumchloride Solutions of Potassium Production

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The process of cleaning magnesiumchloride solution potash production from impurities of potassium chloride and sodium- cooled lighted solution after separation kainite have been studied and for the sulfates the evaporation to getting a suspension of finely dispersed sulfate salts (kiezerite, langbeinite) in a concentrated solution of magnesium chloride, cooling, which leads to the crystallization of magnesium chloride. At the expence of differences in size, structure and energy of crystals of sulphate minerals and hydrated magnesium chloride different crystalline phases and separated by hydrodynamic method have been formed. The suspension of finely dispersed sulfate minerals have been returned on crystallization kainite and thickened sediment hydrated magnesium chloride has been filtered on a centrifuge to produce a finished product.

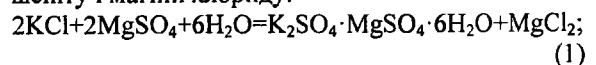
Key words: magnesiumchloride solution, evaporation, crystallization, kizerite, kainite, langbeinite, potassium chloride, magnesium chloride, sodium chloride, hydraulic separation.

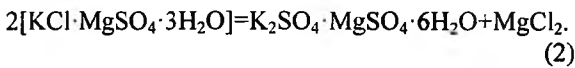
Стаття постуила до редакції 19.06.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

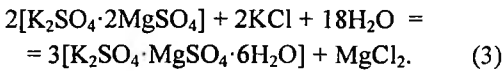
Виробництво сульфатних калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних порід, які містять хлоридні калійні (сильвін KCl) і калійно-магнієві [каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналіт

$(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O)$] мінерали, пов'язане з їх розчиненням у циркуляційних розчинах і кристалізацією шеніту ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Ці процеси супроводжуються реакціями конверсії з утворенням шеніту і магній хлориду:





Гідрація малорозчинного лангбейніту в присутності калій хлориду протікає з утворенням шеніту та магній хлориду за рівнянням реакції:



Утворений у результаті реакції магній хлорид зменшує швидкість розчинення і розчинність мінералів. Тому, частину його у вигляді надлишкового шенітового розчину виводять із сульфатного циклу і з метою зменшення втрат цінних компонентів направляють на багатостадійне випарювання [1] з поверненням регенованих солей у технологічний процес.

I. Теоретична частина

1. На першій стадії випарюванням надлишкового шенітового розчину до концентрації у рідкій фазі Mg^{2+} 4,5 % виділяють натрій хлорид, на другій – до концентрації Mg^{2+} 6,3 – 6,8 % і SO_4^{2-} 1,8-3,5 – суміш натрій хлориду, калій хлориду, каїніту та інших сульфатних солей, яку відстоюють, фільтрують і під назвою «штучний каїніт» повертають у сульфатний цикл на стадію розчинення полімінеральної калійної руди або кристалізації шеніту. За подібною багатостадійною схемою з проміжним виділенням хлоридних і сульфатних солей переробляють розчини вилуговування кізерито-карналітових руд, хлоридно-сульфатних розсолів соляних озер. Після донасичення магній хлоридом оборотних солей і випарювання з виділенням натрій хлориду, їх піддають охолодженню до температури 268 – 279 К з виділенням епсоміту ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), наступному випарюванню і охолодженню для кристалізації осаду карналіту і натрій хлориду, після фільтрування якого одержують магнійхлоридний розчин із концентрацією 27,6-34,3% MgCl_2 , 1,4-1,6% SO_4^{2-} , 0,6-2,6% (NaCl+KCl) [2]. Виділення сульфатних солей здійснюють також після випарювання розчину за температури до 408 К до концентрації 34 % MgCl_2 у вигляді кізериту [3] або після перемішування із затравкою – лангбейніту [4], які відділяють на центрифугі і використовують для виробництва калій сульфату. Одержаний магнійхлоридний (каїнітовий) розчин із концентрацією SO_4^{2-} 2,2-3,5 % і більше у невеликій кількості знаходить застосування у хімічній промисловості, будівництві, гірничо-рудній галузі тощо.

2. За наявності магнієвого чи виробництва магnezіальних продуктів його знесульфачують розчином кальцій хлориду, відстоюють і фільтрують осад гіпсу, знесульфачений розчин продовжують випарювати і охолоджують для повнішого виділення «штучного карналіту» – суміші гіпсу, хлориду натрію, хлориду калію і карналіту – з метою одержання розчину із концентрацією 34 % MgCl_2 ,

до 0,48 % (NaCl+KCl) і біля 0,03 % SO_4^{2-} [5], карналіту для електролітичного виробництва магнію або кристалічного бішофіту [6]. Очищення магнійхлоридного розчину від солей калію і натрію здійснюють шляхом випарювання, а від сульфатів – знесульфачування розчином кальцій хлориду [5, 7-9] або твердим CaO [10].

3. Під час знесульфачування відбувається розбавлення магнійхлоридного розчину водою реагента, втрачаються калій і сульфати розчину. Виведення сульфат-йонів під час знесульфачування розчину спричиняє кристалізацію вільного калій хлориду на стадії виділення штучного каїніту. Кристали калій хлориду за розмірами і формою подібні до кристалів натрій хлориду, тому штучний каїніт важко очищується від домішок натрій хлориду, через що на стадії кристалізації шеніту відбувається додаткове забруднення сульфатного добрива хлоридами. «Штучний карналіт» через наявність кальцій хлориду у міжкристалльному розчині і дрібнодисперсного гіпсу не вдається використати ні на стадії випарювання і кристалізації каїніту, ні на стадії розчинення руди, тому він є відходом виробництва і разом із відходами гіпсу зумовлює втрати до 15 % калію і до 20 % SO_4^{2-} від їх кількості у насиченому розчині після стадії розчинення руди. Відсутність виробництва з утилізації хлоридмагнієвого розчину є основною перешкодою для створення потужного виробництва безхлоридних калійних і калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральної калійної сировини Прикарпаття.

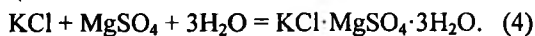
4. Магнійхлоридний розчин підприємства з перероблення полімінеральних калійних солей як товарний продукт має обмежене застосування через низьку концентрацію (25-27 %) MgCl_2 . Тому, його доцільно очищувати від домішок йонів K^+ , Na^+ і SO_4^{2-} і переробляти на кристалогідрат із концентрацією не менше 97 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не більше 1,1 % SO_4^{2-} і до 0,8 % суми йонів $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ [11].

Очищення магнійхлоридного розчину здійснюють безреагентним методом шляхом їх термічного очищення випарюванням до концентрації 38-41 % MgCl_2 за температури кипіння з наступним відстоюванням кристалів кізериту $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галіту NaCl, карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і охолодженням рідкої фази до 293 – 323 К [12-17]. Відомо, що з підвищенням температури хлориди висолюють сульфати, а з пониженням – сульфати висолюють хлориди [18]. З наближенням до температури кипіння і з ростом концентрації хлоридів поле кристалізації лангбейніту збільшується [19]. Тому, для очищення від натрій хлориду і карналіту магнійхлоридний розчин випарюють до концентрації, яка відповідає насиченню MgCl_2 за температури 298 – 323 К, охолоджують випарений розчин, фільтрують кристали хлоридів і повторно випарюють фільтрат за температури 383 – 408 К до концентрації 36-42 % MgCl_2 , відділяють кристали хлоридів, охолоджують очищений розчин до 323-355 К, фільтрують і промивають осад. Одержують кри-

стали бішофіту із вмістом 45,2-45,4 % $MgCl_2$; 0,4-0,5 % $KCl + NaCl$; менше 0,005 % $MgSO_4$ [20]. Спосіб є складним у апаратурному оформленні, енергоємний, потребує двох стадій випарювання, охолодження і фільтрування. Відділення дрібнодисперсного осаду кізериту від гарячого в'язкого розчину є дуже повільним процесом.

Очищення від хлоридів здійснюють шляхом розчинення $MgCl_2$ із проміжного осаду, рідку фазу випарюють під вакуумом за температури 385 К для виділення осаду карналіту і натрій хлориду, який повертають у технологічний процес, а потім за температури 393 К – для кристалізації кізериту. Дрібнодисперсну суспензію оброблюють розчином поліелектроліту для седиментації дрібнодисперсної фази кізериту, осад фільтрують, а рідку фазу охолоджують, відділяють суміш карналіту і натрій хлориду, яку повертають у технологічний процес, одержують магнійхлоридний розчин із концентрацією 36,6 % $MgCl_2$, 0,58 % ($NaCl + KCl$), 1,66 % $MgSO_4$ [21]. Одержаний розчин магній хлориду випарюють під вакуумом, охолоджують і фільтрують. Одержують кристали бішофіту складу, мас. %: 46,2 $MgCl_2$, 0,69 % ($NaCl + KCl$), 0,01 SO_4^{2-} і фільтрат складу (мас. %): 33,83 % $MgCl_2$, 0,52 % ($NaCl+KCl$), 1,35 % $MgSO_4$, який повертають у технологічний процес [22]. Отже, кристалізацію шестиводного магній хлориду у відомих способах здійснюють із освітленого магнійхлоридного розчину після відділення з нього крупнозернистих хлоридних солей натрію і калію і дрібнодисперсних солей – кізериту чи лангбейніту.

Повернення сульфатних солей у технологічний процес кристалізації штучного каїніту призводить до зв'язування калій хлориду в каїніт за реакцією:



Каїніт як дрібнодисперсна тверда фаза легко відділяється від натрій хлориду методом гідросепарації, тому на стадії конверсії і кристалізації шеніту не відбувається забруднення сульфатного добрива хлоридами штучного каїніту.

II. Експериментальна частина

1. Випарювання магнійхлоридних розчинів на стадії кристалізації каїніту супроводжується зростанням у рідкій фазі концентрації $MgCl_2$ до 25-27 % і зниженням сульфат-йонів до 1,8-3,5 %. Концентрація йонів SO_4^{2-} у випареному розчині зменшується із збільшенням температури випарювання в межах 323 – 383 К [23]. Після досягнення у рідкій фазі концентрації $MgCl_2$ 30 % концентрація сульфат-йонів починає повільно зростати [24]. Отже, випарювання розчинів на стадії кристалізації каїніту доцільно здійснювати із поверненням концентрованих розчинів для підтримання в апаратах концентрації твердої фази в суспензії на рівні 30-35 % до концентрації 1,8 % SO_4^{2-} , відстоювати із гарячої суспензії осад штучного каїніту,

який повертається в процес виробництва сульфату калію або калімагнезії, а освітлений розчин охолоджувати для кристалізації калій хлориду, натрій хлориду і карналіту, відділяти їх і повертати на стадію випарювання і кристалізації штучного каїніту. Охолоджений магнійхлоридний розчин із концентрацією $MgCl_2$ до 30 % використовується для одержання кристалічного бішофіту. Для цього його випарюють до концентрації $MgCl_2$ 38-39 % з одержанням суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей (кізериту, лангбейніту) в концентрованому розчині магній хлориду. Охолодження її призводить до кристалізації шестиводного кристалогідрату магній хлориду. За рахунок відмінності розміру, будови і енергії кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду [25-28] вони кристалізуються окремо один від одного і розділяються гідродинамічним методом. Суспензію дрібнодисперсних сульфатних мінералів у концентрованому розчині магній хлориду повертають на випарювання і кристалізацію каїніту, а згущений осад кристалогідрату магній хлориду промивають освітленим магнійхлоридним розчином і фільтрують на центрифугі з одержанням готового продукту, який відповідає вимогам стандарту [11].

2. Для досліджень брали 1800 cm^3 магнійхлоридного розчину переробки полімінеральних калійних руд складу (мас. %): K^+ 0,72; Mg^{2+} 7,07; Ca^{2+} 0,16; Na^+ 0,64; Cl^- 21,42; SO_4^{2-} 1,54; H_2O 68,45. В ізотермічних умовах під розрідженням за постійного перемішування і температури $355 \pm 0,5$ К випарювали 475 cm^3 води. Отримали суспензію із крупнокристалічних хлоридних солей, які відстоювали від суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей у концентрованому розчині складу (мас. %): рідка фаза – K^+ 0,16; Mg^{2+} 8,98; Na^+ 0,08; Ca^{2+} 0,07; Cl^- 24,54; SO_4^{2-} 2,13; H_2O 64,04; тверда фаза – K^+ 10,35; Mg^{2+} 8,57; Ca^{2+} 0,14; Na^+ 4,73; Cl^- 41,59; SO_4^{2-} 0,46; H_2O 34,16. Дрібнодисперсну суспензію декантували і охолоджували до температури 293 К за постійного перемішування. Під час цього процесу кристалізувався осад шестиводного магній хлориду. Після охолодження суспензію відстоювали, візуально спостерігали за утворенням двох шарів осаду: верхнього – дрібнозернистих сульфатних солей і нижнього – з більшими розмірами кристалів – шестиводного магній хлориду. Розчин із дрібнозернистими кристалами декантували, а нижній шар осаду фільтрували під розрідженням. Одержали вологий осад складу (мас. %): K^+ 0,45; Mg^{2+} 10,96; Ca^{2+} 0,10; Na^+ 0,26; Cl^- 32,66; SO_4^{2-} 0,56; H_2O 55,01.

III. Результати та обговорення

У результаті випарювання хлоридмагнієвого розчину переробки полімінеральних калійних руд до концентрації в рідкій фазі 36 % $MgCl_2$ у тверду фазу кристалізуються крупнокристалічні хлориди

калію і натрію, а також карналіт і дрібнодисперсна фаза сульфатних солей. Крупнокристалічна фаза хлоридних солей легко відділяється відстоюванням і декантуванням. Дрібнодисперсна фаза сульфатних солей під час охолодження не є центрами кристалізації шестиводного магній хлориду через відмінність будови та енергії кристалів. Тому, після охолодження і кристалізації шестиводного магній хлориду, відстоювання суспензії і її декантування дрібнодисперсна сульфатна фаза відділяється разом із концентрованим магнійхлоридним розчином, а осад після додаткового промивання освітленим розчином магній хлориду і фільтрування містить не менше 97 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і відповідає вимогам стандарту на технічний бішофіт.

Висновки

1. Випарювання надлишкових магнійхлоридних розчинів калійного виробництва і кристаліза-

ція шестиводного магній хлориду в суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей з наступним відділенням методом гідросепарації дрібнодисперсних сульфатних солей від кристалогідрату магній хлориду дає змогу одержати кристалічний бішофіт як товарний продукт, повністю повернути сульфати на виробництво сульфату калію і калімагnezії і забезпечити комплексну переробку полімінеральних калійних руд за відсутності виробництв з утилізації магнійхлоридних відходів.

2. Повернення сульфатних солей на стадію кристалізації каїніту призводить до зв'язування калій хлориду в каїніт, який легко відділяється від натрій хлориду методом гідросепарації, в результаті чого сульфатні добрива менше забруднюють-ся домішками хлоридів.

3. Спосіб може знайти застосування також під час переробки розчинів природнього бішофіту, а також нагромаджених розчинів калійних рудників Прикарпаття.

Література

1. В.А. Грабовенко, Производство бесхлорных калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1980).
2. Pat. DDR. N 211776. Cl. C01 D 306, C01 F 5/40. Verfahren zur Verarbeitung kompliziert zusammengesetzter Mineralsalzlösungen. H. Scherzberg, G. Döring, W. Ulrich, H. Georgi, u.a. Veröffentlicht 25.07.84.
3. Pat. BRD. N 3028386. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, wäßrigen Magnesiumchloridlösungen. W. Krieger. Veröffentlicht 25.02.82.
4. Pat. BRD. N 2513947. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Aufbereitung von NaCl-gesättigten, KCl, $MgCl_2$ -, $MgSO_4$ - enthaltender Lösungtn zur Gewinnung einer an $MgCl_2$ hochkonzentrierten Lösung. G. Buden, D. Kunze, W. Otto, I. Steingart. Veröffentlicht 25.02.82.
5. Pat. BRD. N 2613288. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen. D. Kunze. Veröffentlicht 03.11.77.
6. Пат. України № 84298. Кл. C01 F5/00. І.Ю. Костів, О.Я. Іванюк. Опубл. 27.08.2007, бюл. № 13.
7. А.Д. Пельш, Справочник по растворимости солевих систем. Т. 2, книга первая, вторая (Химия, Ленинград, 1975).
8. И.Д. Соколов, Переработка природных солей и рассолов. Справочник (Химия, Ленинград, 1985).
9. В.И. Щеголев, О.А. Лебедев, Электролитическое получение магния (Руда и металлы, Москва, 2002).
10. Pat. BRD. N 2613289. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen. D. Kunze, S. Kirchner. Veröffentlicht 06.10.77.
11. ГОСТ 7759-73. Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия (Издательство стандартов, Москва, 1986).
12. В.И. Ермошенко, Технология бишофита с термической очисткой хлормagneиных рассолов. Автореф. дис. канд. техн. наук. (Технол. ин-т, Ленинград, 1983).
13. Pat. USA No 3642455. Kl. C01F 5/00. Process for recovering low sulfate bischofite. B.J. Hahn, R.M.-E. Reise, W.R. Raschke. Patented 15.02.1972.
14. Pat. USA No 3679376. Kl. C01F 5/30, C01 F5/40. Process for removing sulfate from magnesium chloride brines contaminated therewith. H.G. Flint, U. E.G. Neltzel. Patented 25.07.1972.
15. Pat. DDR. N 244739. Cl. C01D 3/06; C01F 5/40. Verfahren zur thermischen entsulfatisierung von Carnallitsole./ Schübl H, Schwalm V, Georgie H. u a. Veröffentlicht 15.04.87.
16. Pat. DDR. N 244740. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung reiner konzentrierter Magnesiumchloridsole / H. Scherzberg, G. Döring, W. Ulrich, I. Fitz. Veröffentlicht 15.04.87.
17. Pat. DDR. N 244741. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Entsulfatisierung bei der Herstellung konzentrierter $MgCl_2$ -Lösungen/ H. Schübl, V. Schwalm, H. Georgi u.a. Veröffentlicht 15.04.87.
18. Л. Солиев, Я.Г. Горощенко, М.А. Горникова, Н.М. Патриляк, Ж. прикл. Химии, 63 (7), 1579 (1990).
19. Ю.М. Тимошенко, Физико-химическое исследование водносолевых систем морского типа при температурах кипения их насыщенных растворов. Автореф. дис канд. хим. наук (Казань, 1971).
20. А.С. СССР № 963954, Кл. C01F 5/30. Способ выделения бишофита из хлормagneиных растворов / В.И. Ермошенко, Е.Е. Фроловский, А.Б. Здановский – Опубл. 07.10.82. Бюл. № 37.

21. Pat. BRR. N 3345347. Cl. C01 F 530. Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten $MgCl_2$ -Produktlösung. A. Stenger, W. Watzke, H. Ring. Veröffentlicht 20.02.86.
22. Pat. DDR. N 71900. Cl. C01 F 540. Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen Bischofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). V. Hahn, W. Raschke, R. Reise. Veröffentlicht 05.04.70.
23. И.Ю. Костив, Журнал прикладной химии, 63 (1), 3 (1990).
24. І.Ю. Костів, Хімічна промисловість України, 2, 50 (1995).
25. В.Н. Кондратьев, Л. В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону (Наука, Москва, 1974).
26. Є.К. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко, Мінералогія осадових утворень Прикарпаття (Вид-во Львів. ун-ту, Львів, 1962).
27. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др., Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Атомиздат, Москва, 1965).
28. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко, Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ (Химия, Москва, 1987).

Костів Іван Юрійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.
Артус Ярослава Ігорівна – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

І.Ю. Костів, Я.І. Артус

Фізико-хімічні основи добування бішофіту ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) з природних та техногенних магнійхлоридних розчинів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Робота присвячена вивченню властивостей сульфатних та хлоридних кристалічних фаз, які утворюються на кінцевій стадії перероблення концентрованого магнійхлоридного розчину калійного виробництва: дрібнодисперсних сульфатних солей (кизериту, епсоміту, лангбейніту) і хлоридної фази – карналіту, натрій хлориду, магній хлориду. За рахунок теоретично встановленої відмінності розміру, будови і ентальпії утворення кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду вони утворюють різні кристалічні фази, не поєднані між собою, що дає змогу їх розділення гідродинамічним методом.

Ключові слова: магнійхлоридний розчин, випарювання, кристалізація, кизерит, каїніт, карналіт, лангбейніт, калій хлорид, бішофіт, натрій хлорид, гідросепарація.

I. Yu. Kostiv, Ya. I. Artus

Physico-Chemical Basis of Getting Bishofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) from Natural and Technogenic Magnesiumchloride Solution

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

This paper studies the properties of sulfate and chloride crystalline phases which has been formed at the final stage of processing concentrated magnesiumchloride solution of potassium production: of finely dispersed sulfate salts (kizerite, epsomite, langbeinite) and chloride phases – carnallite, sodium chloride, magnesium chloride. At the expense of differences in theory established the size, structure and enthalpy of formation of sulfate minerals crystals and hydrated magnesium chloride they are formed different crystalline phases are not linked to each other, allowing their hydraulic separation method.

Key words: magnesiumchloride solution, evaporation, crystallization, kizerite, kainite, carnallite, langbeinite, potassium chloride, bishofite, sodium chloride, hydraulic separation.

Стаття постуила до редакції 19.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Перероблення полімінеральних калійних руд супроводжується процесами розчинення хлоридних, сульфатних та хлоридно-сульфатних калійно-магнієвих мінералів у зворотних розчинах із отриманням насиченого за солями калію розчину. Охолодження його з метою виділення шеніту ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) супроводжується утворенням магній хлориду [1]. З метою запобігання його концентрування в шенітовому розчині частину його виводять із процесу на стадію регенерації солей, де виділяють натрій хлорид як супутній продукт, «штучний» каїніт – суміш натрій хлориду, калій хлориду, каїніту та інших сульфатних домішок, який повертають на стадію одержання

шеніту. Після відділення «штучного» каїніту залишається концентрований магнійхлоридний розчин із концентрацією $MgCl_2$ 25-27 мас. % і SO_4^{2-} до 3,5 % [2]. На 1 т полімінеральної калійної руди утворюється близько 0,25 т цього розчину, який має обмежене застосування. Відсутність економічно вигідної сфери збуту відхідного магнійхлоридного розчину є основною перешкодою для створення виробництв безхлоридних калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних руд.

Раніше відхідні магнійхлоридні розчини використовували для добування карналіту ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) – сировини для електролітичного виробництва магнію [3]. Для цього магнійхлоридний розчин знесульфачують привізним розчином каль-

цій хлориду. В результаті реакції утворювався осад гіпсу, який фільтрували і викидали у відвал, а розчин продовжували випарювати для виділення суміші натрій хлориду, карналіту, гіпсу та інших домішок. Суспензію відстоювали, згущений осад фільтрували і через високий вміст у ньому гіпсу і кальцій хлориду в міжкристалній рідкій фазі його також викидали у відвал.

Отже, для зменшення втрат цінних компонентів і спрощення технології необхідно перероблення магнійхлоридних розчинів здійснювати без застосування кальцій хлориду для знесульфачування.

I. Теоретична частина

Для виділення солей із магнійхлоридного розчину без застосування кальцій хлориду для осадження сульфат-йонів освітлений магнійхлоридний розчин, після стадії випарювання і відстоювання каїнітової суспензії, продовжують випарювати до концентрації в рідкій фазі 33-34 мас. % $MgCl_2$ і охолоджують до 293-298 К для кристалізації натрій хлориду і карналіту. Суспензію відстоюють, згущений осад додають у суспензію «штучного» каїніту, а освітлений магнійхлоридний розчин із концентрацією до 4,0 % йонів SO_4^{2-} продовжують випарювати за підвищеної температури до концентрації в рідкій фазі 36-39 мас. % $MgCl_2$ [4]. У результаті випарювання у тверду фазу кристалізується дрібнодисперсна фаза сульфатних солей: лангбейніту ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$); кізериту ($MgSO_4 \cdot H_2O$) та ін. У відомих способах [5] її відділяють від гарячих в'язких висококонцентрованих розчинів шляхом фільтрування, відстоювання з наступним охолодженням освітленого розчину для кристалізації бішофіту. Процес відділення дрібнодисперсних сульфатних солей від в'язкого гарячого розчину дуже повільний і триває до 8 год.

Практика кристалізації солей у виробництві калійно-магнієвих добрив показує, що, наприклад, домішки натрій хлориду не утворюють ізоморфних кристалів із шенітом, домішки дрібнодисперсних сульфатних солей на стадії випарювання і кристалізації натрій хлориду кристалізуються в різних кристалічних фазах, які чітко розрізняються візуально, розшаровуються і легко розділяються. На стадії кристалізації «штучного» каїніту виділяється суміш крупнокристалічного натрій хлориду і дрібнодисперсного каїніту, які також не утворюють ізоморфних фаз чи зрощених кристалів. Цю суміш у виробничому процесі розділяли гідродинамічним методом, відділений натрій хлорид повертали на стадію кристалізації натрій хлориду, а очищений дрібнодисперсний каїніт подавали у виробництво калійно-магнієвих добрив. Різні кристалічні фази утворювали солі також на стадії кристалізації карналіту.

Кристалізацію сульфатних і хлоридних солей у різних кристалічних модифікаціях з можливістю наступного їх розділення методом гідросепарації

можна очікувати також на стадії кристалізації бішофіту. Із концентрованих хлоридно-сульфатних розчинів під час випарювання і охолодження можуть кристалізуватись різні мінерали, які відрізняються між собою сингонією і розмірами кристалів, густиною, термодинамічними параметрами і енергією утворення кристалічної фази. Відмінність будови та енергії кристалів хлоридних і сульфатних мінералів спричиняє їх кристалізацію в різних кристалічних фазах, що робить можливим наступне розділення бішофіту і сульфатних домішок гідродинамічним методом. Осад бішофіту промивають освітленим концентрованим розчином $MgCl_2$ для забезпечення вимог стандарту на технічний бішофіт і фільтрують на центрифугі.

Кристалічні фази, які виділяються із концентрованих магнійхлоридних розчинів, наближаються за будовою і властивостями до фаз, які утворюються в природних умовах.

Основні фізико-хімічні та термодинамічні показники властивостей мінералів, що кристалізуються з концентрованих магнійхлоридних розчинів, наведені в табл. 1.

Кристали галіту мають виключно кубічну сингонію. Сильвін знаходиться завжди в парагенезі з галітом, ангідритом, лангбейнітом, карналітом, утворюючи з ними кристалічнозернисті суміші. Є випадки зростання кристалів сильвіну з кристалами галіту, є включення кристалів сильвіну в галіті, є також включення кристалів галіту в сильвіні [9].

Кізерит утворює агрегати дрібних прозорих форм. Деякі з них – двійники, при цьому зустрічаються двійники прості і полісинтетичні. Деколи в агрегаті зерен кізериту відмічаються окремі призматичні кристали. Кізерит у вигляді правильних вrostків знаходиться у галіті, лангбейніті, шеніті. Крім того, в парагенезі з кізеритом відмічаються полігаліт, ангідрит, льовеїт, карналіт [9].

Лангбейніт найчастіше утворює зерна неправильної форми, рідше – тетраедричні кристали. Окремі кристали і зерна мають зональну будову. Однорідний на вигляд кристал виявляється побудованим з декількох зон, рівнобіжним граням росту – граням тетраедра [9].

Каїніт утворює зернисті кристали, в яких окремі зерна мають видовжену форму. Зерна видовжені рівнобіжно шаруватості сторін. Каїніт виділяється також у вигляді волокнистих утворень, які виповнюють тріщинки у вмшуючих породах. Кристали каїніту, які виступають у центральній частині лінзи, мають пластинчастий габітус. Каїніт часто знаходиться в галіті у вигляді включень правильної форми кристалів, що вказує на одночасне утворення цих двох мінералів. Відмічаються тісні парагенетичні співвідношення каїніту з галітом, сильвіном, лангбейнітом, полігалітом, з якими каїніт утворює кристалічно-зернисті маси.

Карналіт утворює агрегати зерен, що тісно зростаються між собою. Форма зерен неправильна,

Фізико-хімічні та термодинамічні властивості мінералів

Речовина	Формула	Густина, кг/дм ³	Сингонія кристалу	ΔН кристалізації, кДж/моль	Термодинамічні параметри		
					ΔН, кДж/моль	ΔS, кДж/моль·К	ΔG, кДж/моль
Натрій хлорид	NaCl	1,9329-1,9699	Кубічна	+3,89	-411 [6]	+72 [6]	-384 [6]
Калій хлорид	KCl	1,92-1,99	Кубічна	+18,33	-437 [6]	+82 [6]	-409 [6]
Лангбейніт	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	2,825	Тетраедрична	-20,89	-4127,35 [7]	-	-
Кізерит	MgSO ₄ ·H ₂ O	2,57	Моноклінна	-185,5	-1440,1	-	-
Епсоміт	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,677	Ромбічна	+199,6	-3388 [6]	+370 [6]	-2870 [6]
Гексагідрат	MgSO ₄ ·6H ₂ O	1,75	Тригональна	+157,4	-2824 [6]	+348,34 [8]	-2400 [6]
Карналіт	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	1,618-1,647	Ромбічна	+724,8	-2945 [8]	-	-
Бішофіт	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1,592	Моноклінна	+605,4	-2500 [6]	+366 [6]	-2115 [6]

відмічаються паралельні двійники, рідше такі, що перетинаються. Розмір зерен становить від 0,1 до 1,5 мм.

У природній сировині калійні та некалійні мінерали перебувають у різних кристалічних фазах, що дає змогу після подрібнення отримувати калійні добрива флотажним [10] або електростатичним методом [10] із сильвінітової руди, кізерит і сильвін – із кізеритових і карналітових хартзальців [10].

Теоретично розраховували енергію утворення кристалів солей та мінералів, які можуть кристалізуватись із концентрованих магнійхлоридних розчинів. Її можна визначити як різницю ентальпії утворення кристалічної речовини і ентальпії утворення йонів. Вона дорівнює теплоті розчинення цієї речовини. Величина з протилежним знаком «-ΔН_p» і буде енергією утворення кристалічної фази:

$$\Delta H_k = \Delta H(K^+) + \Delta H(A^-) + \Delta H_p, \quad (1)$$

де ΔН_k – ентальпія утворення йонного кристалу;
ΔН_p – теплота розчинення;
ΔН(K⁺), ΔН(A⁻) – ентальпія утворення катйону та аніону з простих речовин у стандартних умовах:

$$\Delta H_{kLa} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Mg^{2+} + 2SO_4^{2-} + \Delta H_{pLa}; \quad (2)$$

$$-4127,35 = 2 \cdot (-251,21) - 907,3 + 2 \cdot (-461,96) + 2 \cdot (-907,3) + \Delta H_{pLa}; \quad (3)$$

$$\Delta H_{pLa} = +20,89 \text{ кДж/моль}; \quad (4)$$

$$\Delta H_{kKi} = Mg^{2+} + SO_4^{2-} + OH^- + \Delta H_{pKi}; \quad (5)$$

$$-1440,1 = -461,96 - 907,3 - 259,94 + \Delta H_{pKi}; \quad (6)$$

$$\Delta H_{pKi} = +185,5 \text{ кДж/моль}; \quad (7)$$

$$\Delta H_{kBi} = Mg^{2+} + 2Cl^- + 6OH^- + \Delta H_{pBi}; \quad (8)$$

$$-2503,19 = -461,96 - 2 \cdot 167,456 - 6 \cdot 259,94 + \Delta H_{pBi}; \quad (9)$$

$$\Delta H_{pBi} = -605,45 \text{ кДж/моль}; \quad (10)$$

$$\Delta H_{kGa} = Na^+ + Cl^- + \Delta H_{pGa}; \quad (11)$$

$$-411 = -239,655 - 167,456 + \Delta H_{pGa}; \quad (12)$$

$$\Delta H_{pGa} = -3,89 \text{ кДж/моль}; \quad (13)$$

$$\Delta H_{kSi} = K^+ + Cl^- + \Delta H_{pSi}; \quad (14)$$

$$-437 = -251,21 - 167,456 + \Delta H_{pSi}; \quad (15)$$

$$\Delta H_{pSi} = -18,33 \text{ кДж/моль}; \quad (16)$$

Енергія утворення кристалічної фази дорівнює енергії у формі теплоти розчинення з протилежним знаком.

II. Результати та обговорення

Попередні дослідження процесу випарювання концентрованого хлоридно-сульфатного розчину перероблення полімінеральних калійних руд і наступного охолодження випареної суспензії показують, що згущений осад відстоюної суспензії утворює два різні шари. Крупнокристалічна фаза – хлориди калію і натрію (а також карналіт) утворюють нижній шар, а дрібнодисперсна фаза сульфатних солей – кізерит, лангбейніт, гексагідрат, епсоміт – верхній. Крупнокристалічна фаза хлоридних солей легко відділяється відстоюванням і декантуванням.

З літературних даних і результатів теоретичних розрахунків видно, що сульфатні солі і бішофіт відрізняються за фізичними властивостями, будовою кристалів і енергіями утворення кристалічної фази. Так, кізерит і лангбейніт кристалізуються у вигляді дрібнодисперсних кристалів відповідно моноклінної та тетраедричної сингонії, які повільно осідають у в'язкому концентрованому розчині. Бішофіт виділяється у вигляді більших за розмірами кристалів моноклінної сингонії. Крім того, ентальпія утворення кристалічної фази лангбейніту ($-20,89$ кДж/моль) і кізериту ($-185,5$ кДж/моль) значно відрізняється від ентальпії утворення кристалів бішофіту ($+605,4$ кДж/моль). У процесі охолодження і кристалізації бішофіту можлива гідратація кізериту з утворенням гексагідриту і епсоміту, які мають відповідно тригональну і ромбічну сингонії, що відмінні від кристалів бішофіту, і мають інші значення ентальпії утворення кристалів. Це підтверджує утворення твердих фаз різної природи і дає підставу очікувати утворення різних кристалічних фаз, не поєднаних між собою. Хлоридні і сульфатні мінерали мають різні розміри і густину, тому під час відстоювання вони розшаровуються. Дрібнодисперсна фаза сульфатних солей під час охолодження не є центром кристалізації шестиводного магній хлориду через відмінність будови та енергії кристалів.

Тому, після охолодження і кристалізації шестиводного магній хлориду, відстоювання суспензії і її декантування, дрібнодисперсна сульфатна фаза відділяється разом із концентрованим магнійхлоридним розчином, а осад бішофіту додатковим промиванням освітленим розчином магній хлориду і фільтруванням очищують від залишків дрібнодисперсної сульфатної фази.

Висновки

1. Випарювання надлишкових хлоридно-сульфатних розчинів калійного виробництва і кристалізація із випареної суспензії шестиводного магній хлориду (бішофіту) в присутності дрібнодисперсних сульфатних солей призводить до утворення кристалів різної природи, які відрізняються фізичними властивостями, будовою і енергіями утворення кристалів, що дає підставу очікувати їх кристалізацію у розшарованих кристалічних фазах, не з'єднаних між собою.

2. Дрібнодисперсна сульфатна фаза перебуває тривалий час у завішеному стані в концентрованому магнійхлоридному розчині, а шестиводний кристалогідрат із більшими розмірами кристалів утворює нижній шар згущеного осаду, що дає змогу їх розділення методами декантування чи гідросепарації.

Література

1. В.А. Грабовенко, Производство бесхлорных калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1980).
2. І.Ю. Костів, Хімічна промисловість України, 2, 50 (1995).
3. В.И. Щеголев, О.А. Лебедев, Электролитическое получение магния (Руда и металлы, Москва, 2002).
4. В.И. Ермошенко, Технология бишофита с термической очисткой хлормагниевого рассола. Автореф. дис. канд. техн. наук. (Ленинград, 1983).
5. А.С. СССР № 963954, Кл.СО1F 5/30. Способ выделения бишофита из хлормагниевого раствора / В.И. Ермошенко, Е.Е. Фроловский, А.Б. Здановский – Опубл. 07.10.82. Бюл. - № 37.
6. В.Н. Кондратьев, Л. В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и ионизация к электрону (Наука, Москва, 1974).
7. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др., Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Атомиздат, Москва, 1965).
8. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко, Справочник по неорганической химии (Химия, Москва, 1987).
9. Є.К. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко, Мінералогія осадових утворень Прикарпаття (Вид-во Львів. ун-ту, Львів, 1962).
10. О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов, Технология калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1978).

Костів Іван Юрійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.
Артус Ярослава Ігорівна – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, Р.О. Дзумедзей

Механізми дефектоутворення в кристалах системи Pb-Tl-Te

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі аналізу результатів експериментальних досліджень та розрахунку на основі кристаллоквазіхімічних формул легованих кристалів плумбум телуриду талієм уточнено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів. Запропоновано механізми утворення твердих розчинів PbTe-TlTe та PbTe-Tl₂Te₃. Визначено залежності холлівської концентрації носіїв заряду та концентрації точкових дефектів від вмісту легуючих сполук, величини початкового відхилення від стехіометричного складу плумбум телуриду та зарядового стану талію. Встановлено умови реалізації термодинамічних p-n- або p-n-переходів.

Ключові слова: точкові дефекти, легування, твердий розчин, кристалоквазіхімія, плумбум телурид, талій.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, R.O. Dzumedzei

Mechanisms of Defect Formation in Crystals of Pb-Tl-Te System

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of experimental results and calculations based on crystalquasichemical formulae of thallium doped lead telluride crystals type and charge state of the dominant point defects have been specified. The mechanisms of formation of PbTe-TlTe and PbTe-Tl₂Te₃ solid solutions have been offered. Dependences of Hall concentration of current carriers and concentration of point defects on the content of alloying compounds, the value of the initial deviation from the stoichiometric composition of lead telluride and charge state of thallium have been defined. The conditions of thermodynamic n-p- and p-n-conversions have been found.

Key words: point defects, doping, solid solution, crystal-quasichemistry, lead telluride, thallium.

Стаття поступила до редакції 10.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Плумбум телурид привертає до себе увагу в першу чергу через широке його використання в інфрачервоній техніці та термоелектричних пристроях [1]. Експлуатаційні характеристики приладових структур у значній мірі визначаються дефектною підсистемою використовуваних кристалів, яка у свою чергу пов'язана із ділянкою гомогенності сполук, хімічним складом твердих розчинів на їх основі та технологічними факторами їх синтезу та наступних обробок матеріалу.

Легування елементами III групи Періодичної системи (Ga, In, Tl) обумовлює перерозподіл влас-

них точкових дефектів і змінює електронну підсистему кристалу [2], відкриває нові можливості модифікації його електронних властивостей, що зв'язані з утворенням глибоких рівнів як у зоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню кристалів у системі Pb-Tl-Te, питання, що пов'язані з типом і зарядовим станом домінуючих точкових дефектів, залишаються відкритими та потребують подальшої розробки теоретичних підходів до пояснення із єдиних позицій експериментальних результатів.

I. Фізико-хімічні властивості

Встановлено, що система PbTe-Tl – неквазібінарний переріз тернарної системи Pb-Tl-Te [3]. Межа розчинності Tl у PbTe, згідно даних [4], не виявлена. Згідно даних робіт [5, 6], вона сягає до 2 ат. % Tl. Більше того, талій розширює ділянку гомогенності PbTe як з боку п्लомбуму, так і із боку телуру [4].

Система PbTe-TlTe – неквазібінарна. Ділянка твердого розчину PbTe-TlTe на основі п्लомбум телуриду незначна і складає ~1,2 мол. % TlTe за 470 K [3].

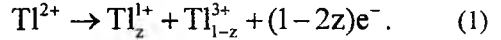
Система PbTe-Tl₂Te₃ – неквазібінарний переріз тернарної системи Pb-Tl-Te [3]. Ділянка однофазності для PbTe-Tl₂Te₃ складає приблизно 0,5 мол. % Tl₂Te₃ [7].

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

2.1. Леговані кристали PbTe:Tl.

2.1.1. Поведінка легуючої домішки. Зважаючи на те, що зовнішня оболонка талію має конфігурацію s^2p^1 , у хімічних сполуках у зв'язок може вступати один (конфігурація s^2p^1 , валентність +1), два (конфігурація s^1p^2 , валентність +2) або три (конфігурація s^0p^3 , валентність +3) електрони з p -стану. Таким чином, домішка Tl в PbTe може знаходитися в трьох зарядових станах Tl^{1+} , Tl^{2+} , Tl^{3+} . При цьому стан Tl^{2+} буде нейтральним у відношенні до катйонної підґратки PbTe, а два інші – зарядженими (Tl^{1+} – однозарядний акцептор Tl_{Pb}^{1-} ; Tl^{3+} – однозарядний донор Tl_{Pb}^{1+}). Стан Tl^{2+} є енергетично не вигідним, тому що енергія Хаббарда для електронів на домішці негативна. Це і зрозуміло, тому що в s -оболонці залишається один не-

спарений парамагнітний електрон. Спонтанному диспропорціюванню зарядового стану домішки відповідає реакція типу:



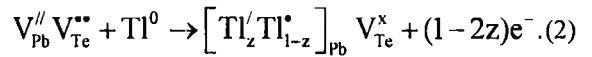
$$\text{Тут } z = \frac{[Tl^{1+}]}{[Tl^{3+}] + [Tl^{1+}]} - \text{величина диспро-}$$

порціювання зарядового стану домішки ($0 \leq z \leq 1$), e^- – електрони.

Враховуючи співвідношення між атомними (йонними, ковалентними) радіусами основної матриці і легуючими елементами [8], домішка талію у легованих кристалах PbTe:Tl може: заміщувати п्लомбум (заповнювати вакансії у катйонній підґратці для p -PbTe чи добудовувати підґратку п्लомбуму у n -PbTe) (механізм I); вкорінюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру, які є незайнятими (механізм II); утворювати, крім цього, ще нову фазу Tl₂Te₃ (механізм III).

2.1.2. Кристалоквазіхімічне моделювання. В основі кристалоквазіхімічного підходу лежить поняття антиструктури [9], яка для п्लомбум телуриду має вигляд $V_{Pb}'' V_{Te}^{**}$, де V_{Pb}'' і V_{Te}^{**} – двозарядні вакансії п्लомбуму і телуру відповідно; „''” і „**” – негативний і позитивний заряди відповідно. Кристалоквазіхімічна формула легованого кристалу записується як суперпозиція легуючого кластера, утвореного на основі антиструктури основної матриці, і формули базової сполуки.

Механізм I. За умови диспропорціювання зарядового стану домішки (1) отримуємо легуючий кластер:



Тоді для n -PbTe:Tl, із врахуванням результатів роботи [10], отримуємо кристалоквазіхімічну формулу:

$$\begin{aligned} & (1-x) \left\{ [Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}'' V_{\alpha\sigma\delta}']_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**}]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + \\ & + x \left\{ [Tl_z' Tl_{1-z}^*]_{Pb} V_{Te}^x + (1-2z)e^- \right\} \rightarrow \\ \rightarrow & [Pb_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x Tl_{zx}' Tl_{(1-z)x}^* V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}']_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} V_x^x]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \\ & + ((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)e^-, \end{aligned} \quad (3)$$

де x – атомна частка домішки Tl;
 α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Pb;
 σ – вміст міжвузлового п्लомбуму;
 δ – коефіцієнт диспропорціювання вакансій у катйонній підґратці;
 Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми п्लомбуму та телуру у вузлах кристалічної ґратки;

V_{Pb}' – негативна однозарядна катйонна вакансія;
 Pb_i^{**} – двозарядний міжвузловий п्लомбум;
 Tl_{Pb}' , Tl_{Pb}^* – однозарядні негативно і позитивно атоми талію у катйонних вузлах кристалічної ґратки PbTe.

Аналогічно для p -PbTe:Tl кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд:

$$\begin{aligned} & [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Tl_{zx}' Tl_{(1-z)x}^* V_{\beta(1-\delta)(1-x)}'' V_{\beta\delta(1-x)}']_{Pb} [Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{**} V_x^x]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \\ & + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + x(1-2z)e^-, \end{aligned} \quad (4)$$

де β – відхилення від стехіометрії на боці телуру;

Te_i^x – телур у міжвузлі;

h^+ – дірки.

Запропоновані механізми легування, а також кристалоквазіхімічні формули (3)-(4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв

$$n + |q_{V_{\text{Pb}}''}| |V_{\text{Pb}}''| + |q_{V_{\text{Pb}}'}| |V_{\text{Pb}}'| + |q_{\text{TI}_{\text{Pb}}'}| |[\text{TI}_{\text{Pb}}']| = |q_{V_{\text{Te}}''}| |V_{\text{Te}}''| + |q_{\text{Pb}_i^{**}}| |[\text{Pb}_i^{**}]| + |q_{\text{TI}_{\text{Pb}}^*}| |[\text{TI}_{\text{Pb}}^*]|, \quad (5)$$

де: $n = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x)$;

$$|V_{\text{Pb}}''| = A\alpha\sigma(1-\delta)(1-x);$$

$$|V_{\text{Pb}}'| = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$|[\text{TI}_{\text{Pb}}']| = Azx;$$

$$|V_{\text{Te}}''| = A\alpha(1-x);$$

$$|[\text{Pb}_i^{**}]| = A\alpha\sigma(1-x);$$

$$|[\text{TI}_{\text{Pb}}^*]| = A(1-z)x;$$

$$|q_{V_{\text{Pb}}''}| = |q_{\text{TI}_{\text{Pb}}'}| = |q_{\text{TI}_{\text{Pb}}^*}| = 1;$$

$$|q_{V_{\text{Pb}}'}| = |q_{V_{\text{Te}}''}| = |q_{\text{Pb}_i^{**}}| = 2;$$

$$A = \frac{2Z}{a^3};$$

струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α , β) і складу твердого розчину (x). Так, зокрема для $n\text{-PbTe:TI}$, згідно кристалоквазіхімічної формули (3), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

Z – число структурних одиниць в елементарній чарунці;

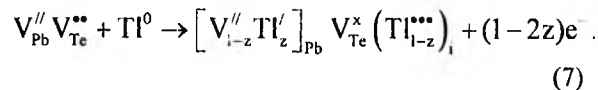
a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + (1-2z)x). \quad (6)$$

Аналогічний аналіз проведено для кристалів $p\text{-PbTe:TI}$.

Механізм II. Для випадку заміщення TI^{1+} катйонних вакансій TI_{Pb}' і вкорінення TI^{3+} у тетраедричні порожнини TI_i^{***} легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для $n\text{-PbTe:TI}$ буде виглядати так:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \text{TI}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{**} \right)_i \left(\text{TI}_{(1-z)x}^{***} \right)_i + ((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z))e^- \quad (8)$$

Аналогічно для $p\text{-PbTe:Ga}$:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' \text{TI}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(\text{TI}_{(1-z)x}^{***} \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)h^+ + (1-2z)xe^- \quad (9)$$

Механізм III. За умови виділення фази TI_2Te_3 кристалоквазіхімічна формула для $n\text{-PbTe:TI}$ прийме вигляд:

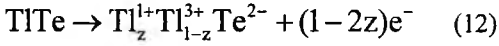
$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+x(1-z)}'' V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}' \text{TI}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)-\frac{3}{2}(1-z)x}^x V_{\alpha(1-x)}'' V_x^x \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{**} \right)_i \left(\text{TI}_{(1-z)x}^x \text{Te}_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x \right)_i + ((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x(1-2z))e^- + 3x(1-z)h^+ \quad (10)$$

Аналогічно для $p\text{-PbTe:TI}$:

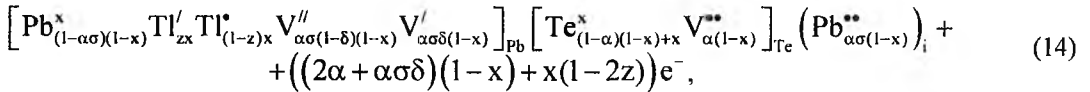
$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+(1-z)x}'' V_{\beta\delta(1-x)}' \text{TI}_{zx}' \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)-\frac{3}{2}x(1-z)}^x V_{\beta\gamma(1-x)}'' V_x^x \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \left(\text{TI}_{(1-z)x}^x \text{Te}_{\frac{3}{2}(1-z)x}^x \right)_i + (\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3(1-z)x)h^+ + (1-2z)xe^- \quad (11)$$

2.2. Тверді розчини PbTe-TlTe.

Основними механізмами утворення твердих розчинів PbTe-TlTe за умови диспропорціювання зарядового стану Tl у сполуці TlTe згідно:

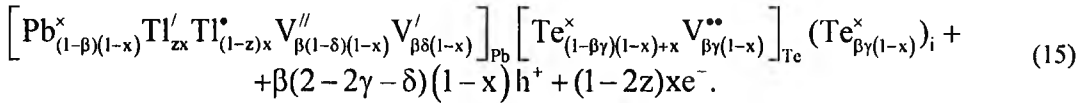


можуть бути заповнення вакансій у катйонній підгратці для p-PbTe чи добудовування підгратки плюмбуму у n-PbTe ($\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{3+}$) (механізм I) і заміщення Tl^{1+} катйонних вакансій ($\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$) із одночасним вкоріненням Tl^{3+} у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки PbTe (Tl_i^{3+}) (механізм II). Зауважимо, що

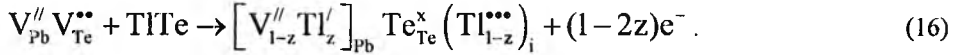


де x – мольна частка TlTe.

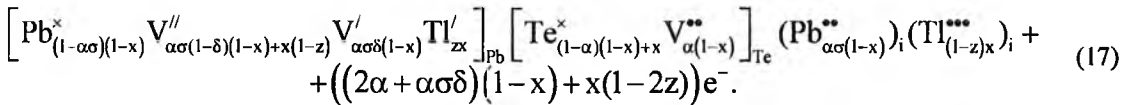
Аналогічно для p-PbTe-TlTe:



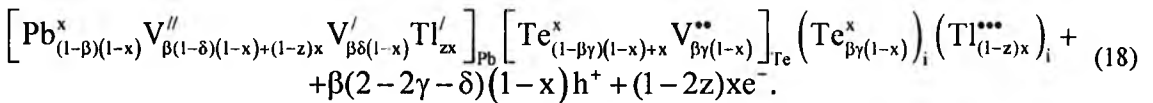
Механізм II. При заміщенні Tl^{1+} катйонних вакансій Tl_{Pb}' і вкорінення Tl^{3+} у тетраедричні порожнини $\text{Tl}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для n-PbTe-TlTe:



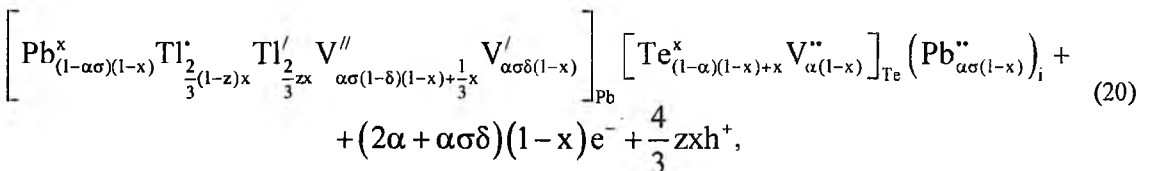
Аналогічно для p-PbTe-TlTe:



2.3. Тверді розчини PbTe-Tl₂Te₃.

Розглянемо можливі механізми утворення твердих розчинів PbTe-Tl₂Te₃: заміщення йонами талію позицій плюмбуму з утворенням катйонних вакансій (механізм I) та заміщення Tl позицій Pb з утворенням міжвузлового телуру (механізм II).

Механізм I. При збереженні стехіометрії за халькогеном з розрахунку на 1 атом телуру формула для легуючого компоненту прийме вигляд:

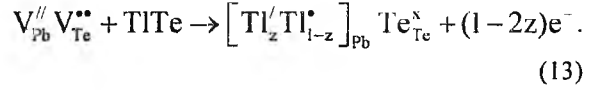


де x – мольна частка Tl₂Te₃.

Аналогічним чином у випадку p-PbTe-Tl₂Te₃:

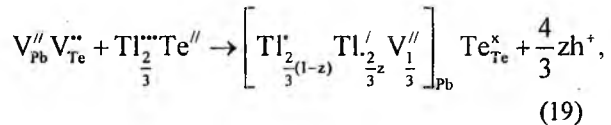
атоми телуру добудовують анійонну підгратку базової сполуки. Розглянемо більш детально кристалоквазіхімічні формули для цих механізмів утворення твердих розчинів.

Механізм I. За умови диспропорціювання зарядового стану домішки в сполуці TlTe за схемою (12) кристалоквазіхімічний кластер легуючої сполуки буде таким:



Тоді для n-PbTe-TlTe отримаємо кристалоквазіхімічну формулу:

$\text{Tl}_{\frac{2}{3}}^{3+} \text{Te}^{2-}$. Легуючий кластер в такому випадку з урахуванням (1) запишеться як:



а кристалоквазіхімічна формула n-PbTe-Tl₂Te₃:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Pb}_{\frac{2}{3}(1-z)x}^{\prime} \text{Pb}_{\frac{2}{3}zx}^{\prime} V_{\beta(1-\delta)(1-x)+\frac{1}{3}x}^{\prime\prime} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i + \left(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + \frac{4}{3}zx \right) h^+ \quad (21)$$

Механізм II. При збереженні стехіометрії за металом з розрахунку на 1 атом металу формула легуючої сполуки прийме вигляд: $\text{Pb}^{3+}\text{Te}_{\frac{3}{2}}^{2-}$. Легуючий кластер з урахуванням (1) буде:

$$V_{\text{Pb}}^{\prime\prime} V_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \text{Pb}^{\prime\prime\prime} \text{Te}_{\frac{3}{2}}^{\prime\prime} \rightarrow \left[\text{Pb}_{1-z}^{\prime} \text{Pb}_z^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}}^x \right)_i + e^- + 2zh^+ \quad (22)$$

Тоді кристалоквазіхімічна формула $n\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ набуде вигляду:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\alpha\sigma)(1-x)}^x \text{Pb}_{(1-z)x}^{\prime} \text{Pb}_{zx}^{\prime} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Pb}_{\alpha\sigma(1-x)}^{\prime\prime} \right)_i \left(\text{Te}_{\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \left((2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + x \right) e^- + 2zxh^+, \quad (23)$$

а $p\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$:

$$\left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{Pb}_{(1-z)x}^{\prime} \text{Pb}_{zx}^{\prime} V_{\beta(1-\delta)(1-x)}^{\prime\prime} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{(1-\beta\gamma)(1-x)+x}^x V_{\beta\gamma(1-x)}^{\prime\prime} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)+\frac{1}{2}x}^x \right)_i + \left(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 2zx \right) h^+ + xe^- \quad (24)$$

III. Результати та обговорення

3.1. Леговані кристали PbTe:Tl .

Зміна типу провідності в кристалах PbTe:Tl істотно залежить від величини диспропорціювання зарядового стану (z) домішки (рис. 1). Так, для легованих кристалів $p\text{-PbTe:Tl}$ при перевазі однократно йонізованих атомів домішки Tl^{1+} ($z > 0,5$) характерно тільки збільшення концентрації основних носіїв – дірок (рис. 1, а – крива 3). Перевага ж домішки в зарядовому стані Tl^{3+} ($z < 0,5$) веде до початкового зменшення концентрації дірок, реалізації термодинамічного p - n -переходу і подальшого росту концентрації електронів (рис. 1, а – криві 1, 2). Для легованих кристалів $n\text{-PbTe:Tl}$ має місце протилежна залежність. При $z > 0,5$ реалізується термодинамічний n - p -перехід (рис. 1, б – крива 3), а при переважанні концентрації домішки в стані Tl^{3+} – тільки збільшення концентрації основних носіїв заряду (рис. 1, б – криві 1, 2).

Таку залежність холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту домішки і величини диспропорціювання її зарядового стану добре ілюструє просторова діаграма n_H - x - z (рис. 2).

Особливості, що спостерігаються у зміні холлівської концентрації носіїв заряду (рис. 1, 2), пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 3). Так, зокрема, якщо для кристалів $p\text{-PbTe:Tl}$, крім домішкових дефектів ($\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$) (рис. 3, а – криві 1, 2), істотну роль відіграють двозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 3, а – крива 5), то для $n\text{-PbTe:Tl}$ – двократно йонізовані донорні центри – вакансії телуру V_{Te}^{2+} (рис. 3, б – крива 3).

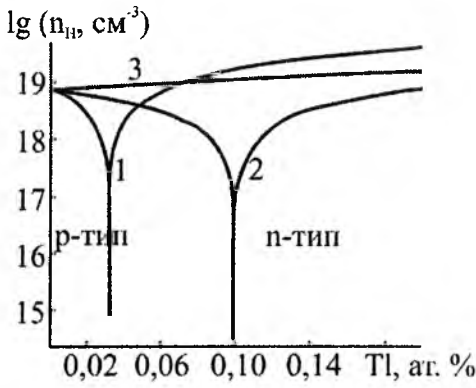
Значимо, що, якщо для $p\text{-PbTe:Tl}$ концентрації двозарядних вакансій телуру V_{Te}^{2+} й однозарядних вакансій плюмбуму V_{Pb}^{1-} незначні (рис. 3, а – криві 3, 6), то для $n\text{-PbTe:Tl}$ істотного впливу на холлівську концентрацію не мають такі точкові дефекти: Pb_i^{2+} , V_{Pb}^{2-} і V_{Pb}^{1-} (рис. 3, б – криві 4, 5, 6).

Розглянуті механізми легування задовільно пояснюють експериментальні результати щодо зміни холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту легуючої домішки (рис. 4).

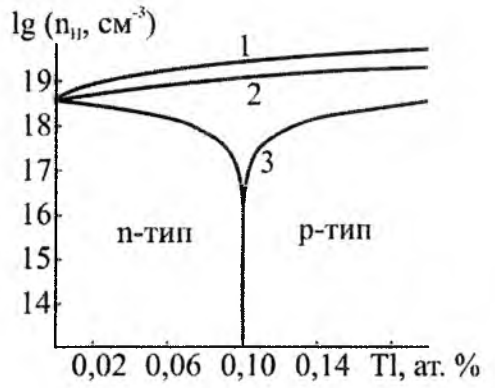
Зіставляючи дані експериментів (рис. 4, б) і теоретичних розрахунків (рис. 1, б) щодо значень концентрації легуючої домішки, за якої реалізується зміна типу провідності, визначено величину диспропорціювання зарядового стану домішки, що за максимального відхилення від стехіометрії на боці плюмбуму становить $z \approx 0,56$, а відповідні концентрації йонів домішки: $N_{\text{Tl}^{1+}} \approx 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Tl}^{3+}} \approx 1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що говорить про значну перевагу однозарядних йонів у даному випадку.

Йонний радіус Tl^{1+} (0,136 нм), який домінує у легованих кристалах PbTe:Tl , більший за йонний радіус Pb^{2+} (0,126 нм), тому побудова катйонної підґратки в $n\text{-PbTe:Tl}$ чи заміщення вакансій плюмбуму в $p\text{-PbTe:Tl}$ повинна призводити до деякого збільшення параметра ґратки, що і підтверджується експериментом (рис. 4, а) [6].

Насичення концентрації носіїв і стабілізація рівня Фермі в легованих кристалах PbTe:Tl (рис. 4, б) можна пояснити диспропорціонуванням зарядового стану домішки в наступній моделі. Домішка спочатку починає розчинятися в основному у вигляді Tl^{1+} , що призводить до зростання концентрації дірок і термодинамічного p - n -переходу в

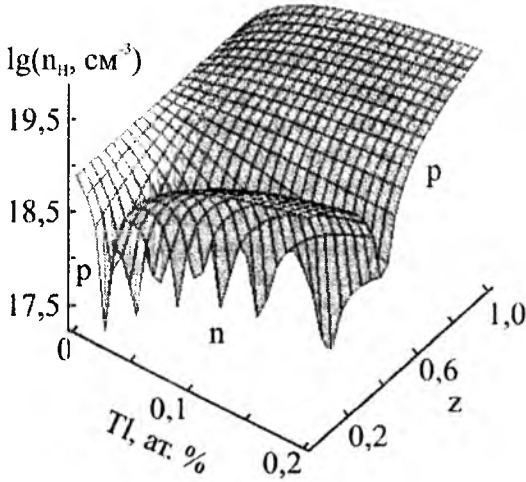


а)

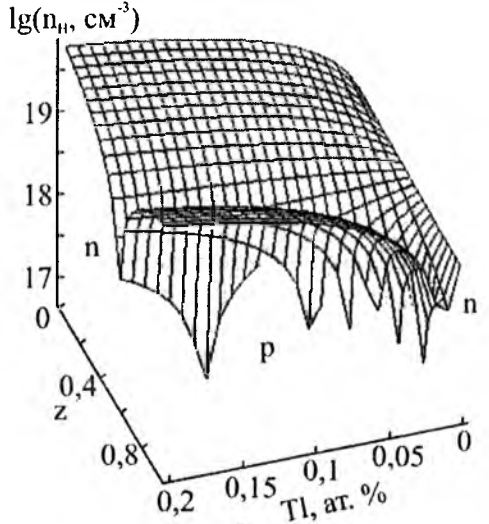


б)

Рис. 1. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Tl для різних значень величини диспропорціювання її зарядового стану z : 0,10 (1); 0,37 (2); 0,56 (3). Механізм I. Механізм II.

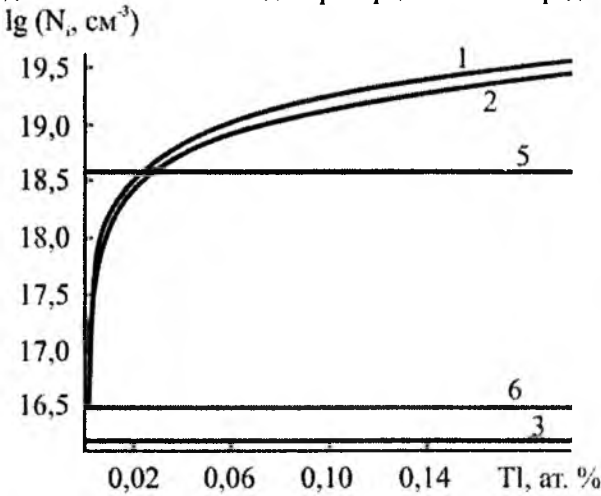


а)

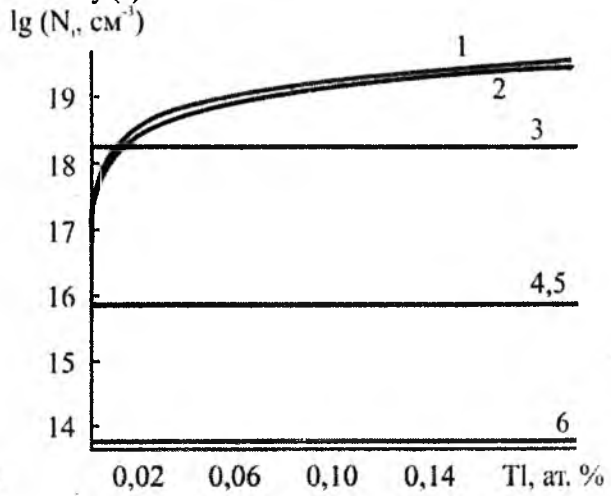


б)

Рис. 2. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) і n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту домішки Tl і величини диспропорціювання її зарядового стану (z). Механізм I. Механізм II.



а)



б)

Рис. 3. Залежності концентрації точкових дефектів (N_i) для кристалів p-PbTe:Tl (а) (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) та n-PbTe:Tl (б) (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) від вмісту легуючої домішки Tl за величини диспропорціювання її зарядового стану $z = 0,56$. Механізм I. N_i : 1 - $[Tl_{Pb}^{1-}]$, 2 - $[Tl_{Pb}^{1+}]$, 3 - $[V_{Te}^{2+}]$, 4 - $[Pb_i^{2+}]$, 5 - $[V_{Pb}^{2-}]$, 6 - $[V_{Pb}^{1-}]$.

матеріалі n-PbTe:TI (рис. 4, б) чи до зростання концентрації основних носіїв в p-PbTe:TI. Під час подальшого легування за рахунок утворення Tl^{3+} стабілізується рівень Фермі відносно дії інших донорів і акцепторів, що й визначає насичення в значеннях холлівської концентрації (рис. 4, б).

3.2. Тверді розчини PbTe-TlTe.

Характер впливу TlTe на зміну концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації твердого розчину PbTe-TlTe суттєво залежить від величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z). Так, зокрема, якщо за $z < 0,5$ ($[Tl^{3+}] > [Tl^{1+}]$) виявляється донорна дія (рис. 5), то за $z > 0,5$ ($[Tl^{3+}] < [Tl^{1+}]$) – акцепторна. Зауважимо, що це має місце як під час реалізації механізму I, так і механізму II. Таким чином, з урахуванням вище наведеного, проаналізуємо домінуючі точкові дефекти для різних механізмів утворення твердих розчинів PbTe-TlTe.

У випадку реалізації механізму I під час диспропорціонування зарядового стану домішки у співвідношенні $[Tl^{3+}] < [Tl^{1+}]$ ($z > 0,5$) у твердих розчинах n-PbTe-TlTe (рис. 5) за вмісту TlTe до ~0,1 мол.% домінують донорні центри, пов'язані із Tl_{Pb}^{1+} та V_{Te}^{2+} (рис. 5, б – криві 2, 4). За умови вмісту TlTe більше ~0,1 мол. % переважають акцепторні дефекти Tl_{Pb}^{1-} (рис. 5, б – крива 3). Таким чином, зміна співвідношень між точковими дефектами Tl_{Pb}^{1-} , Tl_{Pb}^{1+} , V_{Te}^{2+} обумовлює акцепторний вплив легуючої сполуки: зменшення концентрації електронів, зміну провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5, б – крива 1). Зауважимо, що концентрації точкових дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , Pb_i^{2+} є значно меншими від домінуючих і суттєво не впливають на зміну холлівської концентрації носіїв заряду (n_H) і тип провідності (рис. 5, б – криві 4, 6, 7). Що стосується особливостей твердих розчинів p-PbTe-TlTe, то слід відзначити наступне: домінуючими точковими дефектами донорного типу є Tl_{Pb}^{1+} (рис. 5, а – крива 2), які обумовлюють зростання концентрації електронів зі збільшенням вмісту TlTe (рис. 5, а – крива 1). Концентрації V_{Te}^{2+} , V_{Pb}^{1-} дають значно менший вклад у провідність (рис. 5, а – криві 5, 6).

Для механізму II утворення твердих розчинів має місце якісно аналогічна картина зміни концентрації точкових дефектів, як і у попередньому випадку (рис. 5). Відмінність стосується тільки заміни точкових дефектів Tl_{Pb}^{1+} на Tl_i^{3+} .

На рис. 6 зображено залежність коефіцієнта термо-е.р.с. та електропровідності від концентрації компонентів за кімнатної температури для системи PbTe-TlTe. Ці величини плавно змінюються під час зміни вмісту TlTe. Для твердих розчинів на основі пльомбум телуриду має місце зростання сталої ґратки (рис. 6 – крива 2) і збільшення вели-

чини мікротвердості (рис. 6 – крива 1). При цьому, якщо величина питомої електропровідності для матеріалу p-типу зростає (рис. 6 – крива 3), то коефіцієнт термо-е.р.с. зменшується (рис. 6 – крива 4). Отже, порівнюючи розрахунки (рис. 5) з експериментальними даними щодо акцепторної дії в PbTe-TlTe (рис. 6), можна зробити висновок про те, що реалізується $z > 0,5$. У випадку твердого розчину PbTe-TlTe має місце зростання параметра ґратки (рис. 6 – крива 2), що може свідчити як про реалізацію механізму I, так і механізму II.

3.3. Тверді розчини PbTe-Tl₂Te₃.

У твердих розчинах PbTe-Tl₂Te₃ на основі пльомбум телуриду має місце зростання параметра ґратки (рис. 7 – крива 2) і збільшення величини мікротвердості (рис. 7 – крива 1). При цьому величина питомої електропровідності для матеріалу p-типу і коефіцієнт термо-е.р.с. зменшуються (рис. 7 – криві 3, 4).

При реалізації механізму I (заміщення позицій пльомбуму і утворення катйонних вакансій) має місце зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності та зростання концентрації дірок з ростом частки Tl₂Te₃ для n-PbTe-Tl₂Te₃ (рис. 8, а). При цьому при збільшенні величини диспропорціонування зарядового стану Tl крива термодинамічного n-p-переходу зміщується на бік зменшення вмісту домішки. Для p-PbTe-Tl₂Te₃ відбувається зростання концентрації основних носіїв заряду (рис. 8, в).

При реалізації механізму II (заміщення позицій пльомбуму і утворення міжвузлового телуру) у n-PbTe-Tl₂Te₃ за $z < 0,5$ холлівська концентрація носіїв заряду помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 8, б – криві 1, 2). За $z > 0,5$ має місце термодинамічний n-p-перехід (рис. 8, б – крива 3). У випадку p-PbTe-Tl₂Te₃ за $z < 0,5$ відбувається зменшення концентрації основних носіїв заряду, зміна типу провідності і подальше зростання концентрації електронів з ростом частки Tl₂Te₃ (рис. 8, г – криві 1, 2). За $z > 0,5$ зростає концентрація основних носіїв заряду (рис. 8, г – крива 3). Залежність холлівської концентрації від вмісту домішки і величини диспропорціонування зарядового стану в твердих розчинах PbTe-Tl₂Te₃ показана на просторових діаграмах n_H -x-z (рис. 9).

Очевидно, що під час реалізації механізму II матиме місце збільшення параметра ґратки за рахунок вкорінення атомів телуру в тетраедричні порожнини пльомбум телуриду, що характерно для PbTe-Tl₂Te₃ (рис. 7 – крива 2). Тому, порівнюючи результати розрахунків (рис. 8) з експериментальними даними (рис. 7) щодо впливу Tl₂Te₃, можна зробити висновок про те, що має місце реалізація механізму II.

Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 10). Розглянемо це детальніше для домінуючого механізму II.

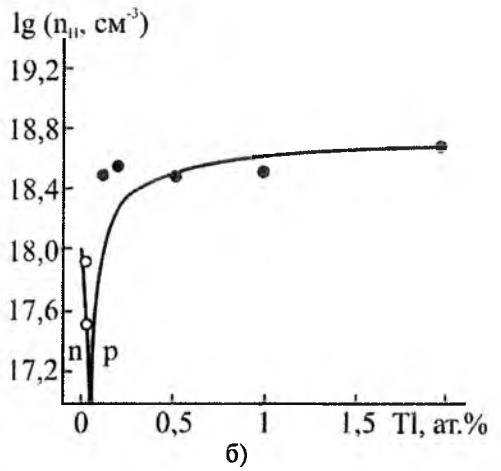
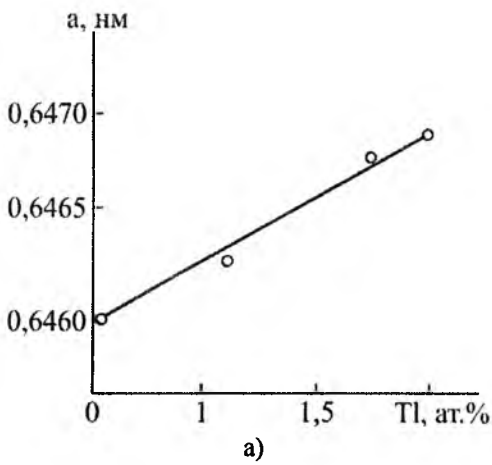


Рис. 4. Залежності параметра ґратки a (а) та концентрації носіїв заряду n_H (б) від вмісту легуючої домішки у $n\text{-PbTe:Tl}$ [6].

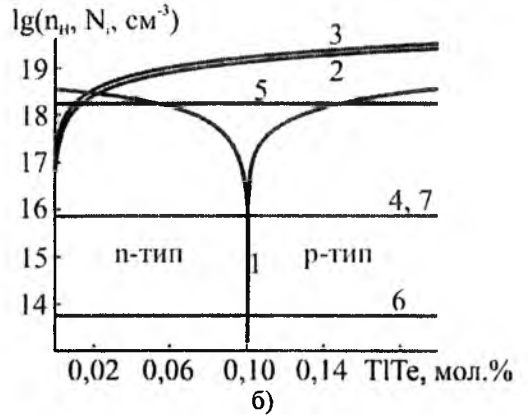
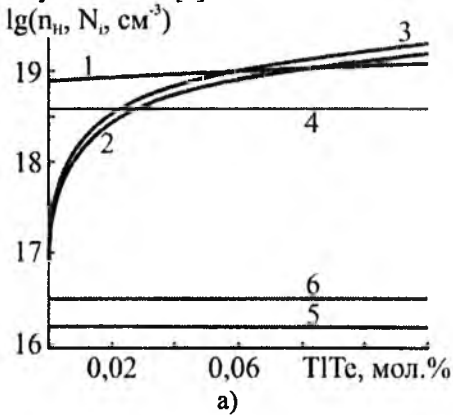


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв заряду (1 – n_H) та концентрації точкових дефектів N_i твердих розчинів $p\text{-PbTe-TlTe}$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (а) та $n\text{-PbTe-TlTe}$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (б) за $z = 0,56$ від складу. Механізм I. N_i : 2 – $[\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}]$, 3 – $[\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}]$, 4 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$, 5 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$, 6 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}]$, 7 – $[\text{Pb}_i^{2+}]$.

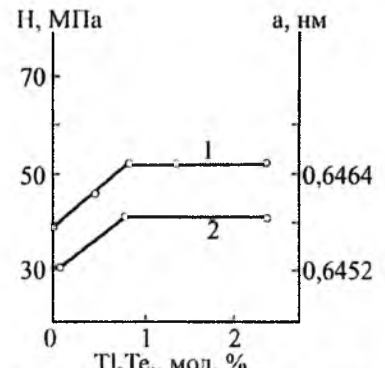
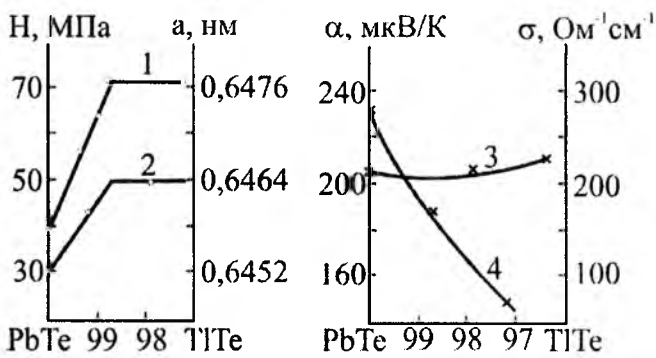
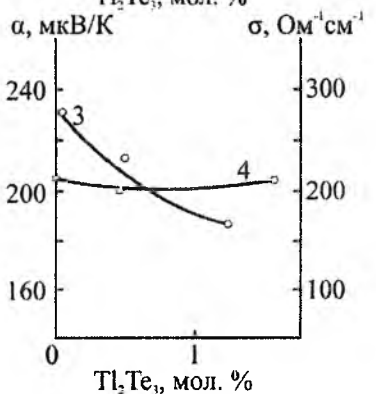


Рис. 6. Залежності мікротвердості (1 – H), параметра ґратки (2 – a), питомої електропровідності (3 – σ) і коефіцієнта термо-е.р.с. (4 – α) твердих розчинів PbTe-TlTe від складу.

Рис. 7. Залежності мікротвердості (1 – H), параметра ґратки (2 – a), питомої електропровідності (3 – σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (4 – α) твердих розчинів $\text{PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ від складу.



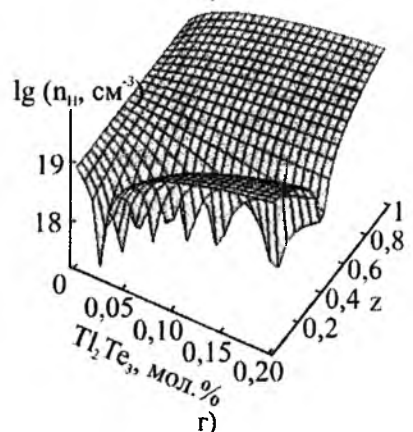
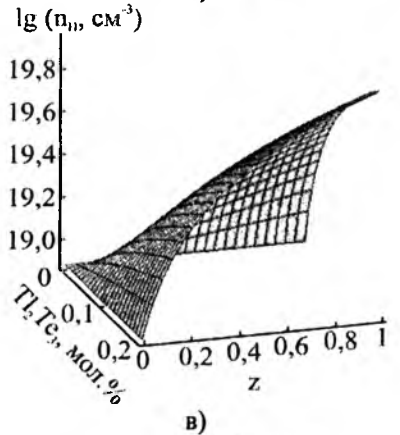
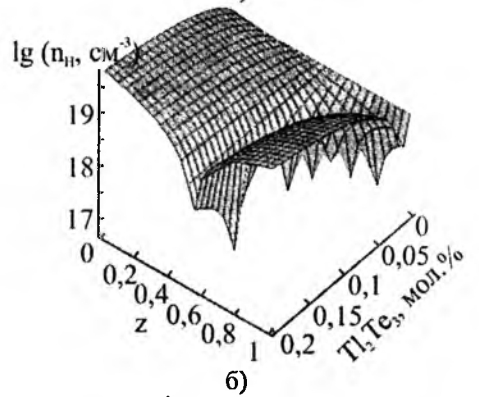
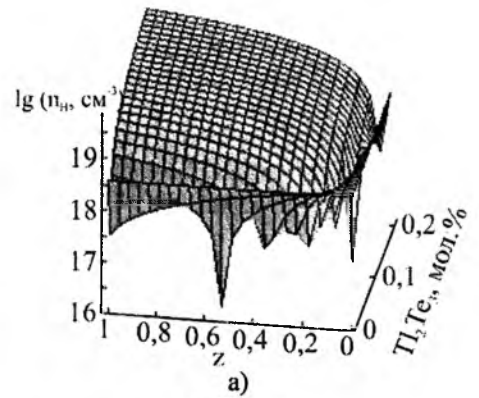
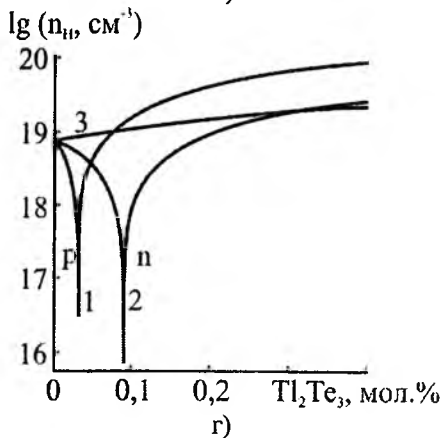
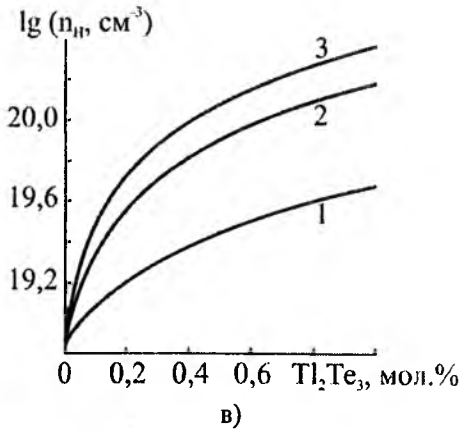
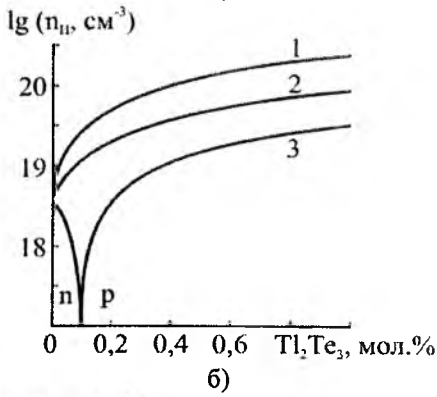
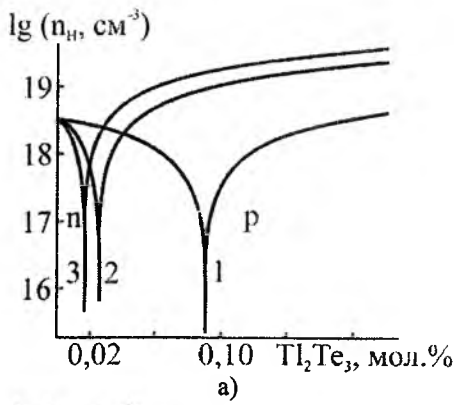
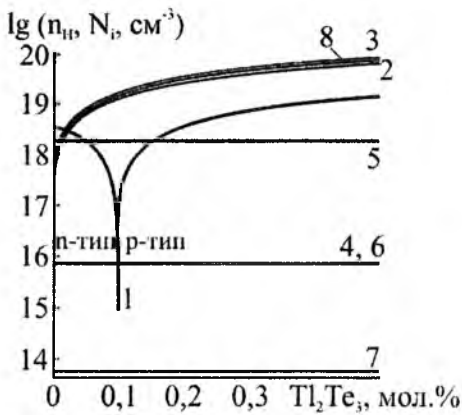
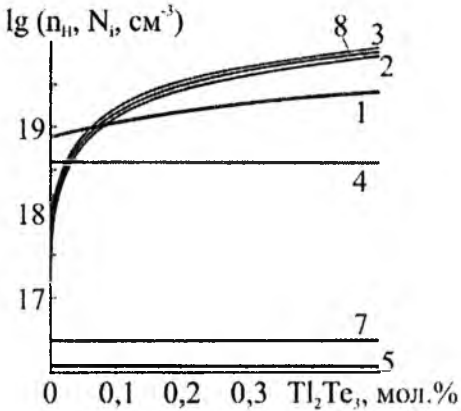


Рис. 8. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів $n\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та $p\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу під час реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г) для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану Tl: 0,1 (1); 0,36 (2); 0,56 (3).

Рис. 9. Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду для твердих розчинів $n\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а, б) та $p\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (в, г) від складу та величини диспропорціонування зарядового стану Tl (z) під час реалізації механізму I (а, в) та механізму II (б, г).



а)



б)

Рис. 10. Залежності холлівської концентрації носіїв заряду ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів N_i для кристалів $n\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\alpha = 0,006$, $\delta = 0,8$, $\sigma = 0,4$) (а) та $p\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (ат. %: $\beta = 0,013$, $\delta = 0,8$, $\gamma = 0,4$) (б) від вмісту легуючої сполуки Tl_2Te_3 . Механізм II. N_i : 2 – $[\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}]$; 3 – $[\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}]$; 4 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$; 5 – $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$; 6 – $[\text{Pb}_i^{2+}]$; 7 – $[\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}]$; 8 – $[\text{Te}^0]$.

У кристалах $n\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ найбільшу концентрацію мають домішкові дефекти $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$ (рис. 10, а – криві 2, 3) і міжвузловий телур Te^0 (рис. 10, а – крива 8), концентрація яких різко зростає, а також аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (рис. 10, а – крива 5), концентрація яких дещо зменшується зі збільшенням вмісту Tl_2Te_3 у твердому розчині. Концентрації $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, Pb_i^{2+} , $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ є незначними (рис. 10, а – криві 4, 6, 7). У випадку $p\text{-PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$ (рис. 10, б) найбільший вклад у провідність

вносять $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$. При цьому, якщо концентрації $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$ і Te^0 зростають зі збільшенням вмісту домішки (рис. 10, б – криві 2, 3, 8), то $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ дещо зменшується (рис. 10, б – крива 4). Точкові дефекти $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ і $\text{V}_{\text{Pb}}^{1-}$ суттєво не впливають на провідність, і їх концентрації практично не змінюються із зростанням вмісту Tl_2Te_3 (рис. 10, б – криві 5, 7).

Висновки

1. У рамках кристалохімічних підходів запропоновано механізми легування кристалів PbTe талієм: заміщення, вкорінення і виділення фази Tl_2Te_3 . Знайдено, що за умови $[\text{Tl}^{3+}] < [\text{Tl}^{1+}]$ домішка виступає в ролі акцептора. При цьому точкові дефекти $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ відповідають за термодинамічний n - p -перехід у кристалах $n\text{-PbTe:Tl}$. Визначено концентрації йонів легуючої сполуки, які відповідають зміні типу провідності у $n\text{-PbTe:Ga}$.

2. Отримано кристалохімічні формули твердих розчинів $n\text{-PbTe-TlTe}$ і $p\text{-PbTe-TlTe}$ за умови заповнення вакансій у катйонній підгратці (механізм I) і заміщення катйонних вакансій із одночасним вкоріненням у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки PbTe (механізм II).

3. Представлено аналіз можливих механізмів утворення твердих розчинів $\text{PbTe-Tl}_2\text{Te}_3$. Показано, що домінуючими є дефекти $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1+}$, $\text{Tl}_{\text{Pb}}^{1-}$, $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$, $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, а співвідношення між ними визначає донорну чи акцепторну дію легуючої сполуки. Показано, що на практиці реалізується механізм збереження стехіометрії за талієм (заміщення йонами талію позицій плюмбуму з міжвузлового телуру).

4. Отримано аналітичні вирази для концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду в кристалах системи Pb-Tl-Te та розраховано їх залежності від величини відхилення від стехіометричного складу основної матриці, вмісту легуючих сполук і величини диспропорціювання зарядового стану талію. Визначено умови реалізації термодинамічних n - p - та p - n -переходів у легованих кристалах та твердих розчинах тернарної системи Pb-Tl-Te .

Література

1. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
2. В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, И.А. Черник, Физика и техника полупроводников, 7 (4), 759 (1973).

3. Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив, Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе соединений халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb (Наука, Москва, 1991).
4. Л. Г. Берг, З. М. Латыпов, Неорганические материалы, 8 (9), 1573 (1972).
5. С.А. Немов, Ю.И. Равич, УФН, 168 (8), 817 (1998).
6. М. К. Жыгинская, М. К. Кайданов, С. А. Немов и др., Физика и техника полупроводников, 22 (11), 2043 (1988).
7. Л. Г. Берг, З. М. Латыпов, Неорганические материалы, 6 (10), 1889 (1970).
8. С.А. Семилетов, Кристаллография, 21 (4), 752 (1976).
9. С. С. Лисняк, Неорганические материалы, 29 (9), 1913 (1992).
10. В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 366 (2007).

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Туровська Лілія Вадимівна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Дзумедзей Роман Олексійович – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Р.І. Никируй

Використання методу газодинамічного потоку пари для осадження сполук PbS та ZnS

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку за лінійним градієнтом температур вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність числа Маха, коефіцієнта і результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари сульфідів кадмію, плюмбуму та цинку від температури випаровування матеріалу, градієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

Ключові слова: газодинамічний потік пари, PbS, ZnS, тонкі плівки.

R.I. Nykyruy

Gas-Dynamic Stream of Steam for PbS and ZnS Deposition

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Shows the expression for the thermodynamic parameters of the gas-dynamic stream of steam in linear temperature gradient along the cylindrical channel. Dependence of Mach number, coefficient and the resulting rate of condensation of steam flux density, degree of supersaturation, and the critical section of pair of the both lead and zinc sulfide, from the evaporation temperature of the material, and the temperature gradient along the chamber walls, and the dimension less coordinates to obtain the most perfect structure.

Key words: gas-dynamic stream of steam, PbS, ZnS, thin films.

Стаття постуила до редакції 02.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Підвищену увагу дослідників останнім часом привертають плівки PbS та ZnS завдяки широкому використанню їх у приладових структурах сучасної електроніки [1-5]. Найбільш цікавими є напівпровідникові наноструктури цих матеріалів, оскільки вони проявляють особливі властивості, що пов'язані із густиною станів та оптичними відгукками. Виникнення впорядкованих структур на поверхні та в епітаксійних плівках напівпровідників охоплює широке коло явищ у фізиці та хімії твердого тіла і в напівпровідниковій технології [6]. Створення нуль-вимірних (квантових точок) та одновимірних (ниткових нанокристалів) наноб'єктів є важливим як для фундаментальної фізико-хімії, так і для потенційних застосувань в електронних та оптоелектронних приладових структурах. PbS відомий своїми якісними характеристиками під час використання в оптоелектроніці, зокрема у фотоприймачах та детекторах інфрачервоного випромі-

нювання. Широкий спектр фізичних властивостей нанокристалічних плівок ZnS знайшов практичну реалізацію під час виготовлення акустоелектричних приладів (підсилювачів та детекторів ультразвуку, тензосенсорів), світлодіодів, адресних комутаторів в оптичних запам'ятовуючих пристроях, електролюмінісцентних екранів, електрооптичних елементів тощо [7]. Тому розробка методів синтезу й вивчення механізмів осадження нанокристалічних плівок PbS та ZnS мають науковий та прикладний характер.

Враховуючи значну кількість теоретичних робіт, важливими, із практичної точки зору, є методи отримання нанокристалічних матеріалів, які б забезпечили добре відтворення та високу ступінь керування властивостями у процесі вирощування нанокристалів.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку напівпровідникових сполук PbS та ZnS для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування нанокристалів.

I. Експериментальна частина

1. Для визначення оптимальних умов вирошування конденсатів у методі газодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препарування (геометричні розміри камери, температура випаровування, градієнт температури вздовж стінок камери) та знаходять профілі вздовж стінок камери. На основі їх аналізу можна визначити ділянку камери, у якій властивості конденсатів найбільш повно задовольняють представленим до них вимогам.

2. Нанокристали напівпровідників PbS і ZnS отримували шляхом осадження пари із газодинамічного потоку у камері циліндричної форми (діаметр $D = 0,05$ м, довжина $L = 0,08$ м, температура випаровування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_C/dx = -3 \cdot 10^3$ К·м⁻¹) (табл. 1).

Критичний переріз конденсації пари визначали із виразу [8]:

$$x_{кр} \gg [T_s(1-h) + (1,3RT_s^2/E_s)/(dT_C/dx)], \quad (1)$$

де E_s – енергія випаровування. Параметр η являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки та масивного матеріалу (табл. 1).

Таблиця 1

Основні характеристики та розрахункові дані параметрів газодинамічного потоку пари сполук ZnS і PbS

	ZnS	PbS
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини за 0 К, E_s [кДж·моль ⁻¹]	289,8	286,0
Молекулярна маса речовини, m [кг]	0,0975	0,239
Відношення енергій випаровування плівки до енергій випаровування масивного матеріалу, η	1,0	0,983
Температура пари в початковому перерізі, T_1 [К]	646	646
Тиск насиченої пари, p_n [Па]	13,2	1,33
Густина речовини, ρ [кг/м ³]	8240	7610
Густина насиченої пари, ρ_n [кг/м ³]	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$
Густина пари у початковому перерізі, ρ_1 [кг/м ³]	$5,53 \cdot 10^{-5}$	0,307
Тиск пари у початковому перерізі, p_1 [Па]	3,05	0,307
Швидкість пари, u_1 [м/с]	277,72	177,34
Витратна дія у початковому перерізі, G_1 [кг/с]	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$
Критичний переріз, $x_{кр}$ [м]	0,011	0,016

Залежності відносних значень профілів газодинамічних змінних розраховано від безрозмірної координати $\xi = (x-x_{кр})/(L-x_{кр})$, градієнта температури вздовж стінки камери dT/dx та температури випаровування матеріалу T_s . Нормування параметрів пари проведено до їх значення в початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями в критичному перерізі конденсації. В інтервалі $x_0 \leq x \leq x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі, не змінюються.

3. Всі газодинамічні змінні можна однозначно виразити через число Маха (M). Для цього у роботі знайдено залежність числа Маха як функції від безрозмірної координати ξ . Рівняння $M = M(\xi)$ має різний вигляд для двох ділянок: $0 \leq \xi \leq x_{кр}$ – із врахуванням ревіпаровування пари зі стінок камери (підкладки) та $x_{кр} \leq \xi \leq 1$ – без врахування ревіпаровування.

Розв'язок рівняння $M = M(\xi)$ для 1-ї ділянки із використанням розкладу у ряд Маклорена знайдено у роботах [8, 9]:

$$M(\xi) = 1 + m_1\xi + \frac{1}{2}m_2\xi^2 + \frac{1}{6}m_3\xi^3 + \dots, \quad (2)$$

де m_1, m_2, m_3 – розрахункові коефіцієнти.

Задаючи різні значення ξ (від 0 до 1) можна обчислити відповідні числа Маха.

4. Розрахунок коефіцієнтів конденсації α , нормованих значень густини (ρ/ρ_1), температури (T/T_1), витрати (G/G_1), швидкості потоку (u/u_1) пари, результуючої швидкості конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступеня пересичення парової фази (ψ) проведено за виразами [8, 9]:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (3)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (4)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (5)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (6)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (7)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (8)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (9)$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)} \quad (10)$$

У (3)-(10) індекс «1» вказує на значення відповідного параметру в початковому перерізі, ρ_H – густина насиченої пари за температури стінки камери у цьому ж перерізі.

Нормуючий параметр ω_1 являє собою потік частинок пари в початковому газодинамічному перерізі.

Для 2-ї ділянки безрозмірна координата ξ та число Маха пов'язані співвідношенням [8]:

$$x = 3,13M - 8,38 \arctg(0,447M) + 0,406. \quad (11)$$

Залежність (11) є неявною відносно M , але задаючи різні M , можна розрахувати залежність $M = M(\xi)$. У виразі швидкості результуючої конденсації для цієї ділянки відсутній експоненціальний член, пов'язаний із врахуванням ревіпарування частинок зі стінки камери [8, 9]:

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \frac{a}{1,2} \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3 \quad (12)$$

II. Результати та обговорення

1. Профілі параметрів. Параметри газодинамічного потоку, пов'язані із процесами масопереносу, визначаються розміщенням підкладки, на якій відбувається конденсація пари. У зв'язку із цим, на рис. 1 наведено залежності основних параметрів пари від безрозмірної координати (ξ) для сульфурів пльомбуму та цинку.

Як видно з рис. 1, а, б (криві 1), під час зростання ξ внесок ревіпарування швидко зменшується і за $\xi \geq 0,6$ коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці. Тому на ділянці камери $\xi \geq 0,6$ рух пари досить точно можна описати функцією $M(\xi)$, яка вже не враховує ревіпарування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на ній.

Температура випарування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_C/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, довжина камери $L = 0,08$ м, діаметр $d = 0,05$ м.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації ω^* від безрозмірної координати ξ (рис. 1, а, б – криві 2) вказує на те, що за $\xi \approx 0,25$ для PbS (а) та $\xi \approx 0,18$ для ZnS (б) (що відповідає максимуму ω^*) отримуємо плівки найбільшої товщини. За $\xi \approx 0,6$ крива швидкості конденсації зазнає зламу, що теж, як і у випадку із коефіцієнтом конденсації α свідчить про переважний вплив процесів конденсації над процесами ревіпарування у ділянці високих значень ξ .

Відносна ж густина пари характеризується максимальним значенням у точці початку конденсації ($x = x_{кр}$, $\xi = 0$) (рис. 1 – крива 3). Зменшення

ρ/ρ_1 із зростанням ξ можна пояснити тим, що за наявності у камері витратної дії (конденсації) тиск пари по мірі віддалення її від поверхні випарування зменшується, що призводить до зростання довжини вільного пробігу молекули та відповідного зменшення густини. За відповідних умов пара може розрідитися настільки, що довжина вільного пробігу λ стане співмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення газодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладки (рис. 1 – крива 4).

2. На рис. 2 наведено залежності від безрозмірної координати коефіцієнта конденсації α , швидкості результуючої конденсації ω^* , нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 і ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ для сполук PbS та ZnS.

Параметри газодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випарування T_v , градієнта температури вздовж стінок dT_C/dx , а також визначається місцем розміщення конденсуючої підкладки ξ (рис. 1, а). На ділянці $\xi = 0$ конденсація пари відсутня ($\alpha = 0$). За $0 \leq \xi \leq 0,3$ для PbS і $0 \leq \xi \leq 0,4$ для ZnS спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації $0 \leq \alpha \leq 0,9$. Для безрозмірної координати $\xi \approx 1$ внесок ревіпарування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці ($\alpha \approx 1$).

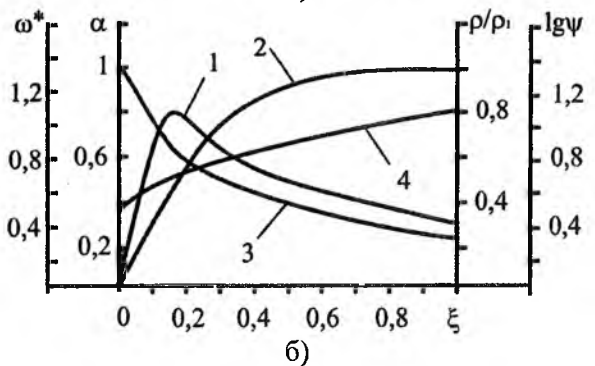
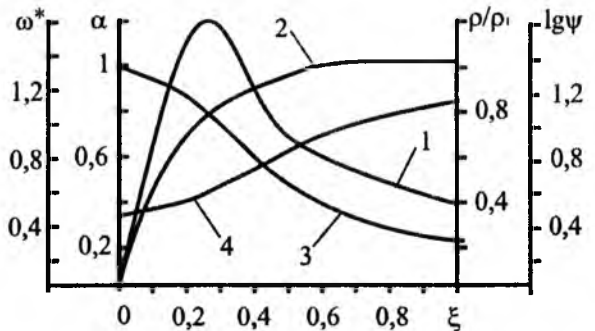


Рис. 1. Профілі параметрів газодинамічного потоку пари PbS (а) та ZnS (б): результуючої швидкості конденсації ω^* (1), коефіцієнта конденсації α (2), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (3) та ступеня пересичення парової фази ψ (4).

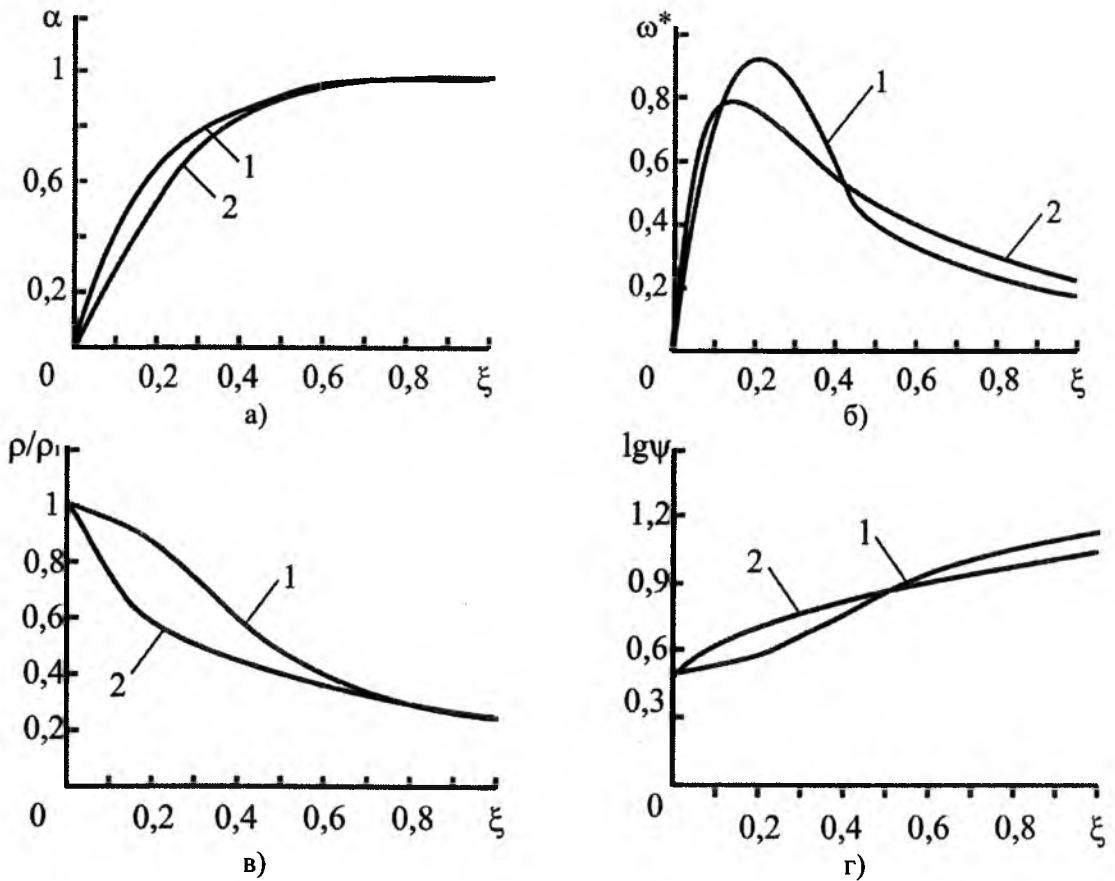


Рис. 2. Залежності коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в) і ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г): 1 – PbS, 2 – ZnS ($dT_C/dx = 3 \cdot 10^3$ K/м, $L = 0,08$ м, $d = 0,05$ м, $T_S = 923$ К).

Деяка відмінність розподілу параметрів рухомої пари за довжиною камери для цих матеріалів пов'язана, у першу чергу, із величиною енергії випаровування E_S (табл. 1).

Більшу величину енергії випаровування E_S має цинк сульфід та близькі значення плумбум (II) сульфід (табл. 1), тому внесок ревіпаровування у масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює максимальні значення результуючої швидкості конденсації (рис. 1, в – крива 3). При цьому, по мірі збільшення енергії випаровування, максимуми в залежностях $\omega^*(\xi)$ від PbS до ZnS зсуваються в ділянку менших значень ξ (рис. 2, б). Більш наочно така динаміка показана на рис. 3, а для PbS та рис. 3, б для ZnS. Подальший більш плавний спад ω^* характерний для всіх сполук, що зумовлено зменшенням тиску пари в камері (рис. 2, в). Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму результуючої швидкості конденсації відповідає умовам синтезу плівок найбільшої товщини. При цьому збільшення dT_C/dx призводить до зсуву ξ_{max} , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації в ділянці менших значень безрозмірної координати (рис. 3). Так само впливає і збільшення температури випаровування.

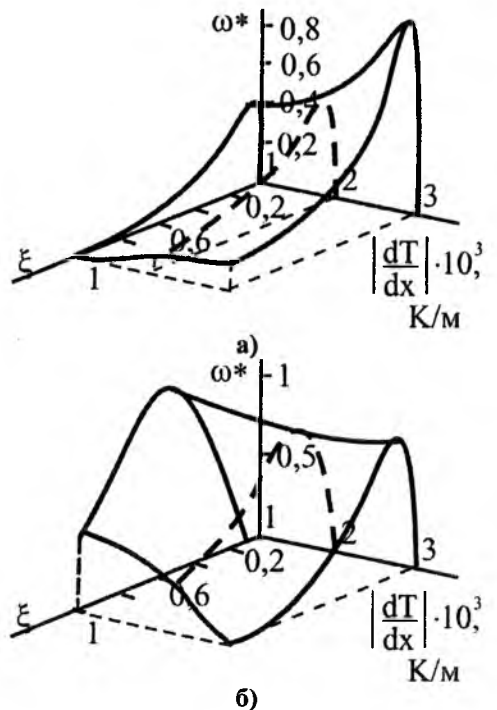


Рис. 3. Залежність результуючої швидкості конденсації ω^* для PbS (а), ZnS (б), від градієнта температури dT_C/dx та безрозмірної координати x (температура випаровування T_S , 923 К; $L = 8$ см, $d = 5$ мм).

3. На рис. 4 наведено просторову діаграму критичного перерізу конденсації $x_{кр}$. Аналіз діаграм дозволяє зробити ряд важливих висновків про характер зміни параметрів пари, а також оптимальні режими отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки $x_{кр}$, на якій відсутній шар конденсату, зростає як при збільшенні температури випаровування T_s , так і зменшенні градієнта температури dT_c/dx . Зменшення абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. За достатньо малих значень градієнта $dT_c/dx = 50$ K/см для $T_s = (900-1400)$ K, відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівноважна конденсація матеріалу спостерігатиметься за межами випарної камери.

4. Оптимальним фізико-хімічним умовам росту плівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази ψ (рис. 2, г) та значні швидкості конденсації ω^* (рис. 2, б) в умовах інтенсивного ревіпаровування. Для плумбум (II) сульфід цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати $0,18 \leq \xi \leq 0,25$. За градієнту температури $dT_c/dx = 30$ K/см, відстань від випарника, що відповідає осадженню найбільш досконалих шарів на підкладках, складає $x \approx 1,6$ см. Аналогічно, для цинк сульфід ці значення складають: $0,11 \leq \xi \leq 0,14$ і $x \gg 1,1$ см, відповідно.

Висновки

1. Розраховано параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації α , результуюча швидкість конденсації ω^* , пересичення парової фази ψ) для цинк сульфід та плумбум (II) сульфід. Визначено їх залежності від градієнта температури вздовж стінок камери dT_c/dx .

2. Виявлено залежність параметрів газодинамічного потоку пари від складу сполуки,

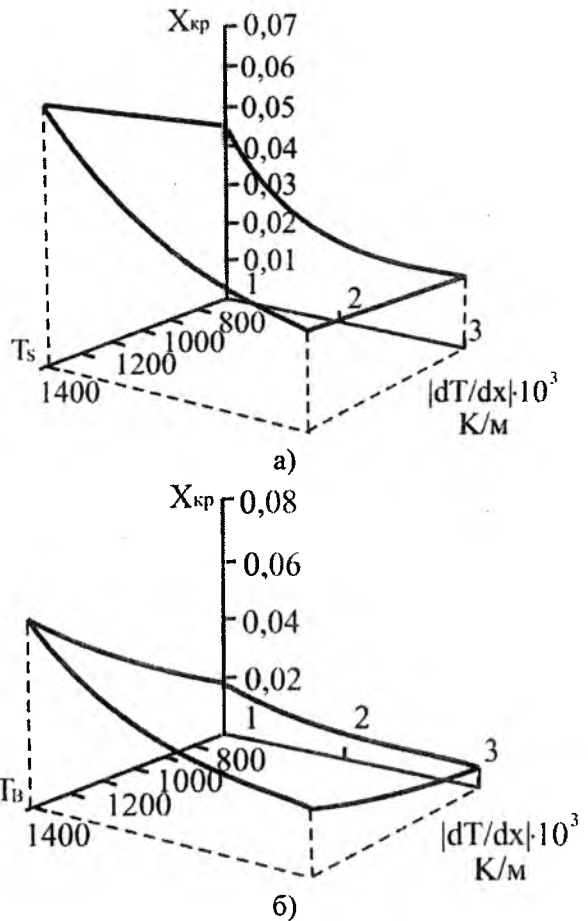


Рис. 4. Залежність координати критичного перерізу $x_{кр}$, PbS (а), ZnS (б) від градієнта температури dT_c/dx та температури джерела T_s ($L = 8$ см, $d = 5$ см).

зумовлену різними значеннями базових величин – енергії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

3. Отримано інтервали значень параметрів газодинамічного потоку пари, що відповідають оптимальним умовам осадження пари.

Література

1. L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Dev., 14, 61 (1970).
2. S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Thin Solid Films, 357, 102 (1999).
3. C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot, Journal of Crystal Growth, 203, 486 (1999).
4. С.А. Медведев, Физика и химия соединений АИВVI (Мир, Москва, 1970).
5. П.Г. Криницин, С.П. Попов, Ю.А. Чульжанов, Г.М. Рылов, П.Г. Криницин, Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Тр. IV Межд. Конф. (ВНИИСИМС, Александров, 1999), с. 140.
6. Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.А. Алферов, Д. Бимберг, ФТП, 32 (4), 385 (1998).
7. Д.Н. Борисенко, автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук (Черногородка, 2005).
8. М.А. Лоп'яно, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 235 (2006).
9. Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов, Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме (Ленинград, 1975).

Никируй Ростислав Іванович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри соціально-економічних та природничих дисциплін Коломийського інституту.

Р.І. Никируй

Технологічні чинники газодинамічного осадження наноструктурованих конденсатів CdS, ZnS

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку за лінійним градієнтом температур вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність коефіцієнта та результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари кадмій сульфід та цинк сульфід від температури випаровування матеріалу, градієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

Ключові слова: наноструктури II-VI, осадження із газодинамічного потоку пари.

R.I. Nykuryu

Technology Factors of Gas-Dynamical Deposition of the Nanostructure Condensates CdS, ZnS

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The expression for the thermodynamic parameters of the gas-dynamic stream of steam shown in approximation of linear temperature gradient along the cylindrical channel of chamber. There was calculate the dependence of the velocity and the resulting condensation, vapor flux density, degree of supersaturation and the critical section of both a cadmium and zinc sulfide pair of evaporation temperature of the material, the temperature gradient along the chamber walls and the dimensionless coordinates to obtain the most perfect structure.

Key words: II-VI nanostructures, gas-dynamical deposition.

Стаття поступила до редакції 02.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, сполуки II-VI знайшли широке застосування у низці високоефективних приладів мікро-, опто- та акусто-електроніки. На їх основі створені та успішно працюють світлоемісійні діоди, лазери, детектори випромінювання, сенсори, електрооптичні модулятори, оптичні покриття, сонячні елементи тощо. Також, використання сполук II-VI (до них відносять ZnS, CdS, HgS, ZnO, ZnSe, CdSe, HgSe, CdO, ZnTe, CdTe, HgTe, HgO) поширене в приладах терагерцевого діапазону; високопотужних електронних приладах; піро- й п'єзоелектронних приладах; компенсаційних газових сенсорах; в якості антивідбивних покриттів [1].

Важливою галуззю використання сполук CdS є приймачі інфрачервоного випромінювання, зокрема ІЧ-лазери, що переналаштовуються, лазери

з електронним накачуванням у видимій ділянці випромінювання, хвильові пластини для ІЧ-оптики. Гетеросистеми CdS/CdTe дають можливість отримати сонячні елементи із ККД 16,5%.

Останнім часом увагу дослідників привертають плівки цинк сульфід. Їх використовують у якості базових шарів тонкоплівкових електролюмінесцентних пристроїв [2, 3], як антивідбиваючі покриття для сонячних елементів [4-6], нетоксичні шари оптичного вікна для плівкових гетеропереходів на основі сполук CuInSe_2 (CIS), $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) та CdTe [7, 8], поглинаючі шари детекторів α -частинок [9] та ін. Актуальною є тонкоплівкова технологія виготовлення електролюмінесцентних пристроїв, адже вони мають суттєві переваги над звичайними рідинно-кристалічними дисплеями. Важливою є стабільна робота цих пристроїв у жорстких кліматичних та експлуатаційних умовах [10, 11].

Найбільш поширеним електролюмінофором є ZnS. У прикладній люмінесценції ZnS відіграє приблизно таку ж роль, як кремній у напівпровідниковій електроніці. Ця сполука широко використовується під час створення високовольтних і низьковольтних катодолумінофорів, фотолумінофорів, радіолумінофорів та інших люмінесцентних приладів [12]. Порошкові люмінофори на основі цинк сульфід, легованого міддю, мають квантовий вихід ~ 100 %. Це стало можливим через велику глибину рівнів центрів люмінесценції у матеріалі та пов'язану із цим малу ймовірність втрат енергії на збудження фононів [13].

Крім цього, завдяки високій прозорості у діапазоні $\lambda = (370-1000)$ нм, плівки ZnS набули широкого використання, як альтернативного до CdS шару оптичного вікна сонячних елементів на основі халькопіритних сполук CIS, CIGS та CdTe (рис. 1) [7].

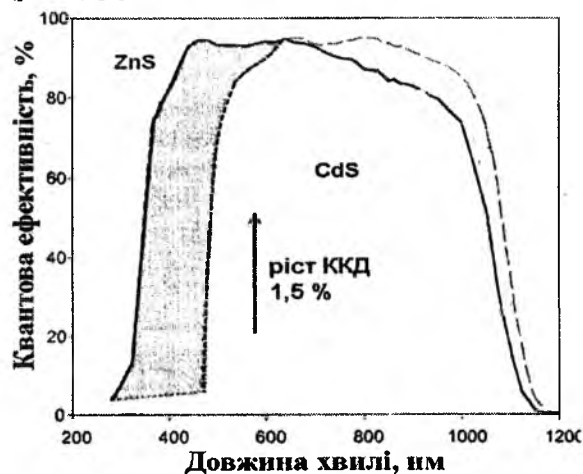


Рис. 1. Зростання квантової ефективності СЕ під час заміни плівок CdS на ZnS [1].

Особливо слід відзначити перспективу використання плівок ZnS у сонячній енергетиці, що обумовлено їх унікальними оптичними характеристиками. Так, коефіцієнт відбиття R плівок цинк сульфід у діапазоні довжин хвиль 400-700 нм становить <1%, що робить їх незамінними під час використання як одно- так і двошарових (разом з MgF_2) [14] антивідбиваючих покриттів для сонячної енергетики на основі шарів кремнію. Зменшуючи оптичні втрати на відбивання, такі покриття збільшують ККД фотоелементів приблизно на 1-2 % [5, 15], що є досить вагомим результатом.

Зміни властивостей матеріалів під час переходу в нанокристалічний стан відкривають перспективи під час створення матеріалів і структурних елементів нанорозмірної ділянки [16]. Тому, велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик.

До основних методів отримання наноматеріалів відносяться порошкова технологія, інтенсивна

пластична деформація, контрольована кристалізація з аморфного стану та плівкова технологія. Найбільше поширення для отримання плівок отримали вакуумні методи напилення (включаючи молекулярно-променеву епітаксію) та газофазне осадження [17]. Залежно від температури підкладки і швидкості осадження, можна отримувати монокристалічні, полікристалічні або аморфні плівки.

До особливостей отримання сполук II-VI відносять:

1. Висока температура топлення ($T_{\text{топл}}=1365$ К – CdTe, $T_{\text{топл}}=2196$ К – ZnS).

2. Сублімація з дисоціацією під час випаровування ($AB \rightarrow A+1/2B_2$).

3. Велика різниця тиску компонентів (P_A, P_B) сполук.

4. Двофазність (сфалерит та в'юрцит). Сфалерит відповідає найщільнішій кубічній (3С) ґратці ...AaBbCcAaBbCc... кристалографічних площин, у той же час як в'юрцит характеризується найщільнішою гексагональною (2Н) ґраткою ...AaBbAaBbAaBb.

5. Політипізм (низька енергія утворення дефектів пакування).

6. Несиметрична ділянка гомогенності.

Все це ускладнює отримання монокристалів та плівок з керованими властивостями.

У зв'язку із вищенаведеним, дослідження методів синтезу та властивостей плівок на основі сполук II-VI конкретного складу важливі як для практичного їх використання, так і для вивчення фундаментальних фізичних і хімічних процесів, які мають місце під час отримання та експлуатації напівпровідникових структур.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку напівпровідникових сполук CdS та ZnS для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування наноплівок.

I. Експериментальна частина

Нанокристали напівпровідників CdS і ZnS отримували шляхом осадження пари із газодинамічного потоку у камері циліндричної форми (діаметр $D = 0,05$ м, довжина $L = 0,08$ м, температура випаровування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінки камери $dT_c/dx = -3 \cdot 10^3$ К·м⁻¹) (табл. 1).

Критичний переріз конденсації пари визначали за виразом [18]:

$$x_{\text{кр}} \approx [T_s(1 - \eta) + (1,3RT_s^2 / E_s) / (dT_c / dx)], \quad (1)$$

де E_s – енергія випаровування. Параметр η являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки та масивного матеріалу (табл. 1).

Залежності відносних значень профілів газодинамічних змінних розраховували від безрозмірної координати $\xi = (x - x_{\text{кр}}) / (L - x_{\text{кр}})$, градієнта температури вздовж стінки камери dT/dx та температури випаровування матеріалу T_s . Нормування параметрів пари проводили до їх значення в

початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями у критичному перерізі конденсації. В інтервалі $x_0 \leq x \leq x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі, не змінюються.

Для визначення оптимальних умов вирощування конденсатів у методі газодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препаарування (геометричні розміри камери, температура випаровування і градієнт температури вздовж стінок камери) та знаходять профілі вздовж стінок камери. На основі їх аналізу можна визначити ділянку камери, у якій властивості конденсатів найбільш повно задовольняють представлених до них вимог.

Таблиця 1

Основні характеристики та розрахункові дані параметрів газодинамічного потоку пари сполук ZnS і CdS

	ZnS	CdS
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини за 0 К, E_s [Дж·моль ⁻¹]	289,8	214,0
Молекулярна маса речовини, m [кг]	0,0975	0,144
Відношення енергій випаровування плівки до енергій випаровування масивного матеріалу, η	1,0	0,983
Температура пари в початковому перерізі, T_1 [К]	646	646
Тиск насиченої пари, p_n [Па]	13,2	3,46
Густина речовини, ρ [кг/м ³]	8240	4825
Густина насиченої пари, ρ_n [кг/м ³]	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Густина пари у початковому перерізі, ρ_1 [кг/м ³]	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$
Тиск пари у початковому перерізі, p_1 [Па]	3,05	0,799
Швидкість пари, u_1 [м/с]	277,72	228,47
Витратна дія у початковому перерізі, G_1 [кг/с]	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,47 \cdot 10^{-6}$
Критичний переріз, $x_{кр}$ [м]	0,011	0,020

II. Результати та обговорення

Теоретичні викладки щодо теорії газодинамічного потоку викладено у [19] та попередніх роботах автора [20].

Параметри газодинамічного потоку, пов'язані із процесами масопереносу, визначаються розміщенням підкладки, на якій відбувається конденсація. У зв'язку із цим, на рис. 2 наведено залежності основних параметрів пари (коефіцієнти конденсації α , нормовані значень густини (ρ/ρ_1),

результуюча швидкість конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступінь пересичення парової фази (ψ)) від безрозмірної координати (ξ) для кадмій сульфід та цинк сульфід. З рис. 2 видно, що під час зростання ξ внесок ревіпаровування швидко зменшується і за $\xi \geq 0,6$ коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці (рис. 2 – криві 1). Тому, на ділянці камери $\xi \geq 0,6$, рух пари досить точно можна описати функцією $M(\xi)$, яка, разом з тим, не враховує ревіпаровування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на її поверхні.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації ω^* від безрозмірної координати ξ (рис. 2 – криві 2) вказує на те, що за $\xi \approx 0,28$ для CdS (а) та $\xi \approx 0,18$ для ZnS (б) (що відповідає максимуму ω^*) отримуємо плівки найбільшої товщини. За $\xi \approx 0,6$ крива швидкості конденсації зазнає зламу, що теж, як і у випадку із α свідчить про переважаючий вплив процесів конденсації над процесами ревіпаровування в ділянці високих значень ξ .

Відносна густина пари характеризується максимальним значенням у точці початку конденсації ($x = x_{кр}$, $\xi = 0$) (рис. 2 – крива 3). Зменшення ρ/ρ_1 із зростанням ξ можна пояснити тим, що за наявності у камері витратної дії (конденсації) тиск пари, по

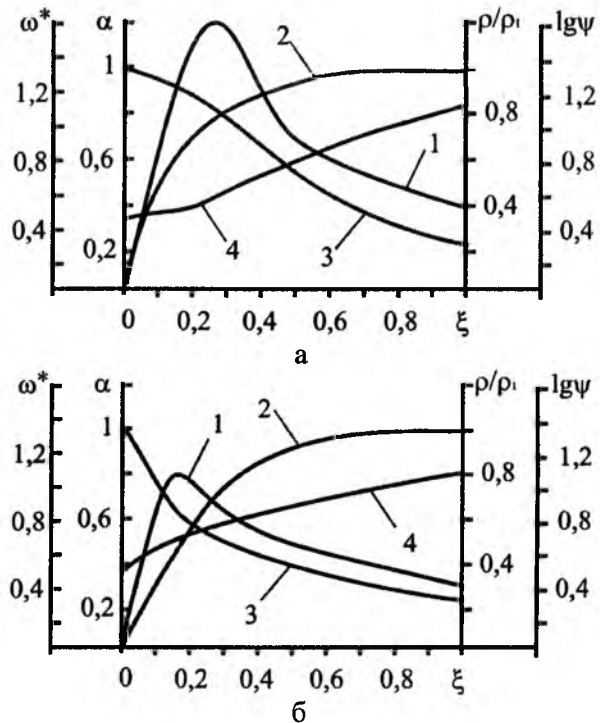


Рис. 2. Профілі параметрів газодинамічного потоку пари CdS (а) та ZnS (б) результуючої швидкості конденсації ω^* (1), коефіцієнта конденсації α (2), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (3) та ступеня пересичення парової фази ψ (4). Температура випаровування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_c/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, довжина камери $L = 0,08$ м, діаметр $d = 0,05$ м.

мірі віддалення його від поверхні випаровування, зменшується, що призводить до зростання довжини вільного пробігу молекули та відповідного зменшення густини. За відповідних умов пара може розрідитися настільки, що довжина вільного пробігу λ стане співрозмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення газодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладці (рис. 2 – крива 4).

Параметри газодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випаровування T_B , градієнта температури вздовж стінок dT_C/dx , а також визначаються місцем розміщення конденсуючої підкладки ξ (рис. 3). На ділянці $\xi=0$ конденсація пари відсутня ($\alpha=0$). За $0 \leq \xi \leq 0,3$ для CdS і $0 \leq \xi \leq 0,4$ для ZnS спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації $0 \leq \alpha \leq 0,9$. Для безрозмірної координати $\xi \approx 1$ внесок ревіпаровування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці ($\alpha \approx 1$).

Деяка відмінність розподілу параметрів рухомої пари за довжиною камери для цих матеріалів пов'язана, у першу чергу, із величиною енергії випаровування E_S (табл. 1).

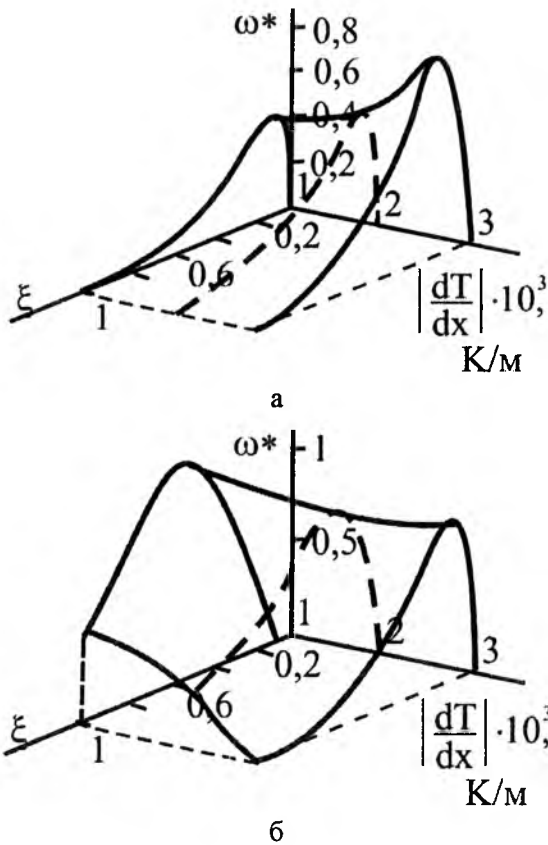


Рис. 3. Залежність результуючої швидкості конденсації ω^* для CdS (а) та ZnS (б) від градієнта температури dT_C/dx та безрозмірної координати ξ (температура випаровування T_B , 923 K; геометричні розміри камери: довжина – $L = 8$ см, діаметр – $d = 5$ см).

Більшу величину енергії випаровування E_S має цинк сульфід та близькі значення плумбум (II) сульфід (табл. 1), тому внесок ревіпаровування у масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює максимальні значення результуючої швидкості конденсації (рис. 2, в – крива 3). При цьому, по мірі збільшення енергії випаровування, максимуми в залежностях $\omega^*(\xi)$ від CdS до ZnS зсуваються в ділянку менших значень ξ . Більш наочно така динаміка показана на рис. 3 а для CdS та на рис. 3 б для ZnS. Подальший більш плавний спад ω^* характерний для обох сполук, що обумовлено зменшенням тиску пари в камері. Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму результуючої швидкості конденсації відповідає умовам синтезу наноплівки найбільшої товщини. При цьому збільшення dT_C/dx призводить до зсуву ξ_{max} , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у ділянці менших значень безрозмірної координати (рис. 2). Так само діє збільшення температури випаровування.

На рис. 4 наведено просторову діаграму критичного перерізу конденсації $x_{кр}$. Аналіз діаграм дозволяє зробити ряд важливих висновків про

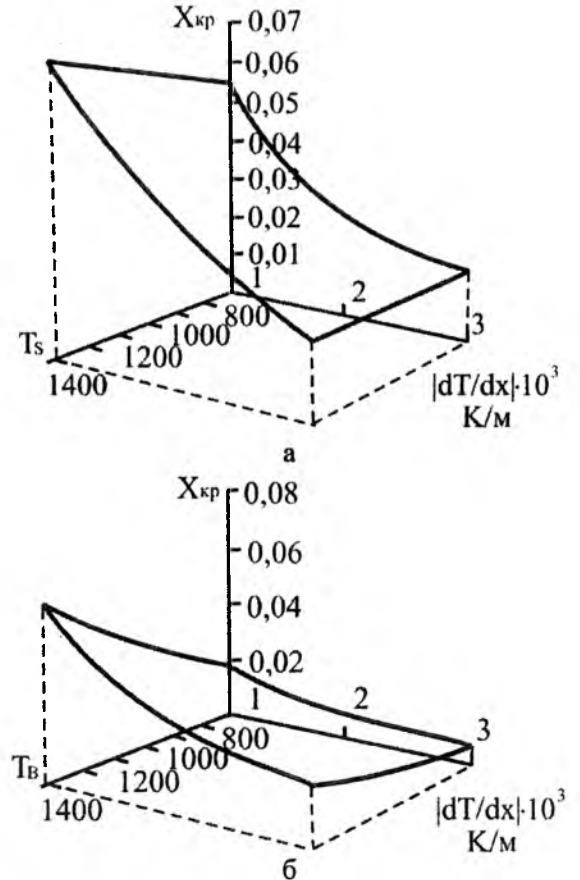


Рис. 4. Залежність координати критичного перерізу $x_{кр}$ CdS (а), ZnS (б) від градієнта температури dT_C/dx та температури джерела T_B ($L = 8$ см, $d = 5$ см).

характер зміни параметрів пари, а також оптимальних режимів отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки $x_{кр}$, на якій відсутній шар конденсату, зростає як під час збільшення температури випаровування T_s , так і під час зменшення градієнта температури dT_c/dx . Зменшення абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. За достатньо малих значень градієнта ($dT_c/dx = 50$ К/см) для $T_s = 900 \dots 1400$ К відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівновагова конденсація матеріалу проходить за межами випарної камери.

Оптимальним фізико-хімічним умовам росту наноплівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази ψ та значні швидкості конденсації ω^* в умовах інтенсивного ревіпаровування. Для кадмій сульфід цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати $0,22 \leq \xi \leq 0,35$. За градієнту температури $dT_c/dx = 30$ К/см відстань від випарника, що

відповідає осадженню найбільш досконаліших шарів на підкладках, складає $x \approx 2,0$ см. Для цинк сульфід ці значення складають: $0,11 \leq \xi \leq 0,14$ і $x \approx 1,1$ см відповідно.

Висновки

1. Розраховано параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації α , результуюча швидкість конденсації ω^* , пересичення парової фази ψ) для кадмій сульфід та цинк сульфід. Встановлено їх залежності від градієнта температури вздовж стінок камери dT_c/dx .

2. Виявлено залежність параметрів газодинамічного потоку пари від складу сполуки, обумовлену різними значеннями базових величин – енергії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

3. Отримано інтервали значень параметрів газодинамічного потоку пари, що відповідають оптимальним умовам осадження конденсатів CdS та ZnS.

Література

1. Отримання тонких плівок ZnS, ZnO, ZnSe методом спреї-піролізу [Електронний ресурс]: 2012 р. – Режим доступу http://ekt.elit.sumdu.edu.ua/downloads/science/Sp_microel.pdf.
2. A.O. Yoshimasa, Electroluminescent displays (World Scientific, New York, 1995).
3. M. Haase, J. Qiu, H. Cheng [et al.], Appl. Phys. Lett., 59, 1272 (1991).
4. K.W. Boer, J.A. Duffie (Amer. Solar Energy Soc. Inc., New York, 1988).
5. U. Gangopadhyay, K. Kyunghae, D.Mangalaraj [et al.], Applied Surface Science, 230, 364 (2004).
6. A. Hovhannisyan, Journal of Contemporary Physics, 43 (3), 136 (2008).
7. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Thin Solid Films, 480-481, 99 (2005).
8. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells, 93 (6), 970 (2009).
9. H. Kashani, Thin Solid Films, 288 (1), 50 (1996).
10. О. Костина А. Данько, В. Белецкий, Компоненты и технологии, 7, 32 (2007).
11. А. Абилик, К. Харконен, А. Паккала [и др.], Современная электроника, 4, 22 (2008).
12. Y.C. Zhu, Y. Bando, Chem. Phys. Lett., 377, 367 (2003).
13. А.Н. Георгобиани, УФН, 113 (1), 129 (1974).
14. I. Kavakli and K. Kantarli, Turk. J. Phys., 26, 349 (2002).
15. В.М. Андреев, В.П. Хвостиков, В.Р. Ларионов, ФТП, 33 (9), 1070 (1999).
16. S. Kar, S.K. Panda, B. Satpati, P.V. Satyam, S. Chaudhuri, J. Nanostructures Nanosci. Nanotechnol., 6, 771 (2006).
17. R. Viswanatha, S. Sapra, H. Amenitsch, B. Sartori, D.D. Sarma, J. Nanosci. Nanotechnol., 7, 1726 (2007).
18. М.А. Лоп'яно, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 235 (2006).
19. Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов (Ленинград, 1975).
20. Р.І. Никируй, Автореф. дис....кандидата фіз.-мат. наук (Івано-Франківськ, 2011).

Никируй Ростислав Іванович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри соціально-економічних та природничих дисциплін Коломийського інституту.

Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, І.Ю. Старко

Модель механізму формування шпінельної структури в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

На основі кристалоквазіхімічної моделі описано природу дефектів та механізм взаємодії оксидних фаз MgO та Al_2O_3 під час утворення стехіометричного магній алюмінату шпінельної структури. Розглянуто особливості структури шпінелі та діаграму фазового стану системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Описано типи власних точкових дефектів у шпінельному магній алюмініаті:

$V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}, V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \text{Mg}_i^{\bullet\bullet}, \text{Al}_i^{\bullet\bullet}, \text{O}_i^{\bullet}, \text{Mg}'_{\text{Al}}, \text{Al}'_{\text{Mg}}$. Наведено реакції утворення чотирьох типів кристалоквазіхімічних домішкових кластерів на поверхні оксидних матриць: $(\text{Mg}_{1-\alpha}^{\times} \text{Al}_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Mg}} \text{O}_i^{\times}, (\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Al}_{\beta}^{\bullet})_{\text{Mg}} (\text{O}^{\times})_{\text{O}} (\text{O}_{0,5\beta}^{\bullet})_i, (\text{Al}_{2-2\gamma}^{\times} \text{Mg}'_{2\gamma})_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_{\text{O}}, (\text{Al}_{2-2\delta}^{\times} \text{Mg}'_{2\delta})_{\text{Al}} (\text{Mg}_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (\text{O}_3^{\times})_{\text{O}}$, та їх взаємодію між собою з утворенням стехіометричного MgAl_2O_4 . Спостерігається утворення катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів Магнію або Оксигену. Кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій між оксидами магнію та алюмінію дозволяє простежити формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та приведення до відповідного стехіометричного вигляду оксидів.

Ключові слова: магній алюмініат, шпінель, дефект, вакансія, кристалоквазіхімія.

T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin, I.Yu. Starko

The Model of the Formation Mechanism of the Spinel Structure in the System $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

On the bases of crystalloquasichemical model the nature of the defects and the mechanism of interaction of oxide phases MgO and Al_2O_3 during the formation of stoichiometric magnesium aluminate spinel structure was described. The spinel structure and phase diagram of the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ was considered. There are eight inque intrinsic defect species found in magnesium aluminate spinel, these are the:

$V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}, V_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \text{Mg}_i^{\bullet\bullet}, \text{Al}_i^{\bullet\bullet}, \text{O}_i^{\bullet}, \text{Mg}'_{\text{Al}}, \text{Al}'_{\text{Mg}}$, all of which can be formed by one of the Schottky, Frenkel or antisite disorder processes. Shows the reaction of the four types of impurity clusters on the surface of oxide matrices: $(\text{Mg}_{1-\alpha}^{\times} \text{Al}_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\bullet\bullet})_{\text{Mg}} \text{O}_i^{\times}, (\text{Mg}_{1-\beta}^{\times} \text{Al}_{\beta}^{\bullet})_{\text{Mg}} (\text{O}^{\times})_{\text{O}} (\text{O}_{0,5\beta}^{\bullet})_i, (\text{Al}_{2-2\gamma}^{\times} \text{Mg}'_{2\gamma})_{\text{Al}} (\text{O}_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_{\text{O}}, (\text{Al}_{2-2\delta}^{\times} \text{Mg}'_{2\delta})_{\text{Al}} (\text{Mg}_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (\text{O}_3^{\times})_{\text{O}}$ and their interaction with each other to form a defect-free MgAl_2O_4 . The formation of cation and anion vacancies and implanted magnesium atom or oxygen was observed. Crystalloquasichemical modeling of surface interactions between magnesium and aluminum oxide can trace the formation of the spinel structure with the participation of antistructure and reduced to form the corresponding stoichiometric oxides.

Key words: magnesium aluminate, spinel, defect, vacancy, crystalloquasichemistry.

Стаття постуила до редакції 05.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Магній алюмінат $MgAl_2O_4$ є адекватною моделлю неорганічного координаційного полімеру, якому присвячено численний ряд експериментальних і теоретичних досліджень [1-12]. Матеріали на основі алюмомагнієвої шпінелі мають високі механічні, оптичні, вогнетривкі властивості, хімічну стійкість до агресивних середовищ. Перспективним є використання $MgAl_2O_4$ в якості носія каталізатора, інертної матриці в ядерному паливі, ізоляційного матеріалу для магнітних котушок. Високі експлуатаційні характеристики матеріалів на основі сполук зі структурою шпінелі визначили значний інтерес до досліджень, пов'язаних із розробкою методів і визначення режимів синтезу шпінельних фаз різного складу. При цьому актуальними залишаються дослідження дефектної структури та транспортних процесів під час утворення стехіометричної шпінелі, що, у свою чергу, впливає на її фізико-хімічні властивості.

I. Теоретична частина

1.1. Структура шпінелі та фазовий стан.

Магній алюмінат є першим представником групи шпінелі, яка має загальну формулу AB_2X_4 , де А і В – дво- та тривалентний катіони, а Х – аніон відповідно. У структурі $MgAl_2O_4$ всі катіони Mg^{2+} розташовуються в тетраедричних позиціях (А), а всі катіони Al^{3+} – в октаедричних позиціях (В). При цьому шпінель має нормальну структуру (рис. 1) [13].

Сировиною для виробництва шпінелідних виробів є речовини, які містять Al_2O_3 та MgO . Діаграма рівновагового стану системи $MgO - Al_2O_3$ показана на рис. 2 [14].

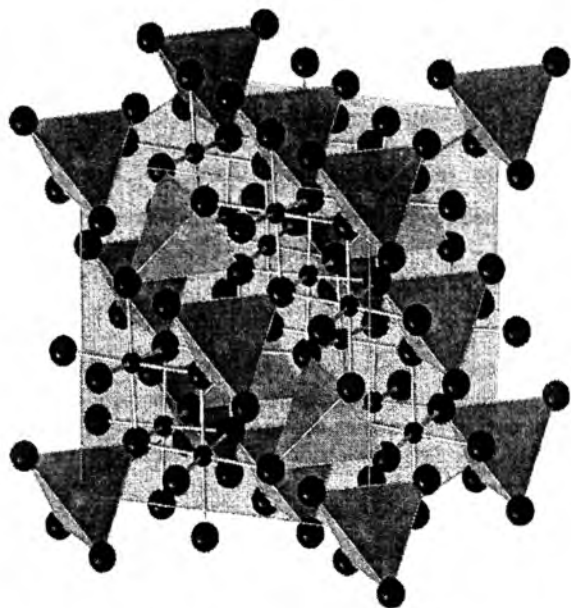


Рис. 1. Структура шпінелі (● – Me^{2+} ; ● – Me^{3+} ; ● – O^{2-}) [13].

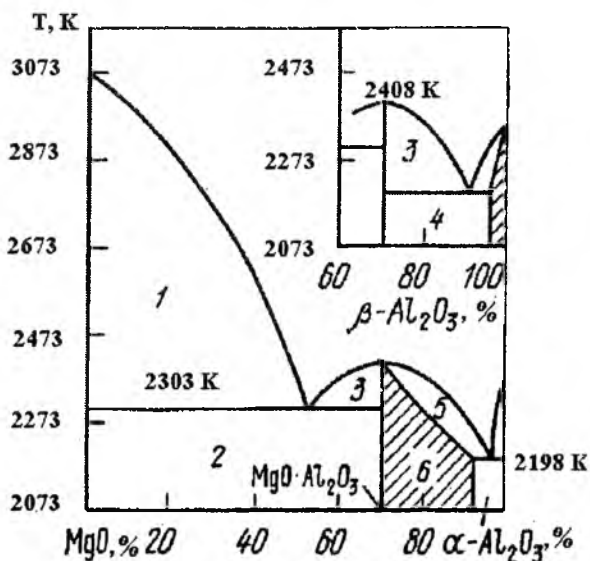


Рис. 2. Діаграма фазового стану системи $MgO - Al_2O_3$: 1 – периклаз + рідка фаза; 2 – периклаз (MgO) + шпінель ($MgAl_2O_4$); 3 – шпінель + рідка фаза; 4 – твердий розчин шпінелі; 5 – твердий розчин шпінелі + рідка фаза; 6 – твердий розчин шпінелі [14].

З рис. 2 видно, що магнезіальна шпінель є єдиною стабільною сполукою в системі $MgO - Al_2O_3$, яка утворює тверді розчини з надлишком Al_2O_3 і в меншій мірі з MgO . Ця шпінель також утворює тверді розчини у периклазі. Відсутність легкоотпихких евтектик у системі $MgO - Al_2O_3$ обумовлює її виняткове значення для технології вогнетривких матеріалів. Температура топлення магнезіальної шпінелі в ділянці $\alpha-Al_2O_3$ складає 2508 К. Загальні властивості сполук шпінельної групи наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Загальні властивості шпінелі

Показник	$MgAl_2O_4$
Вміст основних компонентів, %	$MgO - 28,3$ $Al_2O_3 - 71,7$
Молекулярна маса, кг/моль	142,2
Густина, кг/м ³	3580
Параметр чарунки, нм	0,8066
Коефіцієнт заломлення	1,715
Твердість за Моосом	8,0
Температура топлення, К	2408
Коефіцієнт термічного розширення за 1123 К, $10^{-6} K^{-1}$	0,662

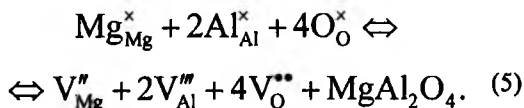
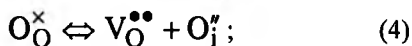
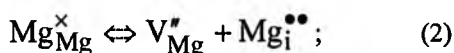
Енергія утворення різних типів дефектів у шпінельному $MgAl_2O_4$

Дефекти	Енергія дефектів (з оточенням)/ еВ	Енергія дефектів (без оточення)/ еВ
V_{Mg}''	26,70	28,09
V_{Al}'''	56,48	57,00
V_O^{**}	25,00	25,48
Mg_i^{**}	-15,30	-15,23
$Mg_i^{**} - V_{Mg}'' - Mg_i^{**}$	-15,87	-15,71
Al_i^{***}	-41,86	-40,97
$Al_i^{***} - V_{Mg}'' - Mg_i^{**}$	-42,78	-41,91
O_i''	-13,04	-10,08
$O_i'' - V_O^{**} - O_i''$	-14,01	-13,00
Mg'_{Al}	29,98	29,94
Al^*_{Mg}	-28,53	28,40

Відомо, що більшість хімічних властивостей матеріалів, їх реакційна здатність, каталітична активність визначаються дефектами того чи іншого типу, які властиві всім без винятку твердим тілам. Для позначення точкових дефектів зручно користуватися символікою, запропонованою Вінком та Крегером [15]: прописною літерою позначають тип дефекту, а нижнім індексом – кристалографічну позицію, в якій він знаходиться. Відповідно до цього для елементарного кристалу, який складається із атомів А, використовуються наступні символи: A_A – позначає атом А, який займає регулярний вузол; A_i – атом А у міжвузлі; V_A – вакансія в А-вузлі; V_i – вільне міжвузля.

У хімії твердого тіла широко використовують поняття *ефективного заряду*, який позначається \times , тобто заряду атомів чи вакансій по відношенню до нормальних складових ґратки стехіометричної сполуки. Ефективний заряд нормальних складових стехіометричного кристалу незалежно від характеру хімічного зв'язку приймається рівним нулю. Під час складання рівнянь дефектоутворення, які називаються *квазіхімічними*, потрібно дотримуватись закону збереження маси та заряду (в тому числі ефективного) та не порушувати фіксованого співвідношення між числом різних вузлів ґратки, властивого даній кристалічній ґратці.

У шпінельному магній алюмініаті знайдено вісім видів власних дефектів: V_{Mg}'' , V_{Al}''' , V_O^{**} , Mg_i^{**} , Al_i^{***} , O_i'' , Mg'_{Al} , Al^*_{Mg} . Це або дефекти за Шотткі, або ж дефекти за Френкелем, або ж дефекти, які утворились за антиструктурним механізмом (рівняння 1 – 5, табл. 2) [16]:



1.2. Кристалоквазіхімічна модель дефектних оксидних підсистем.

Відомо, що будь-яка хімічна взаємодія є результатом атомних, йонних чи молекулярних зіткнень, які безперешкодно відбуваються в газових та рідких системах [17]. У твердофазних системах реакційна зона локалізована на границі поділу фаз, яка енергетично неоднорідна та містить активні центри, які виступають у ролі ініціаторів реакції. Одним з основних методів дослідження дефектного стану, нестехіометрії та механізму перетворень шпінельних сполук є кристалоквазіхімічний метод [18], який базується на інформації про кристалічну будову речовини.

Метод кристалоквазіхімії передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі $V_A[V_2]_B(V_4^{**})_O$, а також те, що йони Mg^{2+} мають високу спорідненість до тетраедричних позицій, а йони Al^{3+} розміщуються в октаедричних позиціях. Виходячи з цих міркувань, кристалоквазіхімічна формула магній – алюмінієвої шпінелі запишеться так: $Mg_A^{\times}[Al_2]_B(O_4^{\times})_O$. Тут і далі хрестик (\times) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка (\bullet) і штрих ($'$) – позитивний і негативний заряди (надлишкові) відповідно; кристалохімічна вакансія позначається квадратиком (\square), а квазіхімічна – літерою V. Кристалоквазіхімічний склад, на відміну від кристалохімічного, дає нову важливу інформацію: дані про хімічні первні та вакансії, донорів і акцепторів, а також їх кристалографічні позиції, а це значною мірою визначає фізичні (магнітні, електричні, оптичні) та хімічні властивості матеріалів.

II. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення стехіометричного магній алюмініату

Відповідно до рівняння реакції утворення $Mg - Al$ шпінелі відбувається взаємодія MgO та Al_2O_3 , в результаті якої утворюється шпінельна фаза,

тобто створюється послідовність шарів $MgO | MgAl_2O_4 | Al_2O_3$.

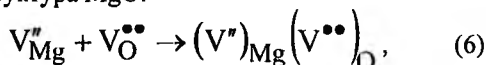
Коли розглядати процеси на поверхні MgO (матриця), тоді Al_2O_3 буде виступати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза магній оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Al_2O_3 (матриця), тоді MgO – домішка, внаслідок чого утворюється дефектна фаза алюміній оксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення магній алюмінату.

Розглянемо детальніше вищезгадані процеси з позицій кристалоквазіхімії.

2.1. Процеси, які відбуваються на поверхні MgO .

2.1.1. Стехіометрія за аніоном.

Для отримання кристалоквазіхімічної формули сполук необхідно провести накладання (суперпозицію) кристалохімічної структури з антиструктурою. Антиструктура являє собою кристалічний вакуум, тобто вільні вакансії, які залишаються після того, як катйони та аніони покинуть свої позиції. Їх кількість еквівалентна кількості металу й аніону в матриці. Якщо катйон вважати за позитивно заряджену частинку, то вакансію слід вважати античастинкою. Якщо катйон має заряд “+”, то вакансія завжди буде мати заряд “-”. Аналогічно й у випадку аніонної вакансії. Антиструктура MgO :

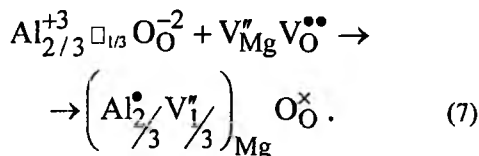


де V_{Mg}^n – катйонна вакансія;

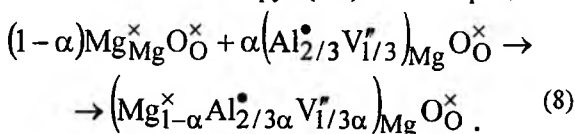
V_O^{2-} – аніонна вакансія;

$(V^n)_{Mg} (V^{2-})_O$ – антиструктура матриці (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані дані атоми).

У випадку стехіометрії за аніоном необхідно, щоби кількість атомів Оксигену в Al_2O_3 відповідала кількості атомів Оксигену в MgO , а тому необхідно взяти $1/3 Al_2O_3$ або $Al_{2/3}^{+3} \square_{1/3} O_O^{-2}$. Метод кристалоквазіхімії полягає в тому, щоби провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки:



Тоді отримаємо кристалоквазіхімічний кластер з типом дефектів – катйонні вакансії. Для отримання оксиду з аналогічним типом дефектів візьмемо α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль матриці:

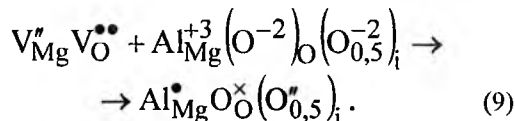


Отже, під час введення Al_2O_3 йони Al^{3+} займають вузли, які належать йонам Mg^{2+} , тим самим утворюючи дефекти Al_{Mg}^{\bullet} . Їх позитивний заряд

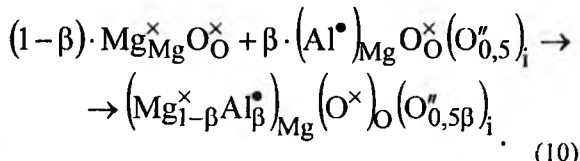
компенсується негативним зарядом катйонних вакансій у позиції Магнію. У результаті отримуємо дефектний магній оксид з катйонними вакансіями та електронними дефектами.

2.1.2. Стехіометрія за катйоном.

У цьому випадку необхідно взяти $1/2 Al_2O_3$ або $Al_{Mg}^{+3} (O_O^{-2})_O (O_{0,5}^{-2})_i$, де $(O_{0,5}^{-2})_i$ – вкорінені атоми Оксигену. Під час суміщення антиструктури зі стехіометричним за металом алюміній оксидом одержимо:



Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання магній оксиду β моль кластеру і $1-\beta$ моль матриці:

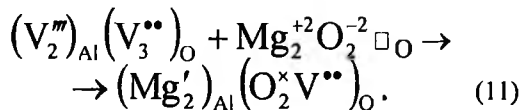


Відповідно утворюється магній оксид із дефектами вкорінений оксиген O'' , та електронними дефектами в підгратці магнію.

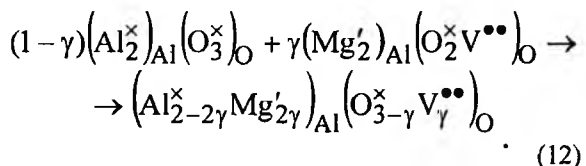
2.2. Процеси, які відбуваються на поверхні Al_2O_3 .

2.2.1. Стехіометрія за катйоном.

У даному випадку матрицею виступатиме алюміній оксид, а його антиструктура – $(V_2^m)_{Al} (V_3^{2-})_O$. Стехіометричний за металом MgO матиме вигляд Mg_2O_2 . При резонансі утвориться кластер із аніонними вакансіями:

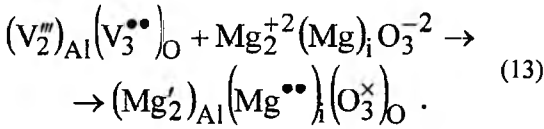


Під час сполучення γ моль кластеру з $(1-\gamma)$ моль матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та атомами Mg в підгратці Al :

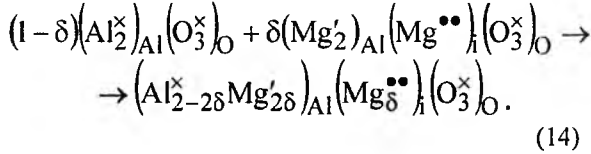


2.2.2. Стехіометрія за аніоном.

Стехіометричний за Оксигеном магній оксид матиме вигляд Mg_3O_3 , тоді, за його суперпозицією з антиструктурою матриці, отримаємо відповідний кластер:



Для отримання 1 моль оксиду з природою дефекту типу вкоріненій метал, беремо δ моль кластеру і $(1 - \delta)$ моль матриці:



У результаті утворюється алюміній оксид із дефектами вкорінені атоми Mg та електронними дефектами в підґратці алюмінію.

Таким чином, на основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних оксидів на межі поділу MgO – Al₂O₃ (табл. 3).

Із табл. 3 видно, що під час реакції на поверхні магній оксиду можливе утворення дефектної фази з катйонними вакансіями та вкоріненням аніоном, а процеси на поверхні алюміній оксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненням магнієм (табл. 4).

Таблиця 3

Типи дефектів у стехіометричному магній алюмініаті

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катйоном	Стехіометрія за аніоном
MgO	Al ₂ O ₃	Al _{Mg}^{\bullet}} та O _{i}^{\prime\prime}}	Al _{Mg}^{\bullet}} та V _{Mg}^{\prime\prime}}
Al ₂ O ₃	MgO	Mg _{Al}^{\prime}} та V _{O}^{\bullet\bullet}}	Mg _{Al}^{\prime}} та Mg _{i}^{\bullet\bullet}}

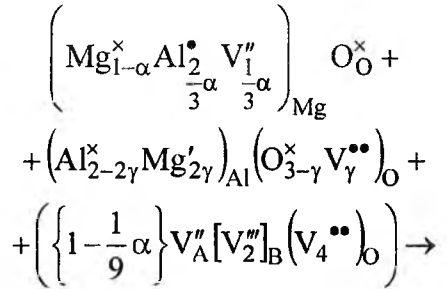
Таблиця 4

Типи дефектних оксидних фаз на поверхнях MgO та Al₂O₃

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна оксидна фаза)	Позначення кластеру
MgO	Al ₂ O ₃	(Mg _{1-\alpha}^x Al_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\prime\prime}})_{Mg} O_{O}^x}}}	(I)
		(Mg _{1-\beta}^x Al_{\beta}^{\bullet}})_{Mg} (O_{O}^x)_{(O_{0,5\beta}^{\prime\prime})_{i}}}}}}	(II)
Al ₂ O ₃	MgO	(Al _{2-2\gamma}^x Mg_{2\gamma}^{\prime}})_{Al} (O_{3-\gamma}^x V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O}}}	(III)
		(Al _{2-2\delta}^x Mg_{2\delta}^{\prime}})_{Al} (Mg_{\delta}^{\bullet\bullet})_{i}} (O_{3}^x)_O}}}	(IV)

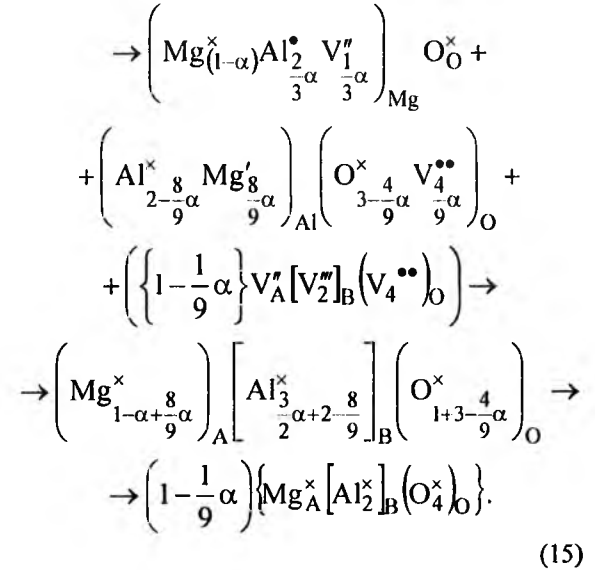
2.3. Механізм формування шпінельної структури магній алюмініату.

Внаслідок взаємодії кластерів (I) – (IV) дефектних оксидних фаз (табл. 4) проходять реакції утворення шпінельного магній алюмініату. Зокрема, кластер (I) з катйонними вакансіями взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями за схемою:

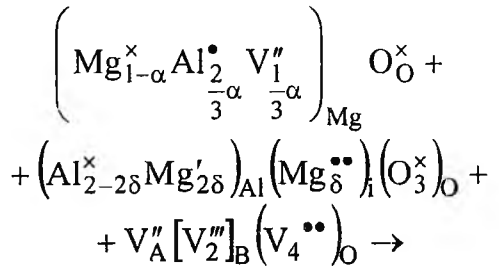


(якщо γ замінити на α за умови, що на один атом Магнію в алюмініаті припадає два атоми Алюмінію, то $1 - \alpha + 2\gamma = \left(\frac{2}{3}\alpha + 2 - 2\gamma \right) / 2$; $\gamma = \frac{4}{9}\alpha$),

тоді схему процесу взаємодії продовжимо так:

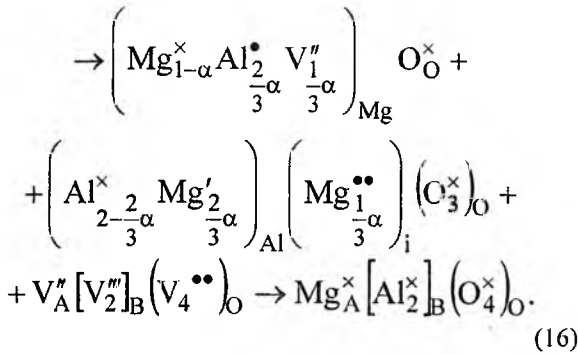


Взаємодія дефектних фаз оксидів з катйонними вакансіями (I) і вкоріненням магнієм (IV) запишеться наступним чином:

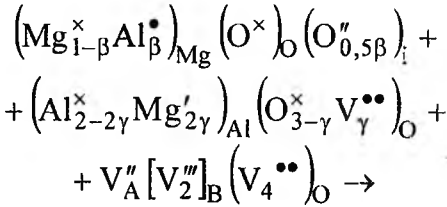


(після запису $1 - \alpha + 2\delta + \delta = \frac{1}{3}\alpha - 1 - \delta$; $\delta = \frac{1}{3}\alpha$)

схему механізму взаємодії запишемо так:

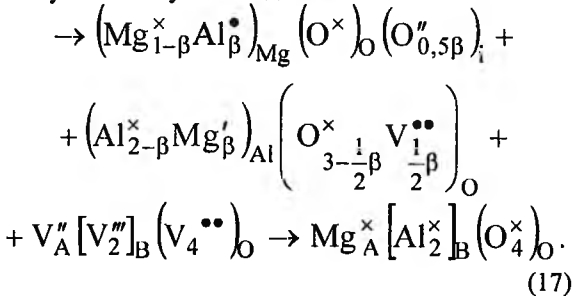


Взаємодія оксидів з вкоріненим аніоном (II) і аніонними вакансіями (III) виглядатиме за такою схемою:

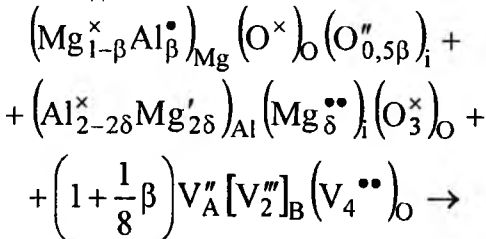


(після запису $1-\beta+2\gamma = \frac{1}{2}\beta = 1-1\gamma$; $\gamma = \frac{1}{2}\beta$)

схему механізму взаємодії запишемо так:

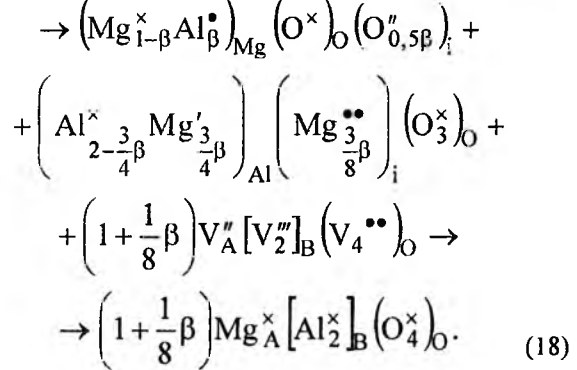


Взаємодія дефектних оксидів із вкоріненим аніоном (II) та вкоріненим магнієм (IV) матиме такий вигляд:



(після запису $1-\beta+2\delta+\delta = \frac{1}{2}\beta+1-\delta$; $\delta = \frac{3}{8}\beta$)

схему механізму взаємодії запишемо так:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється бездефектний шпінельний магній алюмінат стехіометричного складу $\text{Mg}_A^{\times} [\text{Al}_2^{\times}]_B \left(\text{O}_4^{\times} \right)_O$.

Висновки

1. Вперше на основі кристалоквазімічної моделі розглянуто механізм утворення стехіометричного бездефектного магній алюмінату, а також поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз $\text{MgO} | \text{Mg}_A^{\times} [\text{Al}_2^{\times}]_B \left(\text{O}_4^{\times} \right)_O | \text{Al}_2\text{O}_3$.

2. Встановлено природу дефектів в оксидах магнію і алюмінію та описано кристалоквазіструктурний механізм утворення стехіометричного магній алюмінату через взаємодію дефектних фаз оксидів магнію та алюмінію.

3. Застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання шпінельного магнієвого алюмінату, що можна використати під час прогнозування його властивостей, зокрема при цілеспрямованому введенні донорних та акцепторних домішок металоксидів.

4. У науковий обіг введено нову модель механізму формування шпінельної структури в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Література

1. J.A. Ball, M. Pirzada, R.W. Grimes, M.O. Zacate, D.W. Price, B.P. Uberuaga, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (48), 7621 (2005).
2. F.F.Canova, A.S. Foster, M.K. Rasmussen, K. Meinander, F. Besenbacher, J.V. Lauritsen, *Nanotechnology*, 23 (13), 325703 (2012).
3. H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, *Journal of Physics: Conference Series*, 215 (4), 012098 (2010).
4. H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Goësele, M. Zacharias, *Nanotechnology*, 17, 5157 (2006).
5. Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов, *Вопросы атомной науки и техники*, 15 (1), 160 (2006).
6. R.A. Fregola, F. Bosi, H. Skogby, *Periodico di Mineralogia*, 80 (1), 27 (2011).

7. J. Shou-Yong, L. Li-Bin, H. Ning-Kang, Z. Jin, L. Yong, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 225 (2000).
8. Г.И. Белых, В.Т. Грицына, Л.В. Удалова, *Вопросы атомной науки и техники*, 85 (3), 101 (2004).
9. Z. Ding, M. Zhang, J. Han, *Bulg. J. Phys.*, 30, 152 (2003).
10. C. Păcurariua, I. Lazăua, Z. Ecsedia, R. Lazăua, P. Barvinschib, G. Mărgineanc, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2–3), 707 (2007).
11. A. Saberria, F. Golestani-Fardb, M. Willert-Poradaa, Z. Negahdaria, C. Liebscher, B. Gosslerd, *Ceramics International*, 35 (3), 933 (2009).
12. K. Prabhakaran, D.S. Patil, R. Dayal, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, *Materials Research Bulletin*, 44 (3), 613 (2009).
13. З.З. Зиман, *Основи структурної кристалографії* (Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008).
14. Икамура Я, *Огнеупоры и их применение* (Москва, Металлургия, 1984).
15. Ф. Крегер, *Химия несовершенных кристаллов* (Москва, Мир, 1969).
16. M. Leslie, "Technical report," *Uk Science and Engineering Research Council - Daresbury Laboratory, Warrington (UK)*, 1982.
17. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, *Введение в химию твердофазных материалов* (Москва, Наука, 2006).
18. С.С. Лисняк, *Неорганические материалы*, 28 (9), 1913 (1992).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мислін Мар'яна Вікторівна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Старко Ірина Юрївна – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Н.Є. Шолух

Піноматеріали на основі неорганічного зв'язуючого

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
кв. Молодіжний, 20а, м. Луганськ, 91034, Україна*

Отримано піноматеріал на основі неорганічного зв'язуючого – натрій силікату. Запропоновано в якості піноутворювача використовувати алюмінієвий порошок. Крім того, для підвищення кратності спінування, при збереженні дрібнопористої структури, яка забезпечує достатню міцність під час стискання, до композиції додають натрій гідроксид і поверхнево-активну речовину – каучуковий латекс. Досліджено вплив співвідношення компонентів композиції на властивості піноматеріалу, що утворюється. Запропонована рецептура розробленої композиції, визначені параметри структури пор піноматеріалу, який утворюється, та його фізико-хімічні властивості. Показано, що для отримання піноматеріалу з певною кратністю спінування (~ 8) необхідно додавати близько 6 % алюмінієвого порошку від маси зв'язуючого, близько 7 % натрій гідроксиду та 0,7-0,8 % поверхнево-активної речовини. При цьому утворюється піноматеріал, який має низку цінних характеристик: поряд з негорючістю і нетоксичністю, широким температурним інтервалом застосування, він має низьку теплопровідність, достатню міцність під час стискання та інші цінні характеристики.

Ключові слова: піноматеріал, натрієве рідке скло, газоутворювач, алюмінієвий порошок, кратність спінування, натрій гідроксид, поверхнево-активна речовина, каучуковий латекс.

N.Ye. Sholukh

Foam Materials on the basis of an Inorganic Binding Agent

*East Ukraine Volodymyr Dahl National University,
20a, Molodizhny Bl., Luhansk, 91034, Ukraine*

The foam material on the basis of an inorganic binder – sodium silicate v- has been produced. It has been proposed to use aluminium powder as a foaming agent. In addition in order to improve the foaming magnification, keeping a fine porous structure, proving sufficient compressive strength, sodium hydroxide and a surfactant (surface active agent) – a rubber latex – were added to the composition. The influence of the ratio of the composition components on the properties of the foam material produced. The formulation of the composition produced has been proposed, the parameters of the pore structure of the foam material produced and its physical and chemical properties have been defined. It has been shown that in order to produce a foam material with the sufficient foaming magnification (~ 8) one should add some 6% of aluminium powder by weight of the binding agent, some 7% of sodium hydroxide and 0.7-0.8% of a surfactant. As a result the foam material has been produced, which has a number of significant properties: flame retardation and non-toxication. Wide temperature range of application; it has low thermal conductivity, sufficient compressive strength and other valuable characteristics.

Key words: foam, sodium silicate, gasifier, aluminum powder, the rate of expansion, caustic soda, surfactant, latex.

Стаття постуила до редакції 18.06.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Виробництво легких газонаповнених пластмас або пінопластів – порівняно молода галузь ви-

робництва. Для виробництва піноматеріалів застосовують різноманітні полімерні суміші. Широко використовуються піноматеріали на основі карбамідоформальдегідних, фенолоформальдегідних смол, знайшли також своє застосування епоксидні,

кремнійорганічні, полістирольні, полівінілхлоридні пінопласти [1].

Виробництво пінопластів розвивається швидкими темпами і має, на даний час, значну технічну базу. Пінопласти мають широкий спектр цінних характеристик. Специфічність властивостей цих матеріалів обумовлена наявністю чарункової структури. Низька уявна щільність та високі теплоізоляційні якості поєднуються в них з порівняно високими механічними показниками, які дозволяють розглядати пінопласти як конструкційні матеріали [2].

Поряд з піноматеріалами на основі полімерних сумішей ведуться розробки композицій на основі неорганічних зв'язуючих [3]. Так, широке застосування мають теплоізоляційні пористі матеріали неорганічного походження – так звані чарункові пенобетони [4]. Вони нетоксичні, негорючі, екологічно чисті, пожежо- та вибухобезпечні, мають широкий діапазон робочих температур. Саме тому розробці піноматеріалів неорганічного походження в останній час приділяється велика увага.

Серед мінеральних поризуємих матеріалів найбільший інтерес має розчин натрій силікату – натрієве рідке скло. Ця сировина є доступною і дешевою, що обумовлює її широке застосування. Крім того, рідке скло має багато цінних властивостей, що дає можливість використовувати композиції на його основі в різних галузях промисловості [5, 6].

I. Експериментальна частина

1. Існує багато різних способів одержання високопористих матеріалів. Основні з них це: газоутворення, піноутворення, високе водозатворення, утворення зернистої пористості (механічна диспергація), отримання механічного каркасу, спучування мінеральної і органічної сировини під час нагрівання, спосіб домішок, які вигоряють. Для отримання піноматеріалів обрано спосіб газоутворення, який оснований на виділенні газу в поризуємому матеріалі під час додавання до основної сировини спеціальних газоутворювачів. В якості газоутворювачів можна використовувати неорганічні та органічні речовини. Можливість застосування того чи того газоутворювача визначається наступними вимогами: газоутворення повинно бути рівномірним, максимально наближеним до теоретично можливого і протікати за оптимальної в'язкості маси, яка спучується; газоутворювачі повинні бути хімічно стійкими, нетоксичними та доступними.

2. Першим етапом роботи був підбір компонентів, що входять до композиції. В якості газоутворювача використано неорганічні речовини – алюмінієвий порошок або цинковий порошок. Ці газоутворювачі широко застосовуються у виробництві піноматеріалів. Під час взаємодії цих газо-

утворювачів з рідким склом утворюється водень, який спінює композицію.

II. Результати та обговорення

1. Органічні газоутворювачі не розглядалися через їх токсичність та високу вартість. У результаті дослідження було встановлено, що кращі результати співвідношення кратності спінування і кількості газоутворювача дає алюмінієвий порошок (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність кратності спінування піноматеріалу від кількості газоутворювача

Найменування показника	Газоутворювач					
	Алюмінієвий порошок			Цинковий порошок		
	2%	4%	7%	2%	4%	7%
Кратність спінування	1,3	3	5	1,2	1,5	2,5

2. Виходячи з отриманих даних (табл. 1), бачимо, що кращі показники дає алюмінієвий порошок: так під час введення 7 % алюмінієвого порошку в композицію кратність спінування складає – 5, тоді як під час введення тієї ж кількості цинкового порошку кратність спінування не перевищує 2,5. Таким чином, для отримання піноматеріалу обрано як газоутворювач – алюмінієвий порошок.

3. На рис. 1 наведена залежність кратності спінування від кількості газоутворювача, який вводиться в композицію.

У результаті досліджень було встановлено (рис. 1), що під час введення 2-3 % алюмінієвого порошку кратність спінування незначна – 1,5-2. Під час введення 6 % газоутворювача йде рівномірний підйом піни (кратність спінування складає – 5). Під час введення алюмінієвого порошку в кількості 7-8 % маємо інтенсивне газовиділення і різке зростання піни, але при цьому отримуємо крихкий матеріал з великими рваними порами. Введення газоутворювача в кількості, що перевищує 8 %, призводить до зниження кратності спінування із-за надлишку алюмінієвого порошку в суміші. Оптимальною кількістю газоутворювача для розробленої композиції слід вважати 6 % мас.

Для збільшення кратності спінування додавали в композицію натрій гідроксид. Збільшення лужності рідкого скла призводить до зростання кратності спінування за рахунок виділення додаткової кількості водню в результаті реакції алюмінію з натрій гідроксидом.

4. У композицію з алюмінієвим порошком (6 %) додавали натрій гідроксид і спостерігали зростання кратності спінування. Залежність кратності спінування від кількості натрій гідроксиду наведена на рис. 2.



Рис. 1. Залежність кратності спінування піноматеріалу від кількості газоутворювача.



Рис. 2. Залежність кратності спінування піноматеріалу від кількості натрій гідроксиду.

Як видно з рис. 2, під час введення в композицію натрій гідроксиду в кількості 5 % піноутворення проходить незначно, тоді як під час введення 10 % натрій гідроксиду – кратність спінування сягає 9,5. Але піноматеріал під час додавання натрій гідроксиду більше 7 % стає крихким з неоднорідними рваними порами. Оптимальною кількістю натрій гідроксиду є 7 %.

5. У композицію також вводили отверджувач та поверхнево-активну речовину (ПАР). Ці речовини додаються до композиції з метою, щоби не допустити зниження кратності спінування в період додаткового структурування піни та її стабілізації. Однією з найважливіших функцій ПАР під час отримання піноматеріалів є стабілізація піни до досягнення системою необхідної в'язкості.

Введення в рецептуру ПАР лише у визначеній кількості підвищує міцність піноматеріалів. При надлишковій кількості ПАР, хоча й забезпечують дрібнопористу структуру піноматеріалів, але знижують їх міцність під час стискання, тому що проявляють пластифікуючу дію. В якості ПАР застосовували каучуковий латекс. Під час введення латексу має місце зниження крихкості матеріалу, зростання міцності та кратності спінування, утворення дрібних однорідних пор.

6. У результаті експериментальних досліджень була розроблена композиція для отримання піноматеріалу на основі натрієвого рідкого скла густиною 1,44-1,47 г/см³ та силікатним модулем

2,7-3,0. До складу композиції також вводили наповнювачі: діабаз, молотий мармур, крейду, бентонітові глини.

Зразки піноматеріалу виготовляли наступним чином. У змішувач додавали всі вихідні сухі компоненти композиції і перемішували. Окремо в іншому змішувачі розчиняли ПАР і натрій гідроксид в натрієвому рідкому склі. Потім змішували всі компоненти в лабораторних циліндричних формах, у яких відбувається вспінювання та отвердження композиції.

Отримання піноматеріалу можна умовно поділити на наступні стадії:

- 1) індукційний період газоутворення – до 25 хв.;
- 2) спінування – до 10 хв.;
- 3) індукційний період, протягом якого протікає додаткове структурування піни і її стабілізація – до 5 хв.;

4) екзотермічний процес, протягом якого піноматеріал нагрівається до 343-353 К і відбувається значне виділення газу – до 5 хв.

По закінченні екзотермічного процесу піноматеріал набуває формостійкості та часткової механічної міцності. Повну механічну міцність піноматеріал набуває через 7-14 діб у залежності від температури навколишнього середовища.

Рецептура композиції для отримання піноматеріалу наведена в табл. 2.

7. Для характеристики структури пор піноматеріалу використовували метод мікроскопії [7]. Отриманий піноматеріал мав однорідну структуру, закриті пори, високі фізико-механічні властивості, широкий діапазон робочих температур. Параметри структури пор розробленого піноматеріалу наведено в табл. 3.

Таблиця 2
Рецептура композиції для отримання піноматеріалу

Найменування компонента	Вміст компонента, % мас.
Натрієве рідке скло	39,0
Газоутворювач	2,3
Натрій гідроксид	2,7
ПАР	0,75
Отверджувач	0,75
Наповнювач	54,5

Таблиця 3
Параметри структури пор розробленого піноматеріалу

Найменування показника	
Кількість пор на 1 см ² у перпендикулярному розрізі, шт	240
Кількість пор на 1 см ² у паралельному розрізі, шт	255
Діаметр чарунок, мкм	70
Коефіцієнт форми чарунок	0,94
Рівень неоднорідності структури, %	98

Фізико-механічні показники розробленого піноматеріалу наведені в табл. 4. Основні характеристики піноматеріалів визначались за стандартними методиками для визначення фізико-механічних властивостей піноматеріалів [7].

Таблиця 4
Фізико-механічні показники розробленого піноматеріалу

Найменування показника	Числові значення
Щільність, кг/м ³	250
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,055
Кратність спінування	8
Міцність під час стискання, МПа	0,4
Водопоглинання, %	13,0
Температура експлуатації, К	233-1073
Зміна лінійних розмірів за температури 393 К, %	0,4
Зміна маси за температури 393 К, %	0,5
Горючість	Не горить

Висновки

1. Отримання піноматеріалів на основі неорганічних зв'язуючих є актуальним, тому що такі піноматеріали відрізняються низкою цінних характеристик (негорючість, нетоксичність тощо), низкою вартістю, а технологія їх виготовлення не потребує великих капітальних витрат.

2. Розроблений піноматеріал на основі неорганічного зв'язуючого – натрієвого рідкого скла. Даний піноматеріал має високі фізико-механічні та теплоізоляційні властивості, міцність під час стискання.

3. Розроблений піноматеріал можна використувати в якості теплоізоляційного матеріалу для теплових та атомних електростанцій, що дозволить у значній мірі зекономити теплову енергію. Піноматеріал можливо використувати для ізоляції трубопроводів, у будівництві для ізоляції нафто- і газопроводів.

Література

1. А.А. Берлин, Ф.А. Шутов, Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров (Химия, Москва, 1978).
2. В.В. Опекунов, Конструкційно-теплоізоляційні будівельні матеріали на основі активованих сировинних компонентів (Видавничий дім "Академперіодика", Київ, 2001).
3. Л.А. Абдрахманова, И.В. Соловьева, Д.А. Солдатов, В.Г. Хозин, VIII Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" (2002), с. 67.
4. О.Н. Верещагин, Строительная альтернатива, (1), (2002).
5. Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
6. П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев, Растворимое стекло (Промстройиздат, Москва, 1956).
7. Ю.П. Горлов, Лабораторный практикум по технологии теплоизоляционных материалов (Высшая школа, Москва, 1982).

Шолух Наталія Євгенівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри технології високомолекулярних сполук Інституту хімічних технологій.

УДК 744.723:543.51:543.421.424

О.О. Дудік¹, Т.В. Кулик¹, Б.Б. Паляниця¹, С.С. Тарнавський²

Адсорбція та хімічні перетворення дециламіну на поверхні кремнезему

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна*

²*Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України, вул. Заболотного, 150, м. Київ, 04163, Україна*

Досліджено адсорбцію та термічні перетворення дециламіну на поверхні високодисперсного кремнезему за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії. Розраховано константу адсорбційної рівноваги, величину граничної адсорбції аміну на поверхні кремнезему та кінетичні параметри реакцій утворення децену та амоніаку під час термолізу дециламіну на поверхні кремнезему.

Ключові слова: дециламін, кремнезем, адсорбція, термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія, ІЧ-спектроскопія.

O.O. Dudik¹, T.V. Kulyk¹, B.B. Palyanytsya¹, S.S. Tarnavskiy²

Adsorption and Chemical Transformations of Decylamine on Silica Surface

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, 150, Akademika Zabolotnogo Str., Kyiv, 04163, Ukraine*

Adsorption of decylamine on high-dispersed silica has been investigated. The used methods are IR spectroscopy, thermogravimetry and temperature programmed desorption mass spectrometry. The constant of adsorptional balance, value of amine limiting adsorption and the kinetic parameters of the formation of ammonia and decene on silica surface are calculated.

Key words: decylamine, silica, adsorption, temperature-programmed desorption mass spectrometry, infrared spectroscopy.

Стаття поступила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Розробка нових гібридних органічно-неорганічних наноматеріалів на основі аліфатичних амінів та кремнезему має практичне значення. Такі матеріали можуть знайти застосування як високо-ефективні адсорбенти, каталізатори, стаціонарні фази для хроматографії тощо. Під час очищення стічних вод від аліфатичних амінів використовують різноманітні методи [1-3]. Збільшенню ефективності використання адсорбентів від небезпеч-

них аміновмісних ксенобіотиків для аналізу та очищення стічних вод багато в чому сприяє з'ясування механізмів взаємодії амінів з поверхнею кремнезему. При $pH > 2$ (поблизу точки нульового заряду кремнезему) аміногрупи знаходяться у протонізованому стані, завдяки чому алкіламіни міцно зв'язуються з поверхнею кремнезему. Адсорбцію аліфатичних амінів на поверхні кремнезему досліджено в роботах [4, 5] методами ІЧ-спектроскопії, Х-променевого аналізу, термогравіметрії. Проте, ці методи не дозволяють встановити детальні

механізми взаємодії амінів з кремнеземом. Тому, в цій роботі була зроблена спроба використати можливості методу термопрограмової десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС) у дослідженні механізмів взаємодії амінів з поверхнею пірогенного кремнезему на прикладі дециламіну.

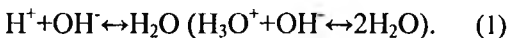
I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали для дослідження.

У роботі було використано дециламін (каталог «Fluka»), високодисперсний аморфний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею за методом БЕТ $S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$ виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, стандартитри NaOH та HCl класифікації “х.ч.”. Зразок кремнезему був попередньо прогрітий 2 год. за 673 K для видалення адсорбованих органічних домішок.

1.2. Методи дослідження.

1. Адсорбцію дециламіну на поверхні кремнезему з водних розчинів у діапазоні концентрацій $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л вивчали в статичних умовах за температури $(293 \pm 2 \text{ K})$. З цією метою до наважок кремнезему (0,2 г) додавали 20 мл водного розчину аміну та періодично перемішували 1 год. Після цього суспензії 20 хв. центрифугували за 8000 об./хв. Твердий залишок відділяли та сушили за кімнатної температури. Концентрацію дециламіну у вихідних та у рівновагових розчинах визначали методом кислотно-основного титрування [6]. Цей метод заснований на протолітичній реакції:



У конічну колбу, що містила розчин аміну, додавали 2-3 краплі індикатору (0,1% водний розчин метилового помаранчевого), титрували 0,005 моль/л хлоридною кислотою до переходу забарвлення розчину з жовтого в рожеве. Розрахунки концентрації аміну проводили за формулою:

$$C_{\text{аміну}} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} / V_{\text{аміну}}. \quad (2)$$

Величину адсорбції дециламіну (A) розраховували за стандартною формулою:

$$A = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{рівн.}}) \cdot V / m, \quad (3)$$

де $C_{\text{вих.}}$ – концентрація аміну у вихідному розчині (моль/л);

$C_{\text{рівн.}}$ – концентрація аміну у розчині після адсорбції (моль/л);

V – об'єм розчину (мл);

m – маса зразка сорбента (г).

Зразки з концентрацією $0,6 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ дециламіну на поверхні кремнезему були одержані методом просочування кремнезему розчином аміну у воді та гексані. До 1 г кремнезему додавали 25 мл водного або інертного розчину аміну, перемішували і 24 год. витримували за кімнатної температури та сушили за кімнатної температури. Одержані

зразки використовували для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії і ТПД МС.

2. ІЧ-спектроскопічні дослідження проведені на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet) з використанням приставки дифузного відбиття. Використовувався метод розведення зразка в KBr в масовому співвідношенні 1:5 (загальна маса складала 0,3 г). За ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна) з йонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною у роботах [7, 8].

II. Результати та обговорення

1. Ізотерма адсорбції дециламіну на поверхні кремнезему відноситься до L-типу за класифікацією Джайлса [9] (рис. 1). Лінеаризацією ізотерми було отримано константи адсорбційної рівноваги та величини граничної адсорбції ($K_p = 2,3 \times 10^2 \text{ л/моль}$, $A_\infty = 0,31 \text{ ммоль/г}$, коефіцієнт апроксимації $R^2 = 0,971$).

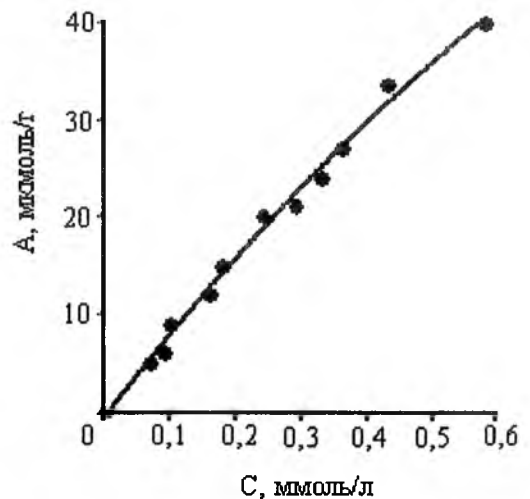


Рис. 1. Ізотерма адсорбції дециламіну з водного розчину на поверхні кремнезему.

2. В ІЧ-спектрах дециламіну на поверхні кремнезему були зафіксовані смуги поглинання 2858, 2928 та 2962 см^{-1} , що відповідають антисиметричним і симетричним валентним коливанням зв'язку C–H для $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ груп та смуга поглинання близько 1470 см^{-1} , що обумовлена деформаційними антисиметричними коливаннями C–H зв'язків метильних груп (рис. 2). Також присутні смуги поглинання, які відповідають симетричним деформаційним коливанням протонованої аміногрупи NH_3^+ за 1525 см^{-1} [10], що свідчить про утворення алкіламонієвої солі по силанольній групі поверхні. Смуга поглинання антисиметричних деформаційних коливань $\delta(\text{N-H})$ на поверхні кремнезему не зафіксована, оскільки вона накладається на смугу поглинання адсорбованої води за 1630 см^{-1} .

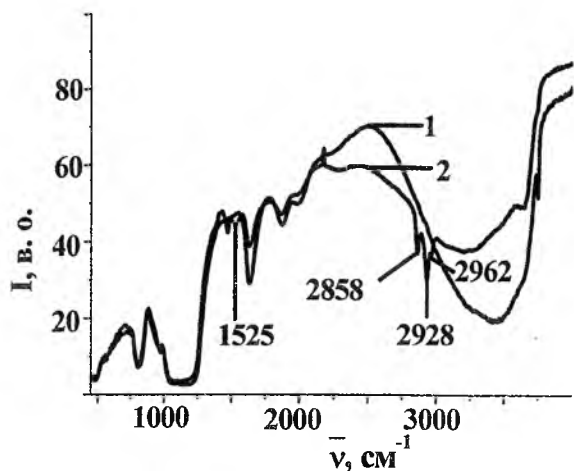


Рис. 2. ІЧ-спектри кремнезему (1) та зразка дециламіну на поверхні кремнезему 0,6 ммоль (2) (зразок отриманий з гексану).

3. Були проведені термодесорбційні дослідження зразків дециламіну, одержаних методом просочування поверхні кремнезему розчином аміну у воді чи гексані (рис. 3, 4), та, відповідно, мас-спектри продуктів термолізу за різних температур у діапазоні 271-1073 К. Як відомо [11], у спектрах аліфатичних амінів найбільш інтенсивним йоном є йон з m/z 30, який утворюється з молекулярного йону аміну в результаті розриву С-С зв'язку в β -положенні до аміногрупи. Крім того, в спектрах спостерігається гомологічна «амінна серія» йонів з m/z 30, 44, 58, 72, 86, 100 тощо. Слід зазначити, що в спектрах не спостерігається йон, який би відповідав йону NH_3^+ . Молекулярний йон при цьому має низьку інтенсивність і вона зменшується в гомологічному ряду зі зростанням кількості метиленових груп у молекулі.

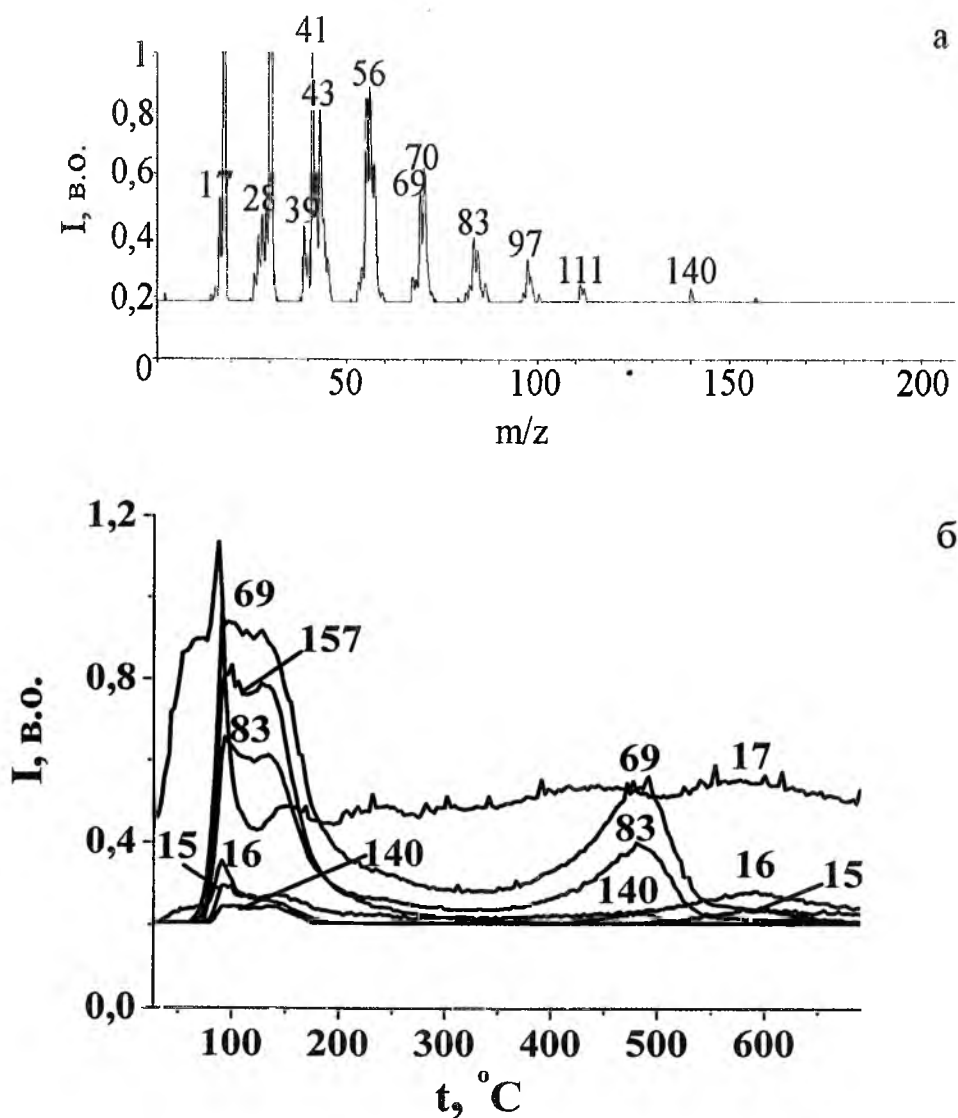


Рис. 3. Мас-спектр продуктів термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему за 753 К (а) і криві термодесорбції, побудовані за молекулярним йоном дециламіну з $m/z = 157$, молекулярним йоном децена з $m/z = 140$, фрагментним йоном децена з $m/z = 83, 69$ та йонам аміаку з $m/z = 17, 16, 15$ (зразок отриманий з водного розчину) (б).

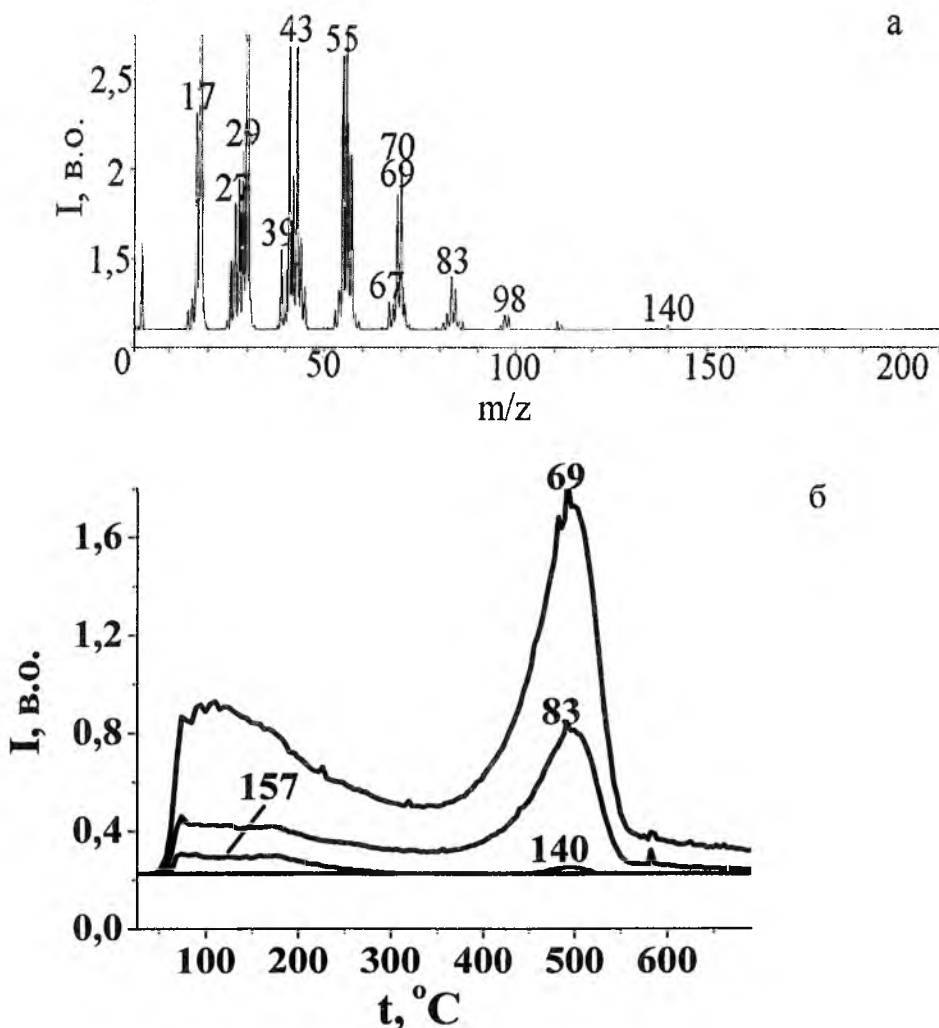
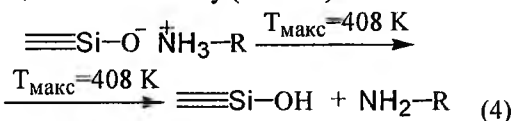
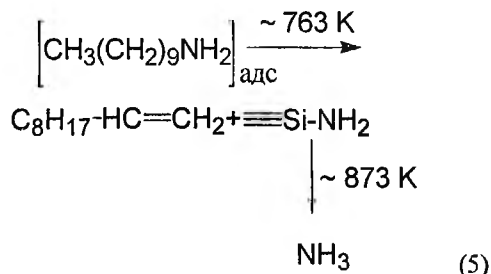


Рис. 4. Мас-спектр продуктів термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему за 773 К (а) і криві термодесорбції, побудовані за молекулярним йоном дециламіна з $m/z = 157$, молекулярним йоном децена з $m/z = 140$ та фрагментним йоном децена з $m/z = 83, 69$ (зразок отриманий з розчину гексана) (б).

4. Аналіз мас-спектрометричних даних показав (рис. 3, 4), що десорбція дециламіну в молекулярній формі з поверхні кремнезему відбувається в дві стадії (рис. 3, I, II). Очевидно, стадія I обумовлена фізично сорбованою формою аміну, а стадія II обумовлена розкладом алкіламонієвого адсорбційного комплексу (схема 1):



5. Високотемпературна стадія термолізу III обумовлена процесами дезамінування аміну з виділенням у молекулярній формі децену ($M_r = 140$ Да), а стадія IV відбувається з десорбцією аміаку (схема 2). Співставивши літературні мас-спектри з електронних баз даних амоніаку та метану та порівнявши їх з мас-спектрами та ТПД-кривими ліній 17, 16, 15, 14, 13, 12, встановлено, що четверта стадія десорбції амінів обумовлена десорбцією аміаку (схема 2):



6. Були розраховані кінетичні параметри реакції утворення децену з хемосорбованого фрагмента дециламіну на поверхні кремнезему за даними ТПД МС (табл. 1). Як показав розрахунок, дезамінування та десорбція амоніаку на поверхні кремнезему відбуваються за першим порядком.

7. Було виявлено, що третя високотемпературна стадія найбільш виражена під час термолізу зразків, отриманих методом просочування кремнезему розчином відповідного аміну у гексані (рис. 4). Це можна пояснити тим, що в інертному розчиннику амін присутній у молекулярній формі,

Кінетичні параметри реакцій утворення децену та амоніаку під час термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему

Реагент	T_{\max} , К	m/z	n	E^* , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	k_0 , с^{-1}	$\frac{\Delta S^*}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	R^2
Дециламін	753	83	1	146	$6,51 \cdot 10^7$	-104,75	0,962
	873	15	1	144	$1,29 \cdot 10^6$	-138,27	0,977
	871	16	1	151	$3,39 \cdot 10^6$	-129,89	0,950

а у водному розчині переважає протонувана форма. Інтенсивність піків на кривих термодесорбції для йонів з масами 83 та 157 до 473 К обумовлена ефективною процесів десорбції фізично сорбованого аміну та розкладу йонного комплексу (схема 1). Тому інтенсивність піків для йонів з масами 84 та 157 для зразка, отриманого з водного розчину, перевищує інтенсивність цієї лінії для зразка, отриманого з інертного розчину. За температури близько 773 К інтенсивність лінії для йону з масою 83 збільшується в 2 рази для зразка, отриманого з інертного розчину. Тобто ефективність процесу утворення алкену вища для зразків, отриманих з інертного розчинника. Це обумовлено тим, що за формування хемосорбованого аміну відповідальна нейонізована форма аміну.

8. Термогравіметричні дані, одержані для зразків дециламіну на поверхні кремнезему, узгоджуються з даними ТПД МС. На рис. 5 а представлено криві ДТГ для вихідного кремнезему (крива 1), дециламіну, імпрегнованого на поверхні кремнезему з водного розчину (крива 2) та гексану (крива 3), дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (крива 4). На рис. 5 б представлено ТГ і ДТГ криві для дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему. Перший пік має $T_{\max} = 333$ К. Другий пік з $T_{\max} = 619$ К характеризує відповідно десорбцію аміну і також характеризує десорбцію хемосорбованої води за рахунок дегідроксилювання. Для зразків дециламіну на поверхні кремнезему (0,6 ммоль/г), отриманих методом просочування з водного розчину та гексану,

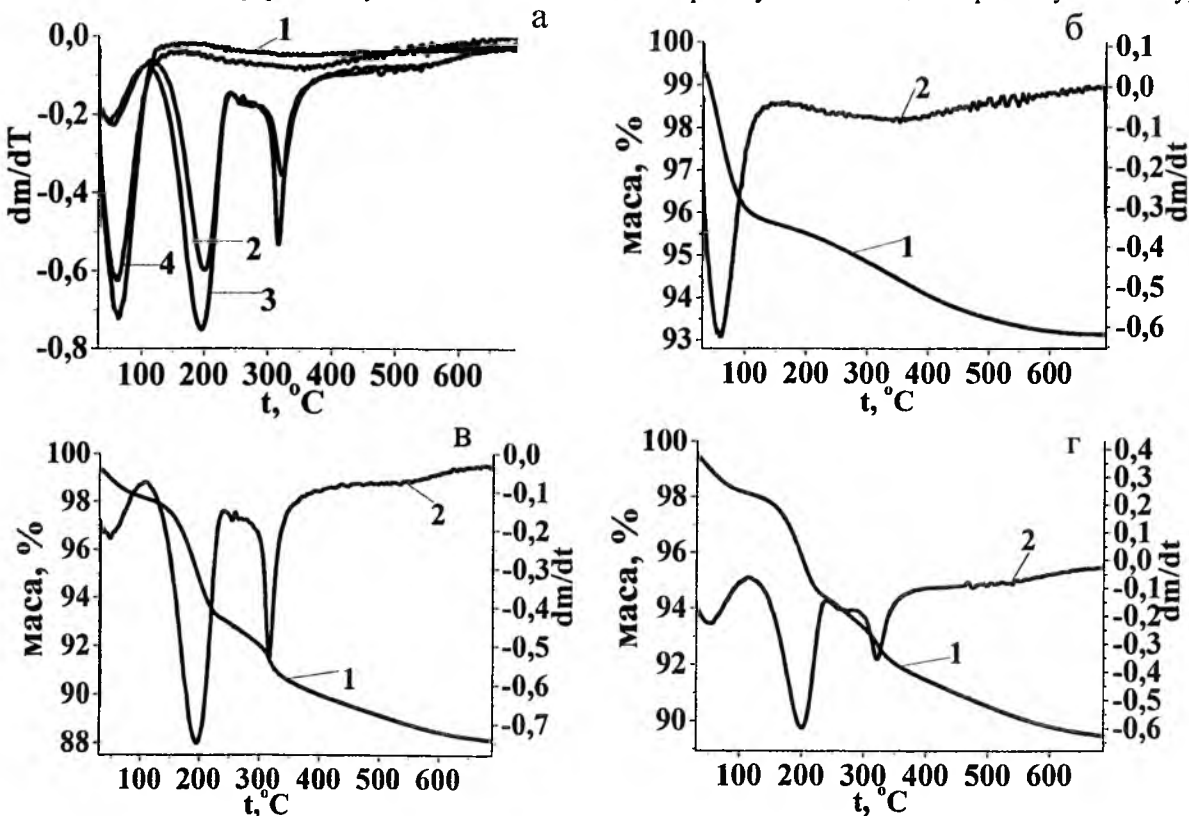


Рис. 5. Криві ДТГ для вихідного кремнезему (1), дециламіну, імпрегнованого на поверхні кремнезему з водного розчину (2) та гексану (3), дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (4) (а); ТГ (1) та ДТГ (2) криві для дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (40 ммоль/г) (б) та імпрегнованого на поверхні кремнезему з гексану (в) і з водного розчину (г) (0,6 ммоль/г).

розрахована втрата маси складає: $0,6 \text{ ммоль/г} \times 157 \text{ г/моль} = 94,2 \text{ мг/г}$ (9,42 %). За ТГ даними значення втрати маси для зразка дециламіну на поверхні кремнезему (0,6 ммоль/г), отриманого методом просочування з гексану (рис. 5 в), становить 11,34 % та з водного розчину (рис. 5 г) – 10,04 %. Для зразка дециламіну на поверхні кремнезему, отриманого методом просочування з гексану, втрата маси за першим піком менше, ніж для зразка з води і становить 0,994 %. Для зразка з води втрата маси за першим піком – 1,159 %. Для зразка з гексану другий пік з $T_{\text{макс}} = 468 \text{ К}$ характеризує втрату маси в 4,66 %, третій пік з $T_{\text{макс}} = 589 \text{ К}$ – 3,63 %, останній пік з $T_{\text{макс}} = 804 \text{ К}$ – 0,95 % (рис. 5 в). Для зразка з води другий пік з $T_{\text{макс}} = 473 \text{ К}$ характеризує втрату маси в 3,4 %, третій пік з $T_{\text{макс}} = 594 \text{ К}$ – 2,46 %, останній пік з $T_{\text{макс}} = 805 \text{ К}$ – 1,23 % (рис. 5 г).

Висновки

1. Отримано ізотерму адсорбції дециламіну на поверхні кремнезему. Лінеаризацією ізотерми розраховано константу адсорбційної рівноваги та величину граничної адсорбції.

2. Методом ТПД МС встановлено, що процеси десорбції/деструкції дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему, відбуваються в декілька стадій: перша пов'язана з десорбцією фізично сорбованого аміну; друга – з розкладанням алкіламонієвої солі по силанольній групі і десорбцією аміну в молекулярній формі; третя високотемпературна стадія відбувається з десорбцією в молекулярній формі продукту дезамінування – відповідного алкену; четверта обумовлена десорбцією амоніяка. Розраховано кінетичні параметри реакцій утворення алкену та амоніяку.

Література

1. J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Zilio-Grandi, *Toxicol. and Environ. Chem.*, 34 (2), 113 (1992).
2. С.В. Свергузова, Л.А. Порожнюк, *Коммунальное хозяйство*, 47, 125 (2003).
3. P. Jandera, K. Ventura, R. Hladnikova, J. Churacek, J. *Liq. Chromatogr.*, 17 (1), 69 (1994).
4. A. Vidyadhar, K.H. Rao, I.V. Chernyshova et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 256 (1), 59 (2002).
5. C. H. Rochester, G. H. Yong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part 1*, 76 (5), 1158 (1980).
6. F.E. Critchfield, J.B. Johnson, *J. Anal. Chem.*, 30 (7), 1247 (1958).
7. T.V. Kulik, N.N. Vlasova, B.B. Palyanytsya, O.V. Markitan, L.P., *J. Coll. Interface Sci.*, 351, 515 (2010).
8. K.S. Kulyk, V.V. Ishchenko, B.B. Palyanytsya, V.P. Khylya, M.V. Borysenko, T.V. Kulyk, *J. Mass Spectrometry*, 45, 750 (2010).
9. Г. Парфит, К. Рочестер, *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел* (Мир, Москва, 1986).
10. А. Смит, *Прикладная ИК-спектроскопия* (Мир, Москва, 1982).
11. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии* (БИНОМ, Москва, 2003).

Дудік Олесь Олександрівна – провідний інженер лабораторії кінетики і механізмів хімічних перетворень на поверхні твердих тіл.

Кулик Тетяна Володимирівна – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії кінетики і механізмів хімічних перетворень на поверхні твердих тіл.

Паляниця Борис Борисович – молодший науковий співробітник.

Тарнавський Сергій Степанович – молодший науковий співробітник.

В.Л. Челябин, І.Ф. МIRONЮК

Одержання, будова та електрохімічні властивості наночастинок оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами одержання та структурно-морфологічними характеристиками ультрадисперсних оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм. Досліджено вплив зазначених характеристик на процеси струмоутворення в літєвих джерелах струму (ЛДС) з катодами на основі синтезованих наноматеріалів. Показано, що під час рідкофазного синтезу TiO_2 корегування величини ступеня гідроксильованості ($0 \leq n \leq 6$) комплексного прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(4-n)}$ шляхом зміни рН середовища дозволяє впливати на геометричні параметри його октаедрів TiO_6 і в такий спосіб забезпечує одержання поліморфних модифікацій титан діоксиду з наперед заданою кристалічною структурою. Вивчені процеси струмоутворення в літєвих джерелах струму з катодом на основі гідратного анатазу, рутилу та аморфних політитанатних кислот $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Основний вклад у питому енергетичну ємність зазначених матеріалів вносить не електрохімічна інтеркаляція йонів Li^+ в об'єм частинок, а побічні реакції за участю продуктів дисоціації молекул води та літійвмісної солі електроліту, результатом яких є утворення на їх поверхні літій фториду. Дослідження електрохімічної інтеркаляції йонів літію у мезопористий наноаморфний анатаз дозволило з'ясувати, що із збільшенням об'єму пор матеріалу зростає питома електрична ємність ЛДС, де його використано в якості основи катодної композиції. Експериментально доведено, що основний вклад у питому ємність катодів на основі дегідратованих оксидних матеріалів вносять електрохімічні реакції утворення літійвмісних фаз в об'ємі частинок, тоді як за умови використання гідратованих оксидних матеріалів домінують процеси формування літєвих сполук на їх поверхні. Вивчені умови формування наночастинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ шляхом хімічного осадження $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і з'ясовано, що їх морфологія визначається температурою реакційного середовища синтезу та набутим хімічним станом поверхні. Струмоутворення ЛДС з катодами на основі магній гідроксиду реалізується завдяки утворенню гідрокарбонатів літію та вкоріненню йонів Li^+ у канали шаруватої структури $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Ключові слова: солянокислотний гідроліз, рутил, анатаз, пірогенний титан діоксид, магній гідроксид, електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, літій фторид, карбонатні групування, літєве джерело струму, катодний матеріал, питома електрична ємність.

V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk

Obtaining, Structure and Electrochemistry Nanoparticles of Titania, Magnesia and its Hydrated Forms

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

It was found out that the phase state of titania, obtained by hydrolysis of TiCl_4 by hydrochloric acid, is determined by the type and spatial organization of formed titanium-containing hydrocomplexes. Crystallization of a certain phase of TiO_2 is possible in case of equality or proximity of the average values of the distances $\text{Ti}-\text{O}$ for precursor molecules and in TiO_6 octahedron of a certain polymorphic modification. Specific capacity of lithium current source (LCS) with cathodes based on TiO_2 is determined by phase material, morphology, surface state and its hydration degree. Discharge process includes the following stages: passivation of the electrode surface by products of the electrolyte destruct, intercalation of Li -ion into the cathode, the formation in the surface layer of LiHCO_3 , Li_2CO_3 , LiOH and Li_2O . Isomorphic intercalation of iron ions in the structure of titania ($\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$) is proved and the dependence of the phase composition of dispersion on the doping degree is fixed. Specific capacity of LCS with cathode ($975-2700 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) based of polytitanic acid $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}(\text{OH})_2$ is the result of the electrolyte resistance against decomposition, which ensured by the presence of adsorbed carbonates. Specific capacity of LCS based on fumed TiO_2 (to $1550 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) is the result of increasing the amount of absorption centers for Li^+ as a

result of cracks generation in the material particles surface layers at the relaxation of mechanical tensions arising around nucleus of the phases $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ and LiF . Morphology of magnesium hydroxide nanoparticles obtained by sedimentation is defined by sintering temperature and the surface. Current formation of LCS with cathodes based on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ based on the intercalation of lithium ions in the structure channel to hydroxyl protons.

Key words: hydrochloric-acid hydrolysis, anatase, rutile, fumed titania, magnesium hydroxide, electrochemical intercalation, impedance spectroscopy, lithium fluoride, carbonate groups, lithium current source, cathode material, specific capacity.

Стаття поступила до редакції 20.05.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Сучасні досягнення в галузі неорганічної хімії, які стосуються одержання матеріалів із частинками нанометричного розміру, дають надію на те, що у найближчий час на їх основі будуть створені нові електродні матеріали для літєвих та літій-йонних електрохімічних джерел струму із високою енергетичною спроможністю, які задовольняють запити на розробку потужних батарейних систем генерування та збереження електричної енергії для відновлювальної енергетики, електромобілебудування та інших електротехнічних пристроїв.

За структурними ознаками, найбільш придатними для інтеркаляційних процесів струмоутворення в літєвих джерелах струму (ЛДС) є матеріали шаруватої або каналної будови. Крім того, електродні матеріали повинні бути електропровідними, мати велику сорбційну ємність щодо йонів літію, забезпечувати швидкий транспорт йонів літію структурними каналами до місця їх локалізації, не змінювати атомну будову та координаційне оточення катйонів під час їх вкорінення і не брати участь у побічних хімічних реакціях з електролітом.

Серед шаруватих сполук відомими катодними матеріалами є графітований карбон, ферум (II) сульфід, ванадій (V) та манган (IV) оксиди. Каркасну будову мають наступні електродні матеріали: ферум (III) фторид, купрум (II) оксид, літійовані кобальт (III) або ферум (III) оксиди тощо. Проте зазначені матеріали мають низьку енергетичну спроможність – їх питома електрична ємність не перевищує $200\text{--}250 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, а їх структура деградує в циклах інтеркаляції-деінтеркаляції йонів літію.

Поміж інших матеріалів, а саме оксидів та гідроксидів металів, особливий інтерес представляють доступні і екологічно безпечні поліморфні модифікації ультрадисперсного TiO_2 – анатаз та рутил, а також лусковидні нанокристали $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Незважаючи на те, що на даний час публікації щодо їх ефективності як електродних матеріалів носять фрагментарний характер, вони свідчать про перспективність їх використання в ЛДС.

Аналізуючи літературні джерела інформації, сформульовано актуальність досліджень, а саме:

1) розглянуто особливості атомної будови поліморфних модифікацій титан діоксиду, політитанатних кислот, оксиду та гідроксиду магнію; 2) здійснено критичний аналіз методів одержання TiO_2 , MgO та $\text{Mg}(\text{OH})_2$, які можуть забезпечити контрольований хід синтезу з метою отримання ультрадисперсних частинок із заданими фізико-хімічними властивостями; 3) охарактеризована енергетична спроможність електродних матеріалів новітніх літєвих та літій-йонних джерел струму; 4) зроблена спроба узагальнити відомі наукові дані про зв'язок функціональної активності частинок оксидів та гідроксидів металів у реакціях струмоутворення ЛДС з їх атомною будовою; 5) наголошено на необхідності створення нових катодних матеріалів з більшою питомою електричною ємністю, стабільних щодо структурної деградації під час електрохімічного вкорінення йонів Li^+ ; 6) сформульовані актуальні питання майбутнього вдосконалення ЛДС, де у ролі катодного матеріалу доцільно використовувати оксиди та гідроксиди металів із частинками нанометричного масштабу.

Проведення комплексних досліджень, які передбачають з'ясування впливу атомної будови, ступеня дисперсності, морфології та хімічного стану поверхні частинок, отриманих за умов рідкофазного (TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) або газофазного (високодисперсний матеріал у вигляді монокристалічних анатазу і рутилу) синтезу, на перебіг струмоутворюючих процесів у катодах, сформованих із зазначених матеріалів, є актуальним завданням, яке і складає предмет дослідження.

Об'єкт дослідження: морфологічні та структурні властивості оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм; електрохімічні характеристики літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

Предмет дослідження: процеси утворення кристалічних фаз під час рідкофазного синтезу оксидних, гідроксидних матеріалів за участю базових прекурсорів – $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та струмоутворюючі реакції в літєвих джерелах струму з катодами на основі нанокристалів рутилу, анатазу та $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Мета дослідження: з'ясувати вплив кристалохімічних, морфологічних характеристик ультрадисперсних оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм на електрохімічні властивості катодів ЛДС на їх основі.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- виявити умови утворення нанокристалітів анатазу, брукіту або рутилу та аморфних політитанатних кислот під час їх синтезу з використанням розчину $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$;
- дослідити структурний та морфологічний стан нанокристалітів $\text{Mg}(\text{OH})_2$, осаджених з розчину $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а також їх термічну конверсію в MgO ;
- встановити закономірності інтеркаляції (деінтеркаляції) йонів літію в катодні матеріали на основі оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм;
- з'ясувати вплив гідратованості оксидних матеріалів на перебіг струмоутворюючих реакцій;
- отримати складний оксидний матеріал $\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$, в якому частина йонів титану ізоморфно замінена на ферум (III) та дослідити його фазовий стан і структурні характеристики.

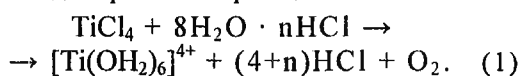
I. Експериментальна частина

Для вирішення поставлених завдань використано низку взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів і методик: рН-метрія, X-променевоструктурний аналіз, низькотемпературна адсорбція азоту, спектроскопія хімічного потенціалу, ІЧ-спектроскопія, імпедансна та мессбауерівська спектроскопія, дериватографія, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, трансмісійна електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, X-променевоелектронна спектроскопія. Обробку експериментальних даних, одержаних під час дослідження структурних параметрів та спектральних характеристик матеріалів, здійснювали за допомогою математичного апарату пакетів програм Statistica 6.0.

II. Результати та обговорення

2.1. Технологічні аспекти одержання вискодисперсних частинок TiO_2 та дослідження їх електрохімічних властивостей у процесах інтеркаляції (деінтеркаляції) йонів Li^+ .

1. Показано, що розчин титановмісного гідрокомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$, отриманий у результаті взаємодії TiCl_4 із хлоридною кислотою, є зручним прекурсором для синтезу як кристалічних модифікацій TiO_2 , так і аморфних політитанатних кислот. Під час одержання гідрокомплексного прекурсора хлоридну кислоту (34 % HCl) покріплинно вводили у TiCl_4 (99,9 мас.% основної речовини). Масове співвідношення між реагентами становило 1,4:1,0. Їх взаємодія супроводжується вилученням із реакційного середовища молекул HCl та кисню, яке можна подати рівнянням реакції:



Для активації конденсаційних процесів розчин прекурсора розкисляли водою, NaHCO_3 , розчинами H_2O_2 або NaOH . Умови одержання дослідних зразків TiO_2 та їх фізико-хімічні властивості приведено в табл. 1.

2. Кристалізацію кожної із поліморфних фаз анатазу, брукіту або рутилу, за умов рідкофазного синтезу TiO_2 , здійснювали в певних межах рН реакційного середовища. Концентрація катіонів H^+ у реакційному середовищі обумовлює відповідну ступінь гідроксильованості ($0 \leq n \leq 6$) прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH})_{6-n}]^{(4-n)+}$, що приводить до зміни в октаедрах TiO_6 довжини зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$. Виявлено, що утворення певної кристалічної фази забезпечується тільки при рівності середніх значень відстаней $\text{Ti}-\text{O}$ в октаедрах прекурсора та відповідних поліморфних модифікацій TiO_2 .

Таблиця 1

Умови одержання дослідних зразків TiO_2 та їх фізико-хімічні властивості

№ зразка	Розкислювач	рН реакційного середовища	Хімічний стан прекурсора	Фазовий склад, %	Форма та розміри кристалітів, нм	Узагальнена формула матеріалу
1	H_2O	0,5	$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$	рутил – 100	стрижень; 12×6	$\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
2	H_2O_2	1,5		рутил – 100	стрижень; 13×4	$\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$
3	H_2O	2,0		рутил – 100	голка; 8×3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
4	NaOH	3,7	$[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH})_3]^+$	анатаз – 97 брукіт – 3	еліпсоїд; 5×3 еліпсоїд; 7×4	$\text{TiO}_2 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$
5	NaHCO_3	4,4		анатаз – 43 брукіт – 57	еліпсоїд; 6×3 еліпсоїд; 4×3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$
6*	NaHCO_3	11,0 / 5,0	$[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH})]^-$	анатаз – 100	еліпсоїд; 20×15	$\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$
7**	–	–		анатаз – 100	призма; 130	$\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$

* – на початковому етапі синтезу проточастинки TiO_2 відділяли від реакційного середовища з рН ~ 11,0 – 11,5 і подальшу їх кристалізацію вели у середовищі за рН ~ 5,0.

** – дослідний зразок № 6 термообробляли впродовж 3 год. за температури 673 К.

3. Для кислого реакційного середовища ($\text{pH}=0,5-2,5$) у розчині домінують гідрокомплекси $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, які забезпечують утворення частинок рутилу у вигляді стрижнів діаметром 3-6 нм та довжиною 6-13 нм (табл. 1). На стадії сушки гідрогелю вони об'єднуються в асоціати розмірами 100-500 нм (рис. 1, а, б). У середовищі з $\text{pH}\sim 3,0-4,8$ конденсація прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$ приводить до утворення продукту, що містить фази анатазу та брукіту зі сферичними або еліпсоїдними нанокристалітами діаметром 3-7 нм (рис. 1, в, г).

4. Слабокисле та слаболужне середовище ($\text{pH}=5,5-8,5$) є сприятливим для формування еліпсоїдних нанокристалітів анатазу. Їх розмір становить 10×30 нм.

Термообробка частинок дослідного зразка № 6 за температури 673-773 К супроводжується їх спіканням та утворенням призматичних частинок розміром ~ 130 нм.

5. Методом ІЧ-спектроскопії на поверхні дослідних зразків рутилу, отриманого у кислому реакційному середовищі, зафіксовані хемосорбовані бідентатні групи $>\text{Ti}-\text{C}=\text{O}$. Поява цих груп є наслідком хімічного зв'язування карбонатних йо-

нів титановмісними гідрокомплексами. Оскільки карбонати мають пласку форму і несумісні з TiO_2 групи в об'ємі оксидного матеріалу, ймовірно вони у процесі синтезу започатковують формування поверхні частинок. Присутність карбонатних груп підтверджується також дериватографічними дослідженнями (рис. 2). Деструкція зазначених груп та вилучення молекул CO_2 під час нагрівання рутильного TiO_2 здійснюється в температурному інтервалі 643-793 К.

6. На основі ультрадисперсного TiO_2 формували католи ЛДС та досліджували їх ефективність у струмоутворюючих електрохімічних реакціях. Під час виготовлення катода суміш досліджуваного матеріалу (90 мас.%) , ацетиленової згури (сажі) (8 мас.%) та політетрафторетиленового зв'язуючого (2 мас.%) впресовували у нікелеву сітку (струмознімач). Як електроліт використовували 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Розряд гальванічних чарунок здійснювали у гальваностатичному режимі за густини струму $20-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Електрохімічне вкорінення йонів Li^+ у кристалічну ґратку катодного матеріалу здійснювали згідно рівняння:

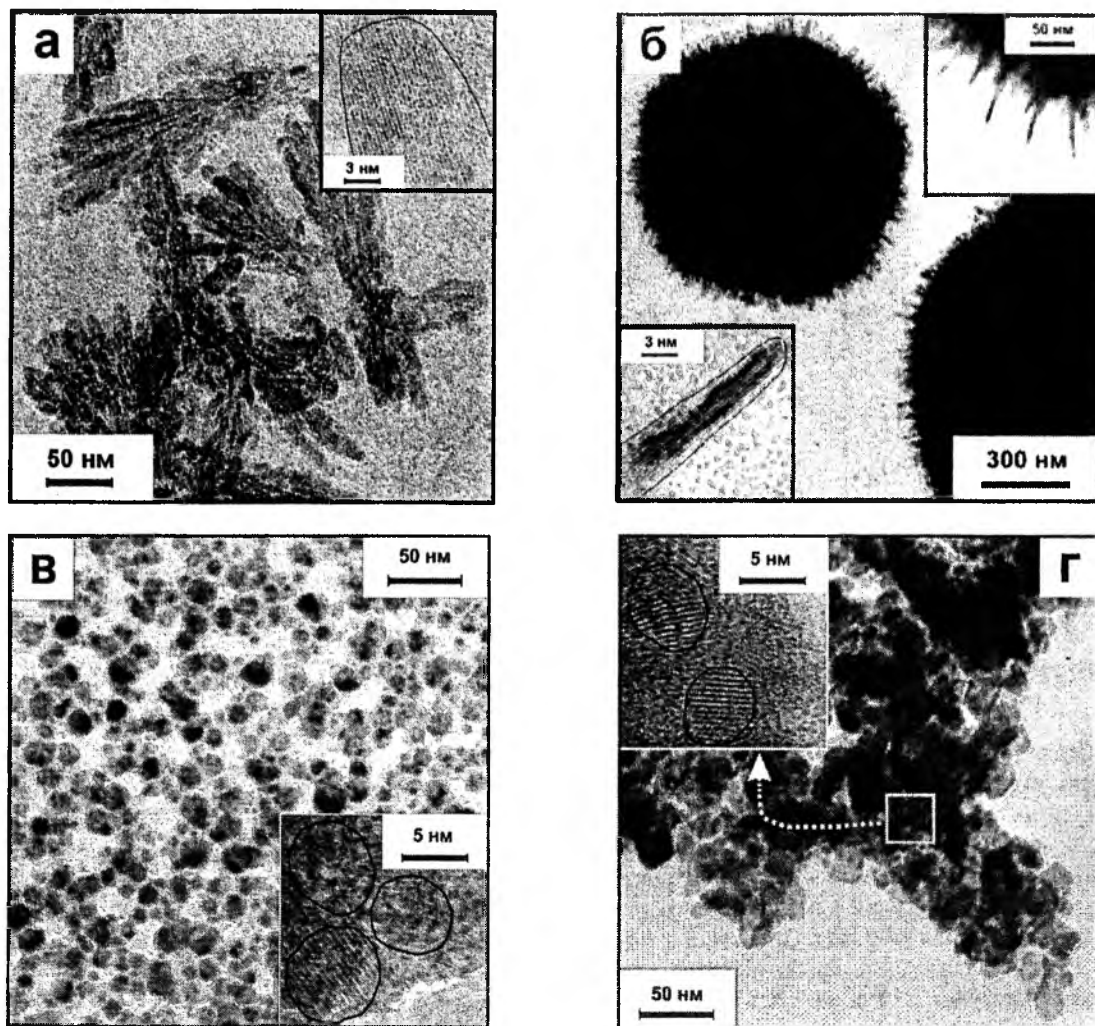
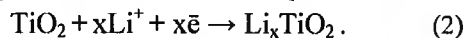


Рис. 1. Зображення частинок дослідних зразків $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{TiO}_2 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$ (в) та $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (г).

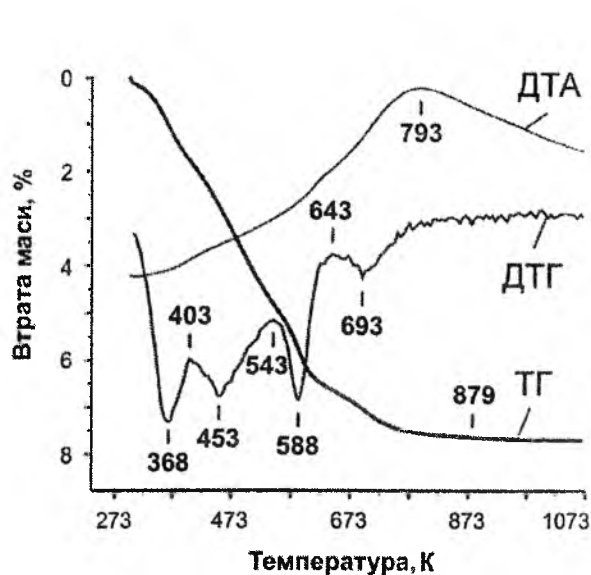


Рис. 2. Термогравіметрична (ТГ), диференціально-термогравіметрична (ДТГ) і диференціально-термічна (ДТА) залежності рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$.

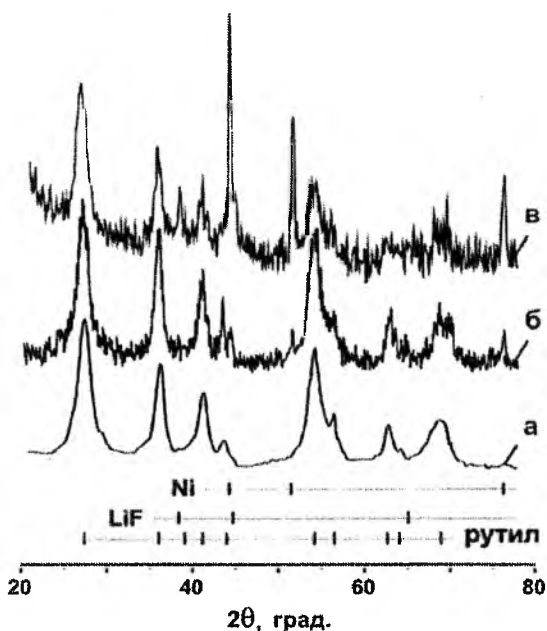


Рис. 4. Дифрактограми рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодних матеріалів на його основі після розрядження джерела струму до $x = 0,25$ (б) та $x = 0,65$ (в).

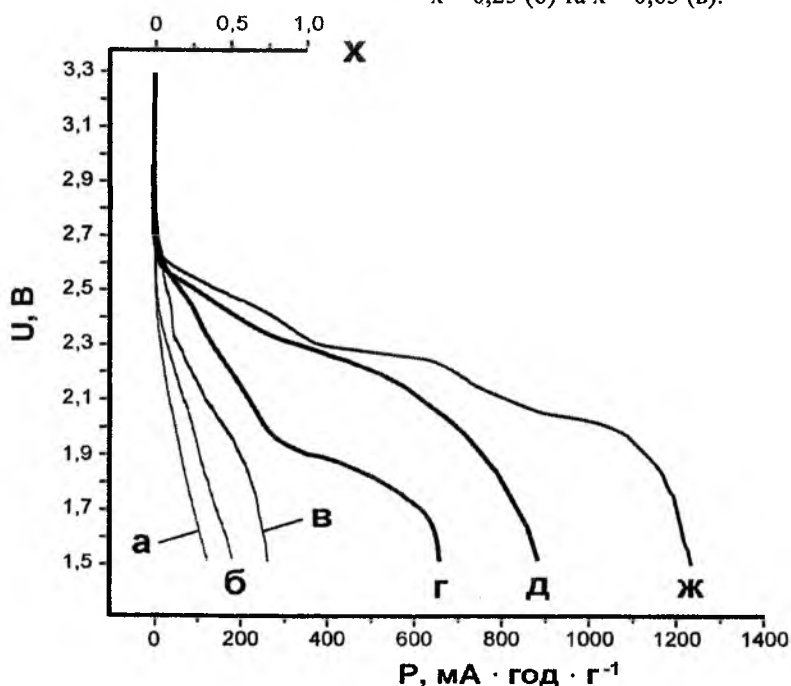


Рис. 3. Розрядження джерел струму з катодами на основі рутильних зразків $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (а,г), $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ (б,д), $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (в,ж) густинами струму $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (г,д,ж) та $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (а,б,в).

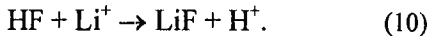
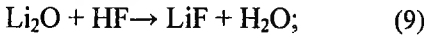
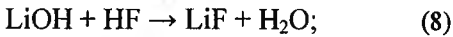
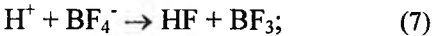
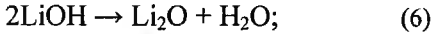
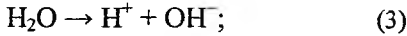
6. Комплексні дослідження електрохімічних процесів у гальванічних чарунках з катодом на основі титан діоксиду виявили, що струмоутворення здійснюється не тільки за рахунок вкорінення йонів Li^+ у «гостьові» позиції структури нанокристалів TiO_2 , але й в результаті утворення на їх поверхні літійвмісних фаз. Приведені на рис. 3 розрядні криві засвідчують залежність їх енергетичних параметрів від ступеня гідратованості частинок інтеркаляційної матриці та величини розрядного струму. Із зростанням вмісту структурної

води як в рутильному, так і в анатазному TiO_2 збільшується питома електрична ємність ЛДС.

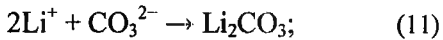
Різне зменшення напруги відкритого кола (НВК) на початковому етапі розрядження гальванічної чарунки пов'язане із локалізацією йонів літію на вході у структурні канали кристалітів TiO_2 , а також внаслідок утворення на поверхні літійового аноду пасивуючої плівки LiF .

8. X-променевофазний аналіз катодних матеріалів на різних етапах розрядження ЛДС однозначно виявляє присутність у їх складі фази LiF (рис. 4).

Збільшення енергетичної ємності катоду ЛДС у 2-6 разів під час зменшення струму розрядження гальванічного елемента з 100 мкА до 10 мкА (рис. 3) зумовлене перебігом на поверхні частинок TiO_2 побічних хімічних реакцій за участю продуктів дисоціації молекул води:



Встановлено, що незначний вклад у процес струмоутворення вносять реакції синтезу літій-вмісних солей:



Зазначені солі взаємодіють із гідроген фторидом і теж забезпечують формування фази LiF :



Привертає увагу те, що відтворення молекул води у реакціях (6), (8) та (9) забезпечує постійну

присутність на поверхні частинок TiO_2 йонів OH^- та H^+ .

9. Здійснені численні електрохімічні дослідження електродного матеріалу за допомогою вимірювання імпедансного відгуку літєвих джерел струму з катодом на основі стрижневидних частинок рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) засвідчують, що ланка $R_1 - \text{CPE}_2$ в його еквівалентній електричній схемі на рис. 6 моделює дифузійне проникнення йонів літію через межу розділу фаз: оксидний матеріал / електроліт. Значення параметру $\text{CPE}_1 P$ знаходиться у межах 0,66-0,68 для $0 < x < 0,45$ та 0,60-0,64 для $x \geq 0,45$. За фізичним змістом елемент CPE_1 є дифузійним імпедансом Варбурга. Одночасно з вкоріненням йонів літію в катодний матеріал адсорбовані йони формують подвійний електричний шар (ПЕШ). Ці процеси моделює ланка $(R_2 - \text{CPE}_1) - \text{CPE}_3$ (рис. 6, г). Величини $\text{CPE}_2 P$ і $\text{CPE}_3 P$ лежать в інтервалі 0,96-1,00. Тому можна однозначно стверджувати про них як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ. Значення $\text{CPE}_3 T$ в інтервалі $0 < x \leq 0,12$ зменшується з 900 до 460 мкФ. Дане явище пояснюється зменшенням питомої поверхні частинок катодного матеріалу внаслідок формування плівки LiF . Елемент R_2 у ланці є опором перенесенню йонів Li^+ із адсорбційного шару в об'єм частинки TiO_2 .

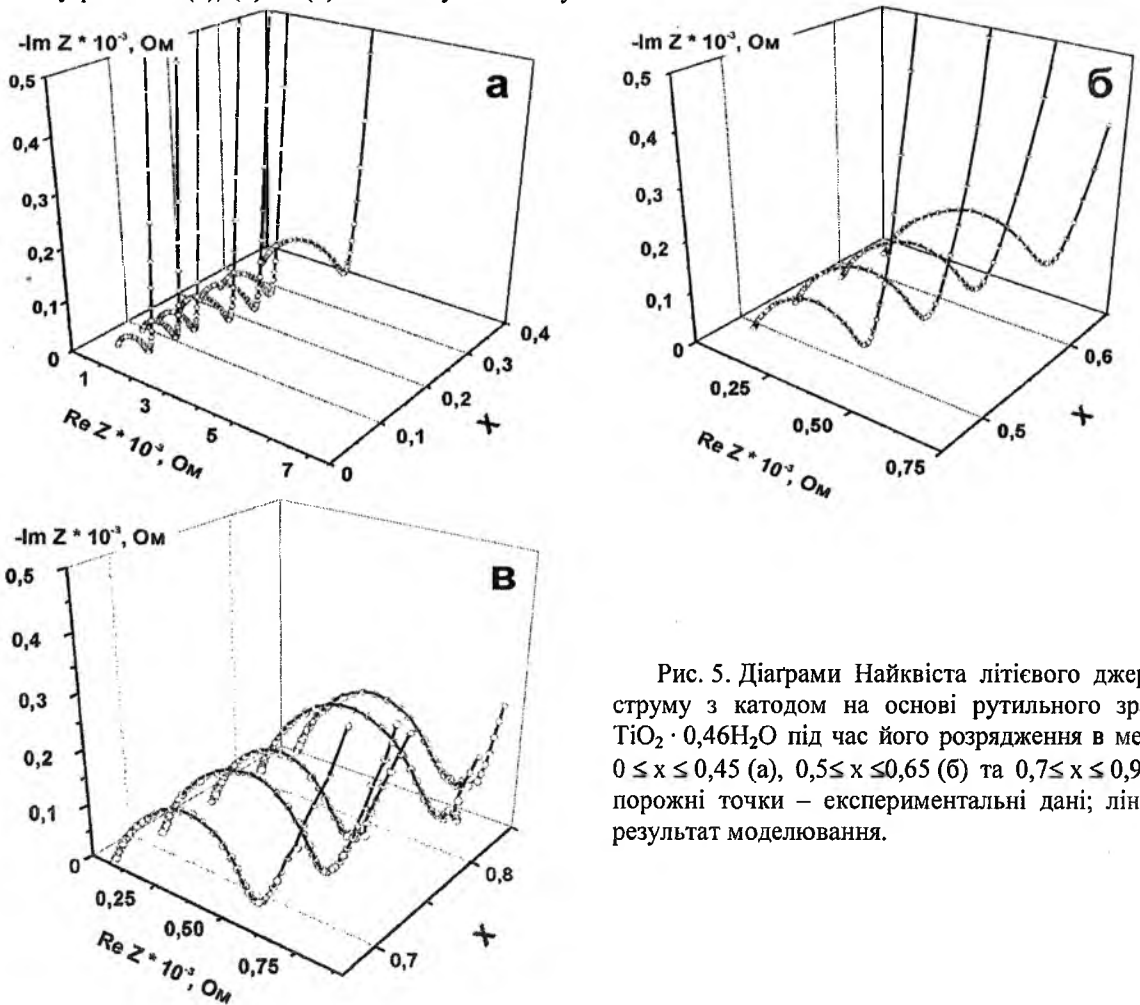


Рис. 5. Діаграми Найквіста літєвого джерела струму з катодом на основі рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ під час його розрядження в межах $0 \leq x \leq 0,45$ (а), $0,5 \leq x \leq 0,65$ (б) та $0,7 \leq x \leq 0,9$ (в): порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

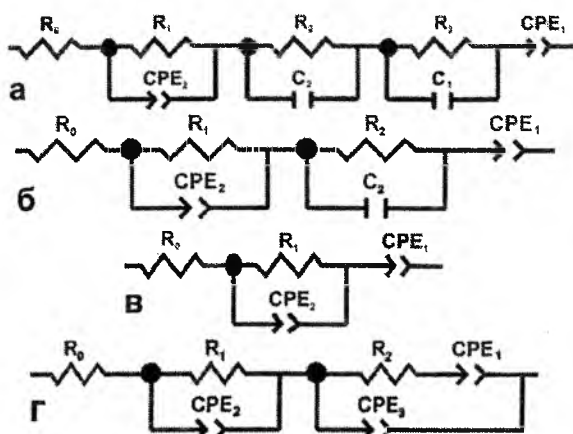


Рис. 6. Еквівалентні електричні схеми, що моделюють процеси перенесення йонів Li^+ у джерелі з катодом на основі рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ за різних витрат літію: $0 < x < 0,2$ (а); $x = 0,2$ (б); $0,25 \leq x \leq 0,45$ (в) та $0,5 < x \leq 0,85$ (г).

Годографи, що відображають етап розрядження ЛДС у межах $0,5 \leq x \leq 0,85$ добре моделюються еквівалентною електричною схемою, показаною на рис. 6 (г).

Імпедансні дослідження показують, що формування острівків фази LiF на поверхні катодного матеріалу здійснюється вже на початковому етапі розрядження джерела струму. Опір електроліту R_0 в інтервалі $0 \leq x \leq 0,9$ збільшується від 65 до 750 Ом і це явище пов'язано з поступовим зменшенням концентрації йонів Li^+ в електроліті.

10. Формування адсорбційного покриття з йонів літію на поверхні частинок катодного матеріалу й утворення ПЕШ є характерним і для інших дослідних зразків анатазу чи рутилу.

Розрахований за нахилом лінійної частини залежності $\text{Re}Z = f(\omega^{-0,5})$ початковий коефіцієнт дифузії йонів Li^+ у голковидний рутил становить $0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Із зростанням концентрації вкорінених йонів Li^+ у «гостьові» позиції кристалічної гратки TiO_2 він зменшується до $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

11. Під час розрядження ЛДС із катодом на основі титан діоксиду анатазної модифікації максимальне значення питомої ємності $500 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ серед дослідних зразків анатазу демонструє катодний матеріал $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7).

12. Для дослідження впливу катіонів Fe^{3+} на формування кристалічних фаз TiO_2 до суміші TiCl_4 та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли хлоридну кислоту. Розчин складного комплексного прекурсора $[\text{Ti}(\text{OH})_{6-k}(\text{OFeCl}_2)_k]^{(4-k)+}$ розкисляли натрій гідроксидом до $\text{pH} \sim 1,5-3,1$. Утворену дисперсію складного оксидного матеріалу $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$ відмивали від йонів Na^+ і Cl^- та висушували за температури 393 К. У синтезованих зразках TiO_2 по мірі зростання вмісту феруму від 0,5 до 20,0 мас. %, крім основної рутильної фази, спостерігається пропорційне збільшення вмісту кристалітів анатазу. Під час цього процесу питома поверхня та дисперсність ксерегелевидного матеріалу теж збільшується.

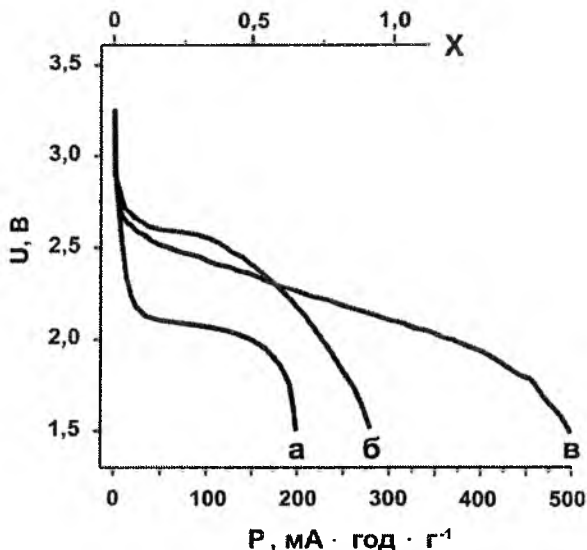


Рис. 7. Розрядження джерел з катодом, сформованих на основі анатазних зразків $\text{TiO}_2 \cdot x \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (а, в); $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ (б); густинами струму $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (а) та $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (б, в).

Стан йонів феруму в $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$ досліджували методом месбауєрівської спектроскопії. Йони Fe^{3+} під час синтезу ізоморфно заміщують Ti^{4+} у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Тільки у дослідному зразку із вмістом 20 мас. % феруму реєструється окрема фаза – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (її вміст становить 9 мас. %). Відпал синтезованих оксидних матеріалів, що містять ≥ 5 мас. % феруму, за температур $673 + 973 \text{ К}$ приводить до сегрегації йонів Fe^{3+} та утворення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У матеріалі при цьому зникає прояв суперпарамагнетизму. За температури 1173 К формується фаза псевдобрукіту Fe_2TiO_5 , в якій спінові магнітні моменти катіонів Fe^{3+} є розупорядкованими.

У месбауєрівських спектрах реєструється зниження симетрії ближнього оточення ядер йонів Fe^{3+} (прояв ефекту Гольданського-Карягіна) за контакту катоду ЛДС на основі складного оксидного матеріалу $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$ із електролітом внаслідок адсорбції на поверхні частинок йонів Li^+ та утворення ПЕШ (рис. 8, а). Прояв цього ефекту швидко зникає вже на початковій стадії розрядження джерела струму внаслідок інтеркаляції йонів Li^+ в об'єм нанокристалітів (рис. 8, б). Інтеркаляція йонів Li^+ у нанокомпозит спричиняє появу в месбауєрівських спектрах додаткового дублетної компоненти, параметри якої засвідчують наявність у матеріалі йонів Fe^{2+} (рис. 8, в). Концентрація зазначених йонів зростає зі збільшенням ступеня вкорінення йонів Li^+ . При $x = 1,75$ частка йонів Fe^{2+} становить 75 % від загального вмісту йонів феруму.

13. Мезопористий TiO_2 отримували темплатним методом шляхом гідролізу $\text{TiO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ або $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ у середовищі спиртів або неорганічних кислот. Як темплату-пороутворювач використовували поліетиленгліколь та хлорид це-

тилтриметиламонію (СТМА-СІ). Питома поверхня синтезованих мезопористих зразків TiO_2 складала $112\text{--}348 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а об'єм пор – $0,56\text{--}1,68 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Під час видалення темплата термообробкою за даними малокутової дифрактометрії гексагональна впорядкованість мезопор порушувалася і відбувалася кристалізація матеріалу з утворенням мікропористого анатазу. Структура осаду після екстракції СТМА-СІ етанолом, за даними адсорбційних вимірювань, характеризувалася однорідним розподілом мезопор за розмірами. Даний спосіб детемплатування забезпечував збереження гексагональної структури пор. Зафіксовано лінійний характер залежності інтегральної інтенсивності розрядної кривої ЛДС з катодом на основі мезопористого TiO_2 від питомого об'єму мезопор.

Струмоутворення в ЛДС із катодом на основі мезопористого анатазу забезпечується як інтеркаляцією йонів літію в об'єм частинок оксидного матеріалу, так і внаслідок перебігу побічних реакцій утворення фаз LiF , LiOH та Li_2O .

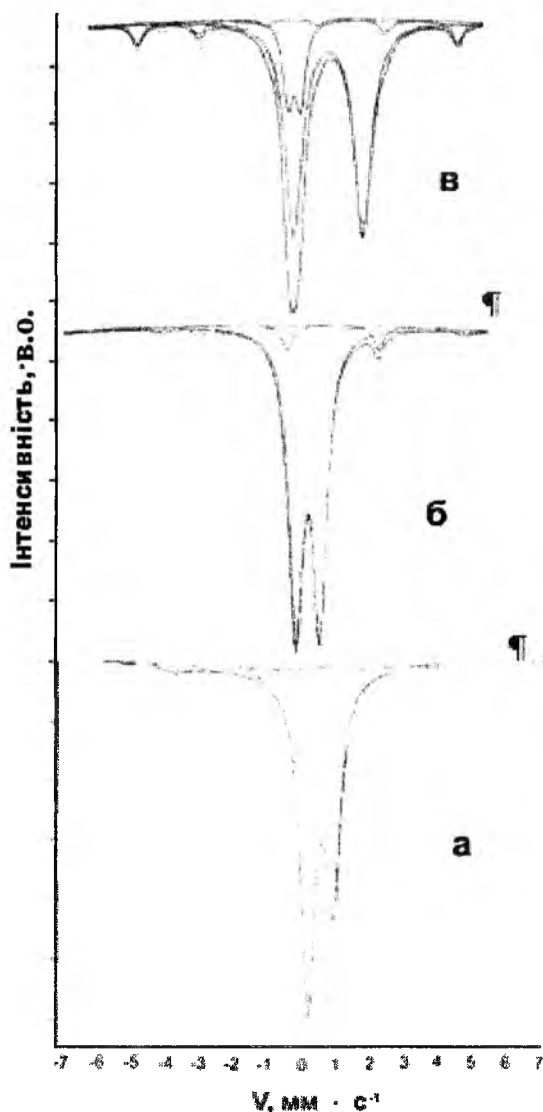
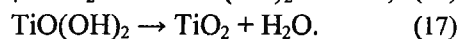
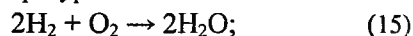


Рис. 8. Гамма-резонансні спектри поглинання катодного матеріалу на основі $\text{TiO}_2 < 20\% \text{ Fe} >$ при $x = 0$ (а); $x = 0,17$ (б); $x = 1,75$ (в).

Оскільки рідкофазні методи дозволяють синтезувати переважно пористі ксерогелевидні частинки, то для одержання неагрегованого вискодисперсного TiO_2 , використали промислову установку газозфазного синтезу оксидних матеріалів Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України. У даному методі реакції гідролізу TiCl_4 і конденсації політитанатних груп здійснювали безпосередньо у воднево-повітряному полум'ї за температур $1423\text{--}1623 \text{ К}$:



14. Титан діоксид з питомою поверхнею $73 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 9) утворюється за стехіометричного співвідношення реагентів. У порошковому продукті глобули рутилу (73 мас. %) та анатазу (27 мас. %) мають розмір $40\text{--}60 \text{ нм}$ і вони є монокристалічними. Пірогенний TiO_2 є слабогідратованим матеріалом. Втрата маси під час його нагрівання до температури 1173 К становить $3,0\%$. Розміри частинок, термооброблених за температур 773 та 1173 К , зростають внаслідок спікання і складають відповідно 110 ± 20 та $170 \pm 30 \text{ нм}$. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання світла співвідношення O/Ti у вихідному TiO_2 рівне $1,97$. Після його нагрівання за температури 773 К це співвідношення зменшується до $1,96$.

Католи ЛДС на основі пірогенного TiO_2 демонструють аномально високу питому енергетичну ємність. Приведені на рис. 10 залежності зміни напруги гальванічного елемента від кількості хімічних еквівалентів літію, витрачених на струмоутворюючі реакції, за розрядження ЛДС від напруги $3,2 \text{ В}$ до $1,5 \text{ В}$ струмом 10 мкА , показують, що значення питомої ємності всіх дослідних зразків TiO_2 перевищують $900 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, а для матеріалу, термообробленого за температури 773 К , ця величина рівна $1550 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

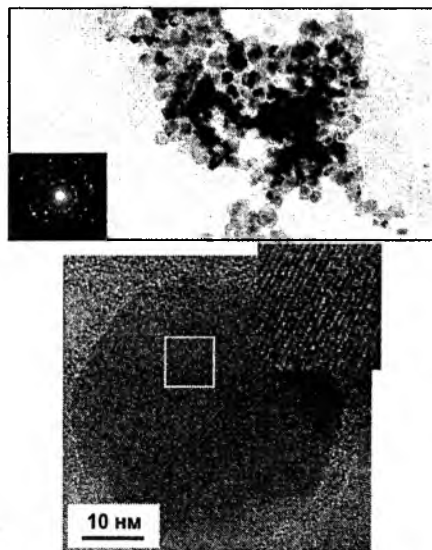


Рис. 9. Зображення частинок пірогенного TiO_2 . У лівому куті верхнього рисунку приведена електроннограма матеріалу.

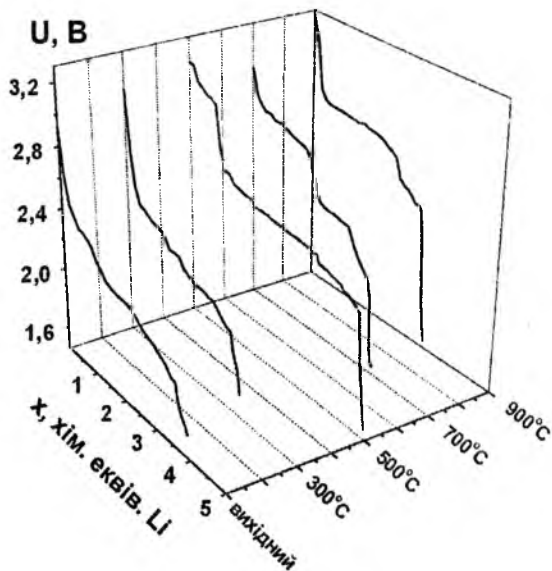


Рис. 10. Залежність напруги ЛДС з катодом на основі пірогенного титан діоксиду та пірогенного TiO_2 , термообробленого за різних температур, від кількості йонів Li^+ , задіяних в електрохімічних реакціях.

Високі показники енергоспроможності катодів пов'язані, в першу чергу, із відкритістю поверхні частинок TiO_2 для контакту з карбоною добавкою, призначеною підвищувати електропровідність оксидного матеріалу. Інтеркаляція йонів Li^+ в об'єм частинок TiO_2 приводить до формування в їх приповерхневих шарах надструктурних фаз $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ та LiTiO_2 . Релаксація згенерованих при цьому механічних напруг супроводжується розтріскуванням частинок. Атоми кисню з порушеними хімічними зв'язками на утвореній поверхні стають новими центрами адсорбції та зв'язування йонів Li^+ .

2.2. Умови одержання аморфних політитанатних кислот, результати дослідження їх структурно-морфологічних та електрохімічних властивостей.

1. Показано, що розчин титановмісного гідрокомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$ є зручним прекурсором для одержання політитанатних кислот із відтворюваними фізико-хімічними властивостями. За температури 263 – 288 К і рН ~ 1,5 – 2,5 утворюється макропористий матеріал $\text{TiO}(\text{OH})_2$ із порами розміром 15-30 нм і питомою поверхнею $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Первинні частинки даного матеріалу розміром 5-10 нм об'єднуються у сферичні агрегати діаметром 60-100 нм, які у свою чергу формують асоціати величиною 600-1500 нм (рис. 11, а). У слабкокислому середовищі з рН ~ 4,5 – 7,0 утворюється мікропористий продукт $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ із порами ~ 1,2 нм та питомою поверхнею $160-453 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Частинки $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ мають стрижневидну форму (рис. 11, б). Їх діаметр становить 25-50 нм, а довжина – 400-1000 нм. Стрижневидні частинки у свою чергу сформовані із дуже тонких стрічок шириною ~ 1 нм.

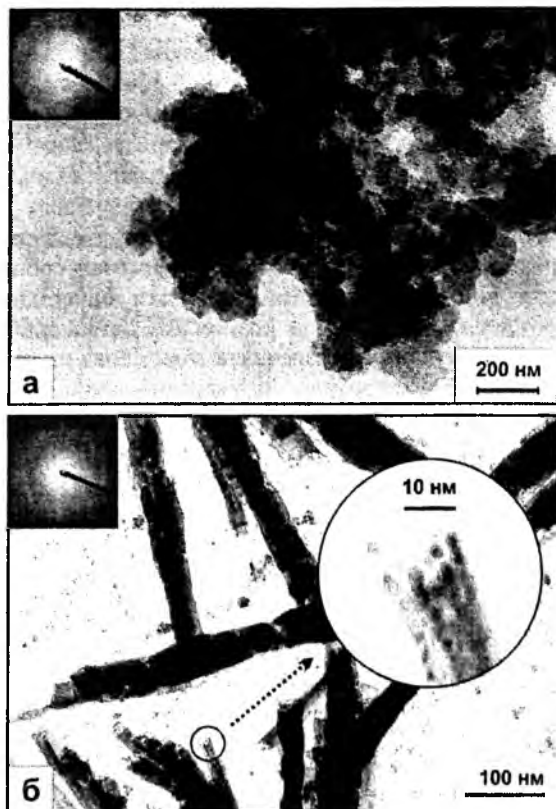
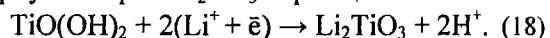


Рис. 11. Зображення частинок $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (а) та $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б).

2. У процесі тривалого старіння (більше року) за 293 К суспензій політитанатних кислот частинки макропористого продукту кристалізуються з утворенням гідроксидоксидного матеріалу $\text{TiO}_2 \cdot x \cdot 0,4 \text{ TiO}(\text{OH})_2$, в якому містяться нанокристаліти рутилу, а мікропористий продукт трансформується в матеріал $\text{TiO}_2 \cdot 0,7 \text{ TiO}(\text{OH})_2$ із нанокристалітами анатазу.

Католи ЛДС, виготовлені на основі дослідних зразків аморфних політитанатних кислот, демонструють значно більшу питому енергетичну ємність, ніж з кристалічними модифікаціями TiO_2 . Під час розрядження гальванічних чарунок густиною струму $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ до напруги 1,5 В джерела із катодним матеріалом $\text{TiO}(\text{OH})_2$ та $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ відповідно мають питому ємність 2700 та $975 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Перший етап струмоутворюючого процесу (рис. 12) передбачає вкорінення йонів Li^+ у структурні канали політитанатної кислоти та формування фази Li_2TiO_3 за реакцією:



3. На другому етапі розрядження джерела струму молекули H_2O структуруються і дисоціюють з виникненням йонів H^+ та OH^- . Подальший перебіг реакцій за їх участю та молекул літійвмісної солі електроліту приводить до утворення струмопровідної фази LiF .

Відтворення молекул води і їх участь у циклі реакцій згідно рівнянь (3-10) дозволяє залучити до формування фази LiF 9,9 хімічних еквівалентів літію.

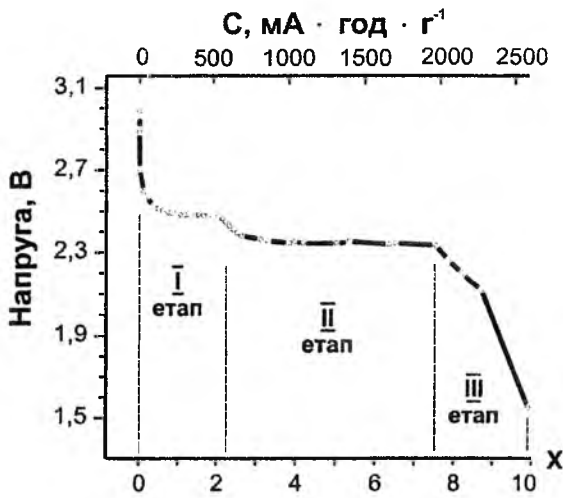


Рис. 12. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

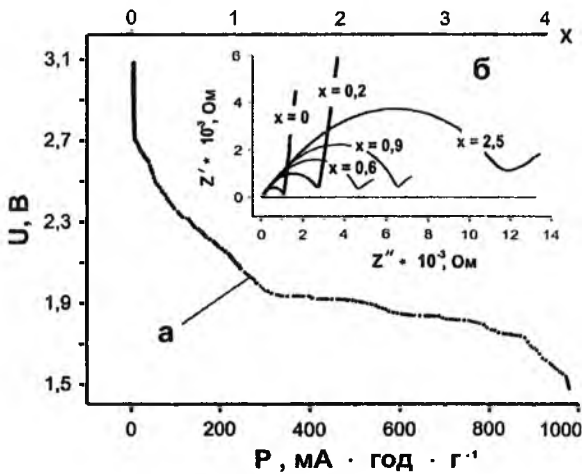


Рис. 13. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) і вигляд характерних діаграм Найквіста (б).

4. На третьому етапі розрядження ЛДС водночас йде нашароване утворення LiF із сформованої фази Li_2O і відбувається дезактивація катодного матеріалу.

Приведені на рис. 13 розрядна крива та імпедансні годографи ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показують, що інтенсивне утворення пасивуючого покриття Li_2O здійснюється вже на етапі утворення фаз Li_2TiO_3 та LiF .

2.3. Вивчення будови та морфології синтезованих частинок магній гідроксиду, температурної конверсії $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у MgO та струмоутворюючих процесів у катодах ЛДС, виготовлених на основі гідроксиду та оксиду магнію.

1. Магній гідроксид отримували, змішуючи розчини $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NaOH за температури 293 К шляхом хімічного осадження частинок в середовищі з $\text{pH} = 8,5-11,0$. Одержаний продукт промивали і висушували за температури 353-383 К.

2. Як видно з рис. 14, деякі частинки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ мають форму нанотрубок довжиною 100-200 нм та

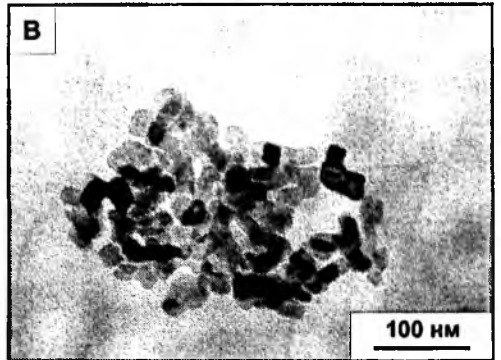
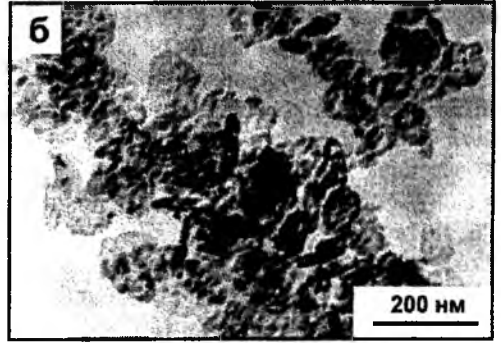
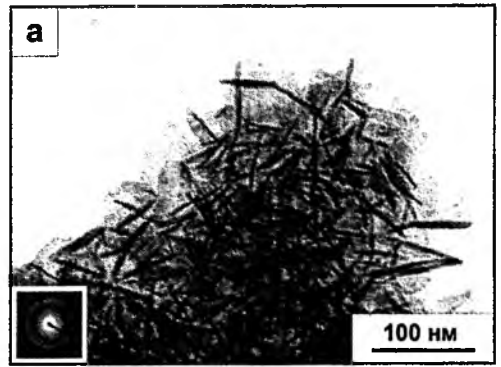


Рис. 14. Зображення частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (а), композиційної суміші $\text{MgO} \cdot \text{Mg}_4\text{O}_3$ (б) та MgO (в).

діаметром 5-15 нм (рис. 14, а). Вони утворюються внаслідок скручування пластинчастих частинок магній гідроксиду. Процес скручування відбувається під дією трансформації на поверхні кристалу карбоксильного групування у карбонатне впродовж атмосферного висушування суспензії $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у порошок матеріалу.

3. Основний етап дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відбувається в температурному інтервалі 598-743 К. Під час дегідратації матеріал втрачає 28,4 мас.% води і кристалічна структура $\text{Mg}(\text{OH})_2$ трансформується в MgO та оксид Mg_4O_3 . Характерно, що, набуваючи нову атомну будову, оксидний матеріал у зазначеному температурному інтервалі зберігає пластинчасту форму частинок. Їх розміри складають 40–90 нм (рис. 14, б). Із зростанням температури до 1173 К матеріал стає однофазним і форма його частинок стає призматичною або кубичною (рис. 14, в).

4. За даними ІЧ-спектроскопії частота коливань зв'язку $\text{O}-\text{H}$ гідроксильних груп поверхні Mg_4O_3 (3720 cm^{-1}) є вищою у порівнянні з їх

частотою для MgO (3700 см⁻¹), що вказує на більш основні властивості оксиду Mg₄O₃.

5. З'ясовано, що струмоутворюючий процес у ЛДС з катодом на основі Mg(OH)₂ базується на вкоріненні йонів літію у структурні канали та їх локалізації в оточенні гідроксильних груп. Виявлено вплив морфології частинок Mg(OH)₂ на струмоутворюючий процес. Під час розрядження джерела струму до напруги 1,5 В номінальну питому ємність, рівну 872 мА·год·г⁻¹, має катодний матеріал на основі призматичних частинок магній гідроксиду (рис. 15, а). Прекурсором під час одержання цього матеріалу використано NaMgF₃. Питома ємність ЛДС з катодом на основі пластинчастих частинок Mg(OH)₂ значно нижча і становить відповідно 344 мА·год·г⁻¹ та 229 мА·год·г⁻¹ (рис. 15, б, в). Низька енергетика даних катодів пов'язана з формою частинок магній гідроксиду, яка обумовлює невідповідну їх орієнтацію по відношенню до аноду.

6. Зв'язування йонів Li⁺ хемосорбованими карбоксильними групами на поверхні пластинчастих частинок Mg(OH)₂ приводить до утворення на їх поверхні пасивуючої плівки LiHCO₃, яка зумовлює різкий спад ЕРС.

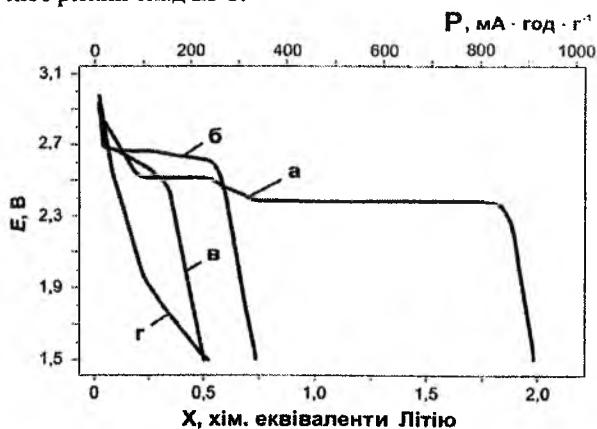


Рис. 15. Розрядження ЛДС з катодом на основі Mg(OH)₂ призматичних (а) та різних пластинчастих (б) і (в) частинок Mg(OH)₂ (а, б, в) та MgO (г).

Висновки

1. Розчин титановмісного гідрокомплексу [Ti(OH)₆]⁴⁺, що одержується під час взаємодії TiCl₄ з хлоридною кислотою, може бути використаний як прекурсор під час рідкофазного синтезу анатазного або рутильного TiO₂ із частинками нанометричного розміру. У кислому реакційному середовищі (рН ~ 1,5–2,0) формуються переважно стрижневидні частинки рутилу, в слабкокислому (рН ~ 2,5–6,0) – еліпсоїдні частинки анатазу та брукіту, а в лужному (рН > 8,0) – тільки еліпсоїди анатазу. Корегування ступеня гідроксильованості прекурсора шляхом зміни рН дозволяє впливати на його структурні характеристики і в такий спосіб забезпечує одержання оксидного матеріалу з наперед заданою кристалічною будовою.

2. Вивчені процеси струмоутворення в ЛДС з катодом, виготовленим на основі гідратного TiO₂ та аморфних політитанатних кислот TiO(OH)₂ × H₂O і TiO(OH)₂. З'ясовано, що основний вклад у питому енергетичну ємність зазначених матеріалів вносить не електрохімічна інтеркаляція йонів Li⁺ в об'єм частинок, а побічні реакції за участю продуктів дисоціації молекул води та солі електроліту (LiBF₄), які забезпечують утворення на їх поверхні електропровідної фази LiF. Виявлено, що інтегральна інтенсивність розрядних кривих ЛДС з катодом на основі мезопористого анатазу є лінійною функцією питомого об'єму мезопор.

3. З'ясовано, що аномально високі енергетичні параметри (P = 900 ÷ 1550 мА · год · г⁻¹) літійового джерела струму з катодом на основі пірогенного TiO₂ пов'язана з формуванням в об'ємі частинок локальних надструктурних фаз Li_{0,5}TiO₂ та LiTiO₂, які спричиняють їх розтріскування і утворення поверхні з новими центрами зв'язування йонів Li⁺.

4. Експериментально підтверджено, що інтеркаляція йонів Li⁺ у катод на основі складного оксидного матеріалу TiO₂<Fe> супроводжується зміною зарядового стану катіонів, а саме: Fe³⁺ → Fe²⁺.

5. Досліджені електрохімічні властивості пластинчастих та призматичних частинок Mg(OH)₂. Встановлено, що найбільшу питому енергетичну спроможність (872 мА · год · г⁻¹) мають катодні матеріали, частинки яких мають форму призм розміром 40-50 × 13-18 нм.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше встановлено, що утворення нанокристалічних фаз анатазу або рутилу під час синтезу TiO₂ залежить від ступеня гідроксильованості (0 ≤ n ≤ 6) прекурсора [Ti(OH)_n(OH)₂]_{6-n}⁽⁴⁻ⁿ⁾ у реакційному середовищі, що обумовлює зміну довжини зв'язків Ti–O в його октаедрах TiO₆ і забезпечує утворення відповідних кристалічних фаз.

2. Встановлений зв'язок структурних і морфологічних характеристик титан діоксиду, політитанатних кислот та магній гідроксиду із енергетичними параметрами катодів ЛДС, виготовлених на їх основі.

3. Експериментально доведено, що основний вклад у питому ємність катодів на основі дегідратованих оксидних матеріалів вносять електрохімічні реакції утворення літійвмісних фаз в об'ємі частинок, тоді як під час використання гідратованих форм оксидів домінують процеси формування літійвмісних фаз на їх поверхні.

4. Вперше виявлені побічні струмоутворюючі реакції за участю адсорбованих на TiO₂ моле-

кул води, карбонатних груп та літійвмісної солі електроліту.

5. Експериментально підтверджено, що інтеркаляція йонів літію в катод на основі складного оксидного матеріалу $\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$ супроводжується зміною зарядового стану катіонів: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

6. Вперше обґрунтована зміна коефіцієнту дифузії йонів Li^+ в оксидних катодних матеріалах на різних стадіях розрядження літійового джерела струму.

7. Вперше апробовано $\text{Mg}(\text{OH})_2$ як катодний матеріал ЛДС і виявлено, що його питома енергетична спроможність залежить від форми частинок та їх дисперсності.

Практичне значення отриманих результатів

1. Нові знання щодо перебігу струмоутворюючих реакцій у катодах на основі поліморфних модифікацій TiO_2 з різним ступенем їх гідратації дозволили створити композиційні катодні матеріали, які можуть бути використані для одержання промислових партій ЛДС.

2. Встановлені технологічні умови синтезу рутильного та анатазного TiO_2 дозволили розробити новий спосіб одержання порошкового титан діоксиду з наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

Література

1. І.Ф. Миронюк, М.О. Поважнюк, В.Л. Челядин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (3), 533 (2004).
2. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.К. Остафійчук [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 6(3), 434 (2005).
3. I.F. Mironjuk, V.M. Gun'ko, V.L. Chelyadyn [and others], Applied Surface Science, 252 (12), 4071 (2006).
4. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, (7) 4, 687 (2006).
5. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 5 (2), 1001 (2007).
6. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, (8) 1, 109 (2007).
7. В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 321 (2007).
8. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 9 (1), 36 (2008).
9. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський [та ін.], Вісник Національного університету «Львівська Політехніка», 609, 404 (2008).
10. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 9 (4), 784 (2008).
11. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Металлофізика и новейшие технологии, 31 (8), 1083 (2009).
12. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, 9, 8 (2010).
13. В.Л. Челядин, О.С. Коваленко, В.О. Коцюбинський [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 868 (2010).
14. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, 12, 4 (2011).
15. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (2), 416 (2011).
16. Л.І. Миронюк, В.Л. Челядин, І.Ф. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла, 13(1), 156 (2012).
17. Спосіб одержання діоксиду титану анатазної модифікації з високою питомою поверхнею: Деклараційний патент 6353, Україна. МКІ С01G23/04 / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.М. Яремчук, Б.В. Середюк. – № 20040604896; Заявл. 21.06.04; Опубл. 16.05.05; Бюл. № 5. – 8 с.
18. Гальванічний елемент та спосіб одержання для нього катодного матеріалу: Патент на винахід 85677, Україна. МКІ Н01М 4/06 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин, Б.М. Яремчук, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький. – № а200512239; Заявлено 19.12.05; Опубл. 25.02.09; Бюл. № 4. – 8 с.
19. Джерело електричного струму: Патент на винахід 80761, Україна. МКІ Н01М 4/10 – 4/36 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, В.Л. Челядин. – № u200511901; Заявлено 12.12.05; Опубл. 25.10.09; Бюл. № 17. – 4 с.
20. Гальванічний елемент: Патент на корисну модель 28090, Україна. Н01М 4/06 / І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. – № u200707843; Заявлено 11.07.07; Опубл. 26.11.07; Бюл. № 19. – 4 с.
21. Електродний матеріал для літійового електрохімічного джерела струму та спосіб його одержання. Патент на корисну модель 34215, Україна. МКІ Н01М 4/02 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. – № u200707842; Заявлено 11.07.07; Опубл. 11.08.08; Бюл. № 15. – 6 с.
22. В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, І.Ф. Миронюк, XVI Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», Київ, 2004), с. 189.

23. В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, II Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії (Друкарня ДНУ, Дніпропетровськ, 2004), с. 148.
24. Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, В.Л. Челядин, III Міжнародна науково-технічна конференція «Композиційні матеріали (Політехніка, Київ, 2004), с. 30.
25. В.І. Мандзюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], II українська наукова конференція з фізики напівпровідників (за участю зарубіжних науковців) УНКФН-2 (Рута, Чернівці, 2004), с. 183.
26. І.Ф. Миронюк, А.О. Стецьків, В.Л. Челядин, Ювілейна X Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок» МКФТТП-Х (Івано-Франківськ, 2005), с. 33.
27. V.L. Chelyadyn, I.P. Petryk, International Conference "Nanomaterials in Chemistry, Biology and Medicine (Kyiv, 2005), p. 136.
28. В.Л. Челядын, І.Ф. Мыронюк, Б.К. Остафійчук, IV International Conference "New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation" NEET'2005 (PWZN "Print-6", Lublin, 2005), p. 33.
29. В.Л. Челядын, Р.В. Ільницький, І.Ф. Мыронюк, VI Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики (Изд-во Саратовского университета, Саратов, 2005), с. 416.
30. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, О.С. Коваленко, Всеукраїнська конференція молодих вчених «Наноматеріали в хімії, біології та медицині» (Київ, 2006). с. 57.
31. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, І.І. Григорчак, XXII научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы» (Изд-во «АСТРОПРИНТ», Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, 2006), с. 236.
32. В.Л. Челядын, IX международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» МКФППЭЛЭС (Реактив, Уфа, 2006), с. 99.
33. V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafiychuk, V.O. Kotsyubynsky [et al.], 5th International Conference "New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation" NEET'2007 (Zakopane, 2007), p. 15.
34. V.L. Chelyadyn, O.S. Kovalenko, I.F. Myronyuk [et al.], 8th International Conference "Advanced Batteries and Accumulators - ABA 2007" (Brno University of technology, Brno, 2007), p. 44.
35. B.K. Ostafiychuk, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn [et al.] 5th International Conference "New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation" NEET'2007, (Zakopane, 2007), p. 57.
36. O.S. Kovalenko, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.G. Ilyin, XI Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications" (Krasnobrod, Zamosc, 2007), p. 65.
37. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], XI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІ (Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2007), с. 37.
38. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, II Міжнародна конференція "Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології" НАНСИС-2007 (Київ, 2007), с. 574.
39. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], II Міжнародна конференція "Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології" НАНСИС-2007(Київ, 2007), с. 620.
40. І.І. Григорчак, М.В. Никипанчук, А.Ю. Підлужна, В.Л. Челядин, Одинадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2007» (Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, 2007), с. Ф59.
41. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвяченої 90-річчю Національної академії наук України «Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів (Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, 2008), с. 43.
42. І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядын [и др.], X Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Изд-во Сарат. ун-та, Саратов, 2008), с. 135.
43. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Міжнародна конференція «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ МЕТАЛІВ» (РВВ ІМФ, Київ, 2008), с. 138.
44. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство : матеріали та технології» СММТ-2008 (РВВ ІМФ, Київ, 2008), с. 147.
45. У.Я. Джура, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009), с. 11.
46. I.F. Muronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn [et al.] 8-th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials ICEPOM-8 (NAUKOVIY SVIT, Ivano-Frankivsk, 2010), p. 62.
47. В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядын, В.І. Мандзюк [и др.], II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина» НАНО-2010 (Киев, 2010), с. 103.

48. И.Ф. Миронюк, В.О. Кошобинский, В.Л. Челядын [и др.], XI международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск, 2010), с. 32.
49. V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, XIII Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІІІ (Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2011), с. 91.
50. V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, R.V. Ilnytskyu [et al.], XIII Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІІІ (Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2011), с. 144.
51. V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Dmytruk], Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (Uzhgorod, 2011), p. 180.
52. V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, R.V. Ilnytskyu [et al.] Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (Uzhgorod, 2011), p. 186.
53. V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.V. Moklyak, 7th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation – NEET’2011” (Zakopane, 2011), p. 37.
54. V. Kotsyubynsky, I. Myronyuk, V. Chelyadyn, V. Moklyak, 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (Ottawa, 2011), p. 343-1.
55. В.О. Кошобинский, В.Л. Челядын, И.Ф. Миронюк [и др.], VI Международный симпозиум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» ФНС-2011 (Издательский центр БГУ, Минск, 2011), с. 222.
56. В.Л. Челядин. Шляхи одержання розчинів титановмісних аква- та гідроксо(аква)комплексів – прекурсорів синтезу TiO_2 кристалічної або рентгеноаморфної структури, VIII Международной научно-практической конференции «Научная индустрия европейского континента – 2012» (Sp. z o.o. “Nauka I studia”, Przemysł, 2012), p. 34.

Челядин Володимир Любомирович – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Миронюк Іван Федорович – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії.

Ю.В. Кланічка

Деградація структури та фізичних властивостей плівок AIVBVI під впливом зовнішніх чинників

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Встановлено закономірності у змінах хімічного і фазового складів, реальної структури як свіжо-вирослених плівок п्लомбум халькогенідів і станум телуриду, так і відданих температурному впливу в атмосфері кисню та вакуумі, виявлено їх неоднорідність за товщиною, показано, що деградаційні процеси визначаються станом кристалічної структури конденсату, температурою та часом відпалів.

У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца розраховано кінетичні параметри плівок різної структурної досконалості (монокристал, полікристал) та встановлено їх залежність від товщини. Показано, що за рахунок розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах середня довжина вільного пробігу носіїв заряду в полікристалічних плівках на порядок менша, ніж у монокристалічних і суттєво залежить від температури. Визначено електричні параметри приповерхневих шарів та величину енергетичних бар'єрів.

Досліджено залежність електричних параметрів полікристалічних плівок п्लомбум халькогенідів різної товщини $d=(20-250)$ нм від тиску кисню $P_{O_2}=(10^{-4} - 10^4)$ Па. Виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню з поверхнею тонких плівок, які пов'язані із заміщенням халькогену в аніонній підґратці та вкоріненням у міжвузля кристалічної структури основної матриці, запропоновано їх кристалохімічні моделі.

Виявлені деградаційні процеси під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі плівок п्लомбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв пояснено внутріфазовими і фазовими процесами із участю кисню.

Показано, що складний характер зміни електричних параметрів під час вакуумного відпалу витриманих на повітрі плівок обумовлений процесами десорбції кисню та халькогену та проявом власної провідності.

Ключові слова: п्लомбум халькогеніди, тонкі плівки, деградація, структура, електричні властивості.

Yu.V. Klanichka

Degradation of Structure and Physical Properties of AIVBVI Compounds Films under the Influence of External Factors

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The regularity of reformation of chemical and phase compositions, real structure both as-grown films of lead chalcogenides and tin telluride and those influenced by thermal effect in atmospheric oxygen and vacuum is determined.

The heterogeneity in their thickness is found. It is demonstrated that degradation processes are determined by the condition of condensate crystal structure, temperature and annealing time. Within the limits of the average free path of charge carriers, drift barrier and Petric model of double layers kinetic parameters of films with different structure (monocrystal, polycrystal) are calculated and it is determined their dependence upon thickness.

It is demonstrated that due to the dispersion of charge carriers on grain boundary the average length of free run of the charge carriers in polycrystal films is vastly less than in monocrystal and depends significantly upon temperature. The electrical parameters of near-surface layers and the value of energetic barriers are determined.

The research was conducted as to the dependence of electrical parameters of polycrystal films of lead chalcogenides with different thickness $d=(20-250)$ nm from the oxygen pressure $P_{O_2}=10^{-4}-10^4$ Pa. There are two different mechanisms of oxygen acceptor interaction with the thin films surface which are connected with replacement of chalcogenide in anionic interlattice and rootage main matrix between nodes. It is also proposed their crystal-chemical models.

It is determined the degradation processes at isochronous and isothermal annealing of lead chalcogenides, tin telluride of different structure, type of conductivity, initial carrier concentration in the open air and explained by introphase and phase processes with oxygen involvement.

It is demonstrated that the complicated character of electric parameters change at vacuum annealing kept in the open air films is caused by the oxygen and chalcogenide desorption and demonstration of their own conductivity.

Key words: lead chalcogenides, thin films, degradation, structure, electric properties.

Стаття поступила до редакції 20.04.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

У зв'язку з унікальними фізико-хімічними властивостями п्लюмбум та станум халькогенідів, які визначаються залежністю ширини забороненої зони від складу, тиску і магнітного поля; наявністю резонансних рівнів у дозволених енергетичних зонах; високими значеннями рухливості носіїв заряду; великою ймовірністю випромінювальної рекомбінації; значною величиною відношення рухливості носіїв до ґраткової теплопровідності – є перспективними матеріалами для створення активних елементів оптоелектронних пристроїв (фотодіоди, фоторезистори, інжекційні лазери) тощо в інфрачервоній ділянці оптичного спектра та термоелектричних перетворювачів енергії в інтервалі температур 500-750 К.

Робочі характеристики приладових структур, створених на основі тонких плівок, значною мірою, визначаються успішним розв'язанням двох проблем: технологією напрямленого синтезу та фізико-хімією деградаційних процесів під впливом зовнішніх чинників. Що стосується першої з них, то слід визначити умови вирощування конденсату заданих складу і властивостей. Встановлено, що при використанні парофазних методів можна успішно керувати типом провідності, величиною концентрації носіїв, дефектною підсистемою, пов'язаною із відхиленням від стехіометричного складу та легуванням. У свою чергу структурний стан плівок та їх дефектна підсистема істотно змінюються за подальшої дії зовнішніх чинників – термічному відпалі у вакуумі чи на повітрі.

Проведено аналітичний огляд фізико-хімічних властивостей, точкових дефектів та деградаційних процесів у кристалах і плівках сполук AIVBVI, інформації з питань фазових діаграм рівноваги, фізико-хімічних властивостей та деградаційних процесів у кристалах і плівках п्लюмбум халькогенідів і станум телуриду. Виявлено, що структура та властивості тонких плівок залежать від методів і технологічних умов їх отримання, а саме – температури та роду підкладок. У тонкоплівковому матеріалі суттєвими є процеси, що пов'язані зі зміною фазового складу, структурної досконалості та комплексу фізико-хімічних властивостей під впливом зовнішніх теплових, електромагнітних полів та

атмосферних газів, зокрема, оксигену. При цьому показано, що питання, які належать до цих явищ, є ще недостатньо вивченими.

Зауважимо, що з атмосферних газів, у середовищі яких функціонують тонкоплівкові активні елементи, основну роль у процесах на поверхні відіграє кисень, адсорбція якого зумовлює появу сильнолегованого приповерхневого шару р-типу провідності та згин енергетичних зон відносно рівня Фермі, що є причиною модифікації електричних властивостей. Крім того, у ряді випадків домінуючу роль відіграють розмірні ефекти, що пов'язані із товщиною плівок, які визначають ефективну довжину вільного пробігу носіїв заряду і, таким чином, впливають на електронні процеси.

Отже, дослідження закономірностей впливу зовнішніх чинників на модифікацію властивостей і деградаційні процеси в тонких плівках п्लюмбум і станум халькогенідів залишаються актуальними як із чисто теоретичних підходів, так і подальшого їх практичного використання.

Об'єкт дослідження: закономірності в деградаційних процесах і модифікація властивостей тонких напівпровідникових плівок під час їх отримання та впливу зовнішніх чинників – теплових полів і атмосферних газів.

Предметом дослідження є тонкі плівки сполук IV-VI (PbTe, PbSe, PbS, SnTe) різного типу провідності і структурної досконалості, вирощені з парової фази методами відкритого випаровування у вакуумі та гарячої стінки.

Мета роботи: полягала у встановленні закономірностей впливу зовнішніх чинників (ізохорного та ізотермічного відпалів у вакуумі та атмосферному кисні) на деградаційні процеси і модифікацію структури та електричних властивостей тонких плівок PbTe, PbSe, PbS, SnTe, вирощених із парової фази за різних технологічних умов.

Для досягнення зазначеної мети були сформульовані та вирішені такі завдання:

- отримання тонких плівок різних за структурною досконалістю, типом провідності та товщиною отриманих методами парової фази (методи відкритого випаровування та гарячої стінки);
- проведення післяростових технологічних процесів: відпалів плівок у вакуумі та атмосфері оксигену;

- дослідження фазового складу і структури тонких плівок для з'ясування механізмів впливу на них технологічних умов вирощування і процесів відпалів;
- встановлення залежності типу провідності та концентрації носіїв струму в плівках різної товщини від температури та часу відпалів у вакуумі, атмосфері кисню та з'ясування механізмів деградації електричних властивостей;
- аналіз профілів електричних властивостей плівок різної структурної досконалості та транспортних явищ у рамках ефективного вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца;
- визначення умов отримання та характеру впливу післяростових зовнішніх чинників, що забезпечують стабільність параметрів тонкоплівкових структур.

I. Експериментальна частина

Плівки отримували з парової фази методами гарячої стінки та випаровуванням у відкритому вакуумі на підкладках із кристалів барій фториду орієнтації (111), сколах (001) KCl, (0001) лищика, поліамідній стрічці ПМ-1, полірованому склі за температури осадження $T_{\text{п}} = (400-620) \text{ K}$. Вирощування плівок здійснювали за постійної температури підкладок і швидкості конденсації, а також сталій для кожного технологічного процесу інтенсивності випаровування наважки. Товщину плівок регулювали тривалістю осадження пари. Відпал плівок проводили у вакуумі $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ та атмосфері кисню за температур (300-850) K.

Хімічний склад і структуру плівок визначали методами оже-електронної спектроскопії, металографії, електронної мікроскопії, X-променевої дифрактометрії і топографії та атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі в постійному магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів за різних напрямків струму і магнітного поля. Струм, який протікав через зразок, складав $\sim 1 \text{ mA}$, а магнітне поле $\sim 2,0 \text{ Tл}$. Похибки вимірювань не перевищували 5%.

Обробку результатів експериментів і комп'ютерне моделювання фізичних процесів здійснювали за допомогою пакета прикладних програм Maple 8.

Аналіз експериментальних даних проводили в рамках наближення середнього вільного пробігу, дифузного або дзеркального механізмів розсіювання, двошарової моделі Петріца, бар'єрної моделі для полікристалічної структури, хімічної і фізичної теорій адсорбції та кристалохімічного формалізму.

II. Результати та обговорення

2.1. Деградація хімічного, фазового складів та реальної структури плівок пльомбум халькогенідів і станум телуриду.

1. Встановлено закономірності їх зміни під час вирощування з парової фази, умов ізохорного та ізотермічного відпалів у вакуумі та атмосфері кисню.

2. Методами оже-електронної спектроскопії встановлено, що на поверхні свіжовирощених плівок наявний тонкий шар завтовшки 65-130 нм, склад якого значно відрізняється від складу основної матриці та містить домішки атомів карбону, кисню і хлору та сполук вуглецю, кисню та хлору (рис. 1, а). Під час травлення поверхневого шару має місце зменшення концентрації домішок до майже нульового значення в разі збільшення концентрації основних компонентів, які містять Pb, Sn, Te, Se (рис. 1, б).

Відпал плівок у атмосфері кисню (для всіх випадків) обумовлює збільшення інтенсивності піків кисню в оже-спектрах. Це є прямим доказом зростання кількості кисню на поверхні плівок. При цьому, якщо інтенсивність піків пльомбуму в оже-спектрах плівок PbTe і PbSe підвищується, то стануму у SnTe майже не змінюється. Це пов'язано з тим, що станум вже на початкових етапах відпалу ефективно окиснюється, утворюючи на поверхні стабільний оксид, що перешкоджає подальшому протіканню процесу. Для пльомбум халькогенідів кисень взаємодіє переважно з металом, концентрація якого на поверхні збільшується за рахунок дифузії з глибини плівки.

3. Методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) виявлено, що, варіюючи температурні режими в ростовій камері та кількість осадженого матеріалу можна задавати різну топологію наноструктур та їх розміри (рис. 2). За умов реалізації

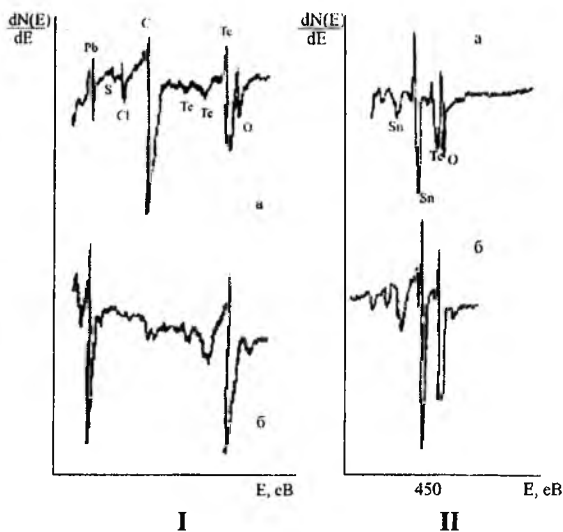


Рис. 1. Оже-спектри епітаксійних плівок PbTe (I), SnTe (II): а – вихідні; б – травлені впродовж 2 хв.

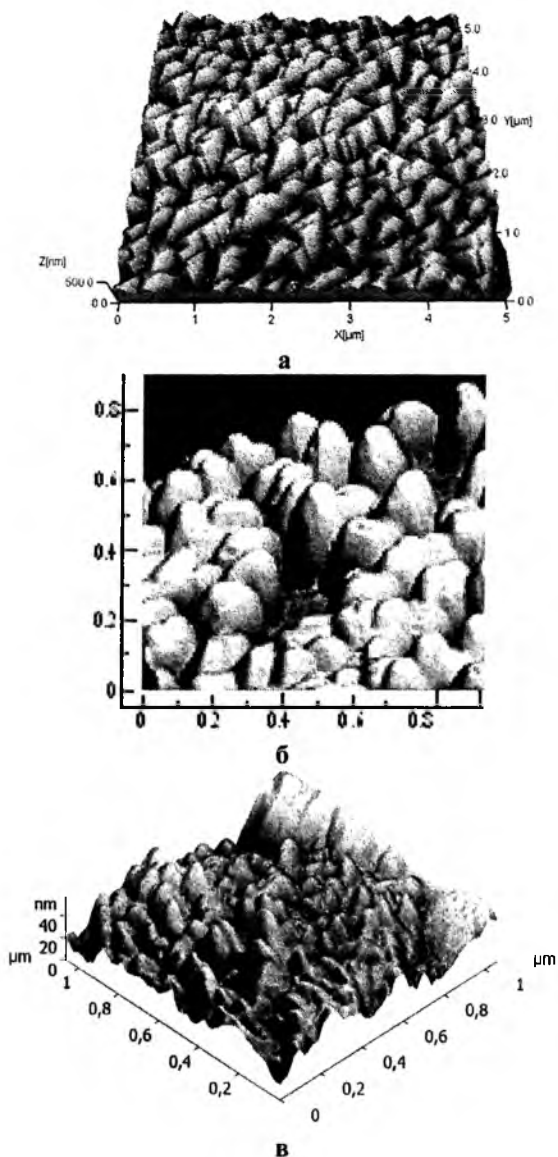


Рис. 2. Типові АСМ-зображення поверхні наноструктур PbTe на підкладках: а – (0001) лищика; б – (111) BaF₂; в – поліамід.

механізму росту Фольмера-Вебера спостережувани зміни в розмірах наноструктур від температури та часу осадження обґрунтовані оствальдівським дозріванням. При цьому слід віддати перевагу електронним процесам, які пов'язані зі швидкістю утворення хімічних зв'язків.

Показано, що в загальному випадку структуру плівок можна представити монокристалічними фрагментами трьох порядків величини: ділянкою когерентного розсіювання (ОКР), субструктурою третього і першого порядків розмірами 10^{-2} – 10^{-1} , 1 – 10 і 10^2 – 10^3 мкм відповідно. ОКР пов'язані з початковими етапами зародження наноструктур (рис. 2). Найвчність субзерен першого порядку величини свідчить про наслідування конденсатом мозаїчності підкладки. Більш дисперсні фрагменти кристалічної структури є наслідком конденсаційних і післяконденсаційних процесів – зрощування автономних зародків і пластичної деформації плі-

вок за їх охолодження від температур конденсації T_n до кімнатних.

Характер зміни реальної структури плівок під час відпалу суттєво залежить як від температури і часу витримки, так і початкового стану їх структурної завершеності.

4. Для плівок PbTe, осаджених на свіжі скотли (0001) лищика мусковіт за низьких температур відпалу, не зафіксовано суттєвих змін субструктурних параметрів (рис. 3, а – крива 1). Наступне підвищення температури відпалу призводить до інтенсифікації субструктурних перетворень. Так, якщо відпал плівок PbTe за $T_0 = (680-750)$ К сприяє укрупненню субзерен (рис. 3, а – криві 2, 3), то більш високі температури $T_B = (800-850)$ К призводять до складних часових залежностей розмірів блоків мозаїки – спостерігається подальше наступне їх зменшення (рис. 3, а – крива 4). Інші параметри реальної структури епітаксійних плівок (мозаїчність α , мікродформація ϵ , розміри ОКР у напрямку дифракційного вектора L_1 і нормально до нього L_2) також визначаються температурою і часом експонування на повітрі (рис. 3 б-д).

Отримані експериментальні результати можна пояснити внутрішньофазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами штучного старіння мозаїчного кристала. Необхідно також враховувати міжфазні взаємодії підкладки та матеріалу осадженого шару. Це підтверджується зміною вигляду X-променевих графічних зображень (рис. 4). Підвищення температури та збільшення часу відпалу призводять до прискорення процесу рекристалізації.

2.2. Вплив поверхні та розмірних явищ на кінетичні властивості тонких плівок AlVbVI.

1. З використанням наближення ефективного вільного пробігу носіїв заряду за Тейлером, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца досліджено залежність кінетичних параметрів плівок від їх товщини, структурної досконалості, температури, вияснено роль оксигену у транспортних процесах.

За умови що, залежність питомого опору ρ від товщини плівки d визначається співвідношенням $\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right]$ і дифузного розсіювання ($P=0$), за залежністю $\rho(d^{-1})$ можна визначити величину ефективного вільного пробігу носіїв заряду (l_0), питомий опір у нескінченно товстій плівці (ρ_0) (рис. 5, табл. 1).

Таблиця 1

Кінетичні характеристики монокристалічних плівок n-PbTe на підкладках (001) КСІ (метод гарячої стінки)

T, K	$\rho_0, 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$l_0, 10 \text{ мкм}$
77	0,08	43,3
125	0,31	16,8
165	0,73	9,51
200	1,35	5,94
300	3,51	2,72

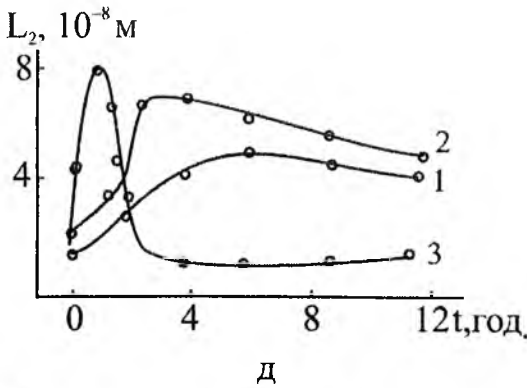
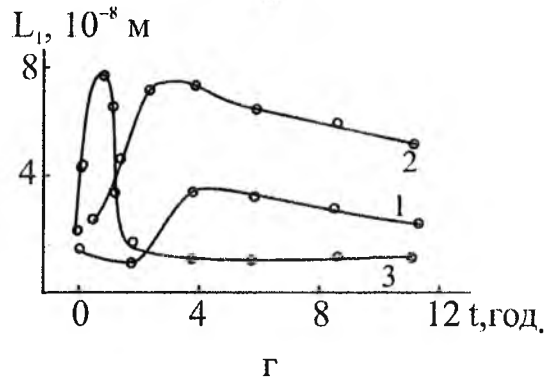
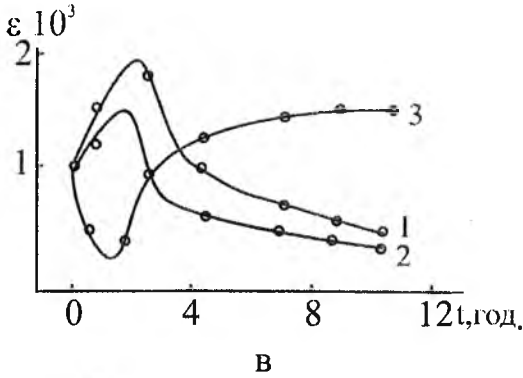
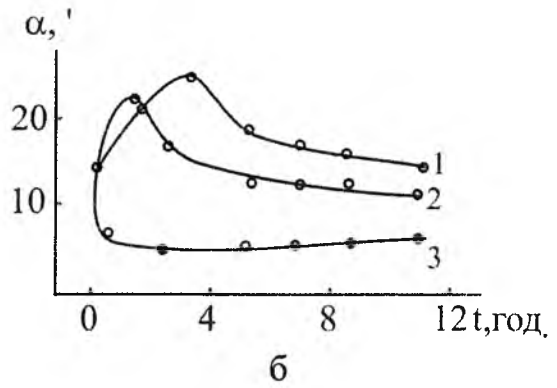
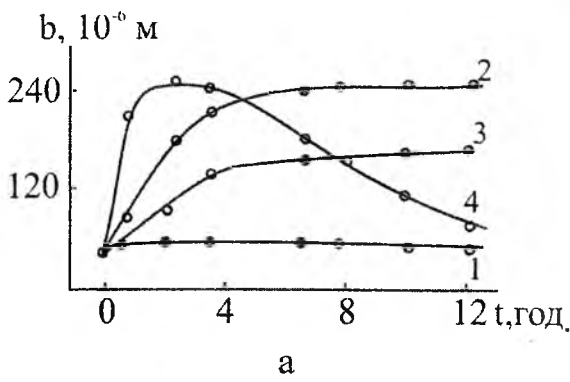


Рис. 3. Залежність розмірів блоків мозаїки b (а), мозаїчності α (б), величини неоднорідної мікродоформації ϵ (в), розмірів ОКР L_1 (г) і L_2 (д) для плівок РbТе, осаджених на сколах (0001) лищика мусковіт від часу витримки на повітрі за температури T_0 (К): а – 500 (1), 680 (2), 750 (3), 850 (4); б, в, г, д – 600 (1), 750 (2), 800 (3).

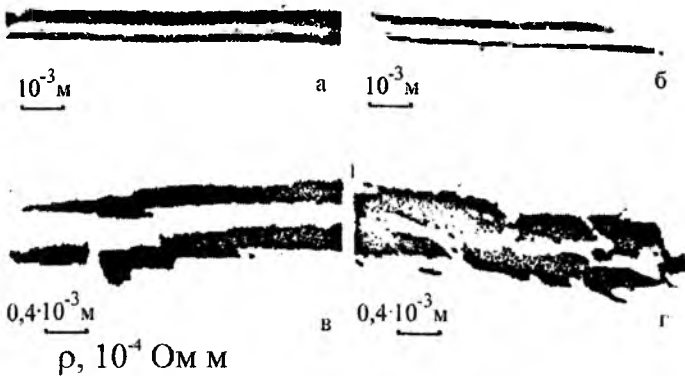


Рис. 4. Топограми епітаксійних плівок РbТе на (001) КВr: а – вихідні; б – відпалені у вакуумі за $T = 770$ К впродовж t (год.): б – 2; в – 6; г – 10. Метод двокристалльної мікро X-променевої графії зі скануванням, відбивання (200).

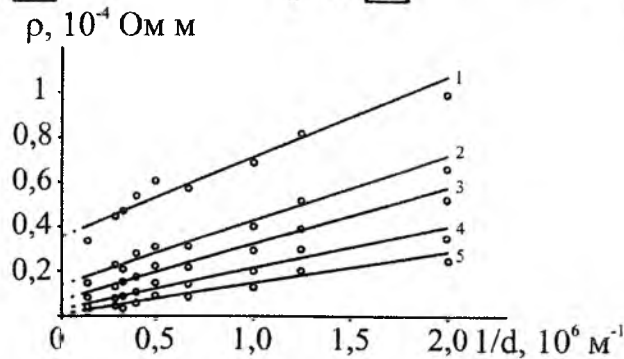


Рис. 5. Залежності питомого опору ρ від оберненої товщини $1/d$ епітаксійних плівок n-РbТе, вирощених на підкладках (001) КСl за температур T (К): 1 – 300; 2 – 200; 3 – 165; 4 – 125; 5 – 77.

Як видно з табл. 1, для монокристалічних плівок l_0 на два порядки величини більша, ніж для полікристалічних дрібнодисперсних плівок. Це дає можливість стверджувати, що міжзеренні межі є ефективними місцями розсіювання носіїв заряду, а середня довжина вільного пробігу співрозмірна з розмірами кристалітів.

Крім того, середня довжина вільного пробігу носіїв заряду залежить і від температури. Як для монокристалічних, так і полікристалічних плівок l_0 зростає зі зменшенням температури.

2. Велика кількість міжзеренних меж з локалізованими носіями створює в дрібнодисперсних плівках потенційні бар'єри для рухомих електронів і дірок, що зумовлює зменшення електропровідності, зростання термо-Е.Р.С. і сильного, аж до зміни знаку, коефіцієнта поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгавзена, а також позначається на механізмах розсіяння носіїв заряду.

3. Для вивчення впливу бар'єрів на перенесення заряду вимірювали термо-Е.Р.С. (α), відношення поздовжнього (ρ) і поперечного (ρ_{\perp}) магнітоопорів, а також робили аналіз температурної залежності холлівської рухливості у структурно досконалих епітаксійних плівках, отриманих на підкладках (111) BaF_2 і в полікристалічних, осаджених на поліаміді типу ПМ-1.

Встановлено, що для монокристалічних плівок для всіх досліджуваних концентрацій $k = \Delta\rho / \Delta\rho_{\perp} < 1$ (рис. 6, крива 1), що свідчить про високу структурну досконалість плівок і якісно узгоджується з анізотропією для масивних зразків. Для полікристалічних плівок, починаючи вже з мінімальних концентрацій, експериментальне значення $k > 1$, що пов'язано із впливом міжзеренних бар'єрів.

Наявність дрейфового бар'єра в полікристалічних плівках викликає також зміну холлівської рухливості та характеру її температурної залежності.

4. У разі утворення на поверхні плівки інверсного шару, коефіцієнти переносу R_H , σ_H , μ_H згідно з феноменологічною двошаровою моделлю Петріца, визначаються параметрами як внутрішнього R_B , σ_B , μ_B , так і приповерхневого R_S , σ_S , μ_S шарів. Результати розрахунків кінетичних параметрів вказують на те, що характерно особли-

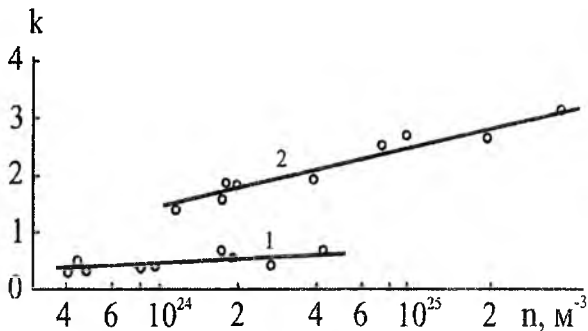


Рис. 6. Експериментальна залежність коефіцієнта анізотропії магнітоопору $k = \Delta\rho / \Delta\rho_{\perp}$ від концентрації носіїв для плівок р-PbSe на підкладках (111) BaF_2 (1) і поліаміді (2) за $T = 77 \text{ K}$.

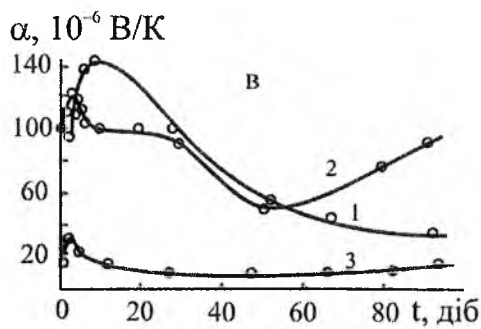
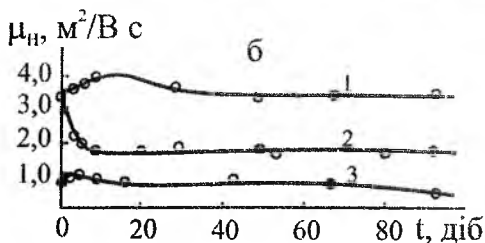
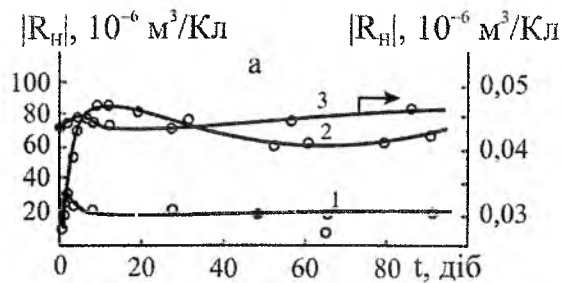
вістю для свіжовирощених плівок із ефективною електронною провідністю є наявність шару р-типу зі збагаченою концентрацією дірок. Під час відпаду у вакуумі поверхня плівок стає все більше збагаченою на вакансії халькогену і концентрацію електронів. Це й обумовлює початкову компенсацію діркової провідності матеріалу, а в подальшому – конверсію типу провідності з р- на п-тип і зростання концентрації електронів. Взаємодія з киснем може призводити до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і появи цілого комплексу нових фізико-хімічних властивостей. У плівках із початковою електронною провідністю має місце утворення в процесі взаємодії з киснем двошарової п-р-структури. Для плівок р-типу спостерігається тільки деяке зростання концентрації основних носіїв як на поверхні, так і в об'ємі.

2.3. Деградація електричних властивостей плівок сполук AlVbVI .

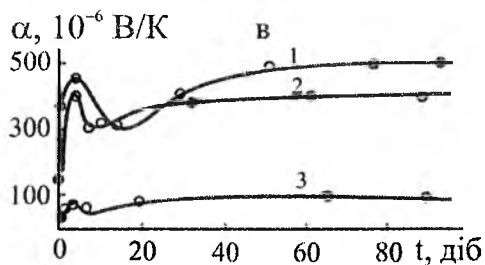
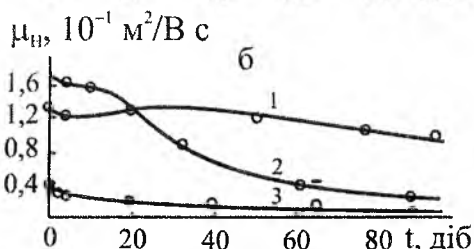
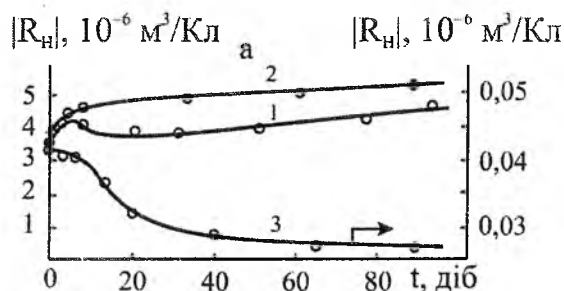
1. Досліджено закономірності впливу атмосферного кисню на електричні властивості плівок, плюмбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості і типу провідності за витримки їх на повітрі впродовж різних часових інтервалів до одного року. Досліджено процеси, що відбуваються за ізохорного та ізотермічного відпалів плівок у середовищі кисню та вакуумі.

2. Аналіз залежностей коефіцієнтів явищ переносу в плівках від часу їх витримки на повітрі свідчить, що незалежно від їх структурної досконалості, зміни електричних параметрів на першому етапі мають загальний характер: зменшення (для п-типу) або збільшення (для р-типу) концентрації носіїв струму (рис. 7, а), збільшення термо-Е.Р.С. (рис. 7 в), зменшення значень рухливості (рис. 7, б). З подальшим перебігом часу в монокристалічних зразках концентрація основних носіїв майже не змінюється (рис. 7-1, а), а термо-Е.Р.С. зменшується (рис. 6, 7-1, в).

Складний характер отриманих залежностей (рис. 7) можна пояснити впливом принаймні трьох переважаючих процесів, що відбуваються в зразках під час взаємодії з атмосферним киснем. Це, по-перше, процес адсорбції кисню вільною поверхнею плівки і утворення заряджених акцепторних центрів (O^{2-} – дуже активний упродовж перших хвилин і навіть доби залежно від початкової концентрації носіїв і структурної досконалості плівок) за витримки на повітрі. По-друге, процес дифузії кисню вглиб матеріалу плівки – ефективніший у полікристалічних зразках, де велика кількість міжкристалітичних прошарків, які створюють додаткові прискорені шляхи дифузії. І, по-третє, процес дифузії донорних і акцепторних центрів до поверхні плівки, у результаті якого можуть поліпшуватися електричні параметри, зменшується концентрація електронів або дірок, збільшується їх рухливість.



I



II

Рис. 7. Залежність сталої Холла R_H (а), рухливості носіїв μ (б) і коефіцієнта термо-е.р.с. α (в) монокристалічних (I) і полікристалічних (II) плівок PbSe (1), PbTe (2) і SnTe (3) від часу витримки на повітрі за кімнатної температури.

3. Ізотермічний відпал епітаксійних плівок на повітрі чи атмосфері кисню значно прискорює деградаційні процеси. Так, зокрема, результати експериментів підтверджують, що як для плівок PbTe, так і PbSe, які мали вихідний n-тип провідності під час першого циклу підвищення тиску кисню PO_2 , має місце стрімке зменшення питомої електропровідності до досягнення мінімального значення σ_{min} (рис. 8, а). У ділянці значень носіїв, що відповідають PO_2^* (σ_{min}) реалізується конверсія типу провідності з n- на p-тип. Подальше підвищення PO_2 для плівок p-типу зумовлює зростання їх електропровідності (рис. 8, а). Аналіз результатів експериментів (рис. 8, б) привів до висновку, що існує не менше двох різних центрів адсорбції кисню поверхнями плівок. Можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню з плівками можуть бути як заміщення киснем аніонних вакансій у матеріалі n-типу, так і халькогену в плівках p-типу, або ж вкорінення кисню в міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів плюмбуму основної матриці.

4. Наступний відпал як свіжовирощених (рис. 9, криві 2), так і експонованих на повітрі

(рис. 9, криві 1) плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури.

Відмінний характер зміни питомої електропровідності (σ) свіжовирощених і експонованих на повітрі плівок під час їх нагрівання у вакуумі (рис. 9) можна пояснити процесами десорбції кисню і більш летючої компоненти – телуру. Так, зокрема, зменшення σ свіжовирощених плівок під час нагрівання (рис. 9, крива 2а) слід віднести за рахунок десорбції телуру із поверхні плівок, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підгратці та зменшення концентрації дірок у p-PbTe. Для плівок витриманих на повітрі через утворення на приповерхневих шарах оксидних фаз, десорбція телуру і кисню, які є акцепторами, дещо затруднена і тому ріст електропровідності із підвищенням температури переважає (рис. 9, крива 1а). Зменшення питомої електропровідності в ділянці високих температур (420-450 К) експонованих на повітрі плівок (рис. 9, крива 1а) обумовлений десорбцією кисню і телуру із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних затрат. Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок під час процесів «нагрівання-охолодження» значно більша, ніж експонованих на повітрі (рис. 9).

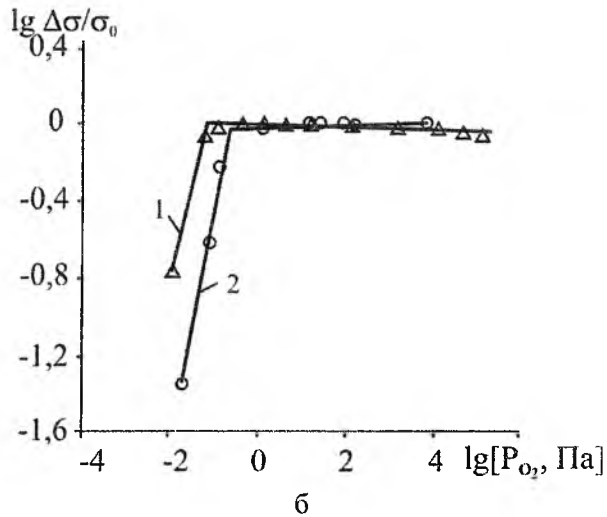
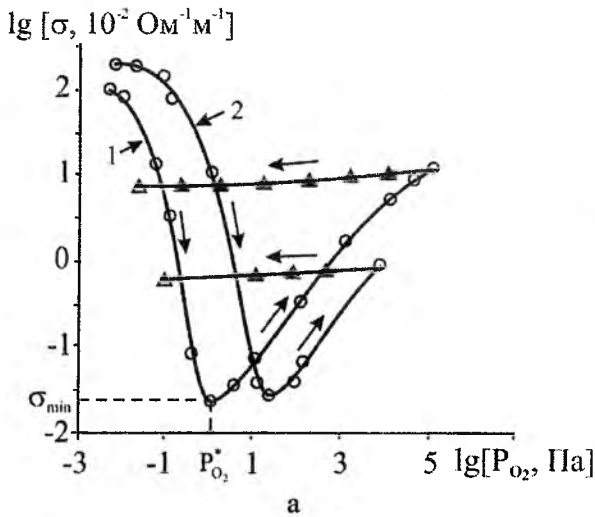


Рис. 8. Залежність питомої електропровідності (σ) (а) та відносної її зміни $\Delta\sigma/\sigma_0$ (б) плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню P_{O_2} .

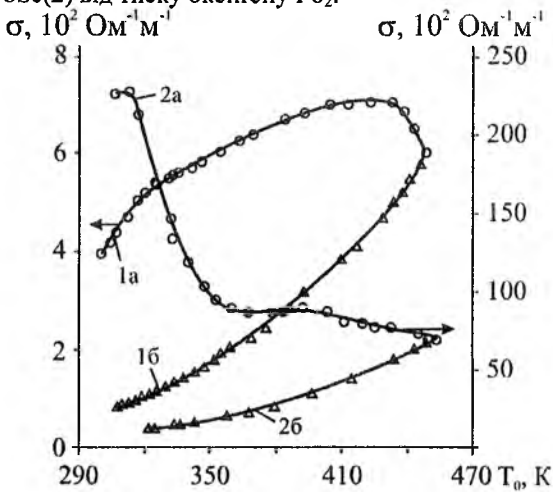


Рис. 9. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок р-PbTe від температури відпалу у вакуумі: 1а і 2а – нагрівання; 1б і 2б – охолодження.

Висновки

1. Методами електронної оже-спектроскопії, X-променевого фазового аналізу, металографії підтверджена складна модель хімічного складу як свіжовирощених, так і витриманих та відпалених у атмосфері кисню плівок PbTe, PbSe, PbS і SnTe, що включає неоднорідний приповерхневий шар з домішками кисню, карбону і хлору, протягну однорідну ділянку основної матриці та перехідну – поблизу підкладки.

2. Встановлено закономірності в змінах електричних властивостей плівок свинцюм халькогенідів, станом телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі. Показано, що отримані експериментальні результати пов'язані із внутріфазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами, а також міжфазною взаємодією підкладки і осадженої плівки.

3. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду досліджено залежності електричного опору тонких плівок PbTe різної структурної досконалості (монокристал, полікри-

стал) від їх товщини та температури, розраховано кінетичні параметри. Встановлено, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду в монокристалічних плівках на порядки (в залежності від температури) переважає відповідні значення для полікристалічних, а підвищення температури, за рахунок впливу розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки, зумовлює її зменшення.

4. На основі експериментальних досліджень профілів ефективних і локальних значень електричних параметрів плівок свинцюм халькогенідів та використання феноменологічної двошарової моделі Петріца показано, що під час відпалу у вакуумі та атмосфері кисню, за рахунок дифузійних процесів донорних і акцепторних центрів, має місце значний перерозподіл як елементного складу, так і зміна всього комплексу фізико-хімічних властивостей конденсату.

5. Показано, що бар'єрні ефекти в полікристалічних плівках халькогенідів свинцю є домінуючою формою впливу на транспортні процеси. На основі аналізу анізотропії магнітоопору і температурної залежності рухливості носіїв заряду встановлено вплив кристалічної структури, температури відпалів у вакуумі і атмосфері кисню на

умови формування потенціальних міжзеренних бар'єрів, визначено їх величину.

6. Запропоновано кристалохімічні механізми акцепторної взаємодії кисню з полікристалічними плівками п्लомбум халькогенідів товщиною $d = (20-250)$ нм за тиску $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$ Па, які пов'язані із заміщенням халькогену, а також вкоріненням у тетрапорожнини щільної упаковки атомів металу кристалічної ґратки основної матриці.

7. Встановлено, що вакуумний відпал, як свіжовирощених, так і витриманих на повітрі плівок зумовлює складний характер зміни питомої електропровідності за температурою за рахунок процесів десорбції кисню і халькогену та проявом власної провідності.

8. Оптимізовані технологія вирощування із парової фази плівок п्लомбум халькогенідів, станум телуриду та умови наступних відпалів у вакуумі та атмосфері кисню забезпечують задані структуру та комплекс фізико-хімічних властивостей, необхідних для розробки і експлуатації активних приладових структур ІЧ-техніки та термоелектрики.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Встановлено закономірності в змінах хімічного і фазового складів, реальної структури як свіжовирощених плівок п्लомбум халькогенідів і станум телуриду, так і підданих температурному впливу в атмосфері кисню та вакуумі, виявлено їх неоднорідність за товщиною та показано, що деградаційні процеси визначаються станом кристалічної структури конденсату, температурою та часом відпалів.

2. Показано, що деградаційні процеси під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі плівок п्लомбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв пов'язані із внутрішньофазовими та фазовими процесами за участю кисню.

3. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца розраховані кінетичні параметри плівок різної структурної досконалості

(монокристал, полікристал) і встановлено їх залежність від товщини. Показано, що за рахунок розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах їх середня довжина вільного пробігу в полікристалічних плівках на порядки менша, ніж у монокристалічних і суттєво залежить від температури. Визначено електричні параметри приповерхневих шарів та величину енергетичних бар'єрів.

4. На основі проведених досліджень залежності електричних параметрів полікристалічних плівок п्लомбум халькогенідів різної товщини ($d=20-250$ нм) від тиску кисню $P_{O_2}=(10^{-4}-10^4)$ Па виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню з поверхнею тонких плівок, які пов'язані із заміщенням халькогену в аніонній підґратці та вкоріненням у міжвузля кристалічної структури основної матриці, окрім того запропоновано їх кристалохімічні моделі.

5. Встановлено, що складний характер зміни електричних параметрів під час вакуумного відпалу як свіжовирощених, так і витриманих на повітрі плівок зумовлений процесами десорбції кисню і халькогену та проявом власної провідності.

Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення роботи визначається встановленими технологічними чинниками вирощування плівок, режимами їх відпалів на повітрі та у вакуумі з метою одержання конденсату з наперед заданими властивостями:

1. Оптимізована технологія вирощування плівок п्लомбум халькогенідів і станум телуриду з парової фази методами відкритого випаровування у вакуумі та гарячої стінки, що забезпечує: необхідні структурну досконалість, тип провідності та концентрацію носіїв струму.

2. Визначені температурні інтервали та тривалість відпалів тонких плівок PbTe, PbSe, PbS, SnTe, для стабільного функціонування приладів мікроелектроніки, створених на їх основі.

3. Встановлені закономірності структурних і фазових змін у тонких плівках під час вирощування та відпалів на повітрі та у вакуумі, є важливими для розробки і експлуатації тонкоплівкових приладових структур.

Література

1. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Ю.А. Куницький, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 7 (3), 1001 (2009).
2. Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 819 (2009).
3. Д.М. Фреїк, О.Я. Довгий, М.А. Галушак, І.В. Калитчук, Ю.В. Кланічка, Оптоелектроника и полупроводниковая техника, (37), 99 (2002).
4. Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 90 (2009).
5. Ю.В. Кланічка, М.О. Галушак, Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 517 (2007).
6. Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (2), 303 (2009).

7. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (2), с. 255 (2008).
8. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 245 (2006).
9. Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 457 (2006).
10. М.О. Галушак, Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов, Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 301 (2007).
11. Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, Ю.В. Кланічка, Вісник Прикарпатського університету. Математика, фізика, (3), 65 (2007).
12. М.А. Лоп'янко, Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (3), 582 (2009).
13. Л.И. Межиловская, О.Я. Довгий, И.В. Калытчук, Ю.В. Кланічка, XIV Международний симпозиум ISTEE-14 (Харків, 2002), с. 130.
14. B.S. Dzundza, O.L. Sokolov., V.F. Pasichnyak, Yu.V. Klanichka, Шоста міжнар. конф. молодих вчених з прикладної фізики (Київ, 2006), с. 134.
15. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.П. Салій, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, II науково-технічна конф. з міжнар. участю (Кременчук, 2006), с. 21.
16. Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, XXII науч. конф. стран СНГ (Одеса, 2006), с. 342.
17. Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, А.Л. Соколов, Я.С. Яворський, New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5th International Conference (Zakopane, Poland, 2007), р. 31.
18. Ю.В. Кланічка, XI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2007), с. 90.
19. Ю.В. Кланічка, Б.І. Ільків, ІЕФ'2007: конф. молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики Національної академії наук України (Ужгород, 2007), с. 133.
20. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.М. Кланічка, Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2007): II міжн. конф. (Київ, 2007), с. 402.
21. Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, Я.С. Яворський, В.Ф. Пасічняк, III Міжнародна науково-практична конф. «Електронна техніка та сучасні інформаційні технології» (Кременчук, 2008), с. 92.
22. Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, Я.С. Яворський, Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-3): 3-я Міжнародна науково-технічна конф. (Одеса, 2008), с. 123.
23. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, 3-я міжнародна конференція по физике электронных материалов ФИЭМ'08 (Калуга, Россия, 2008), с. 125.
24. Ю.В. Кланічка, XII міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2009), с. 55.
25. B.S. Dzundza, Yu.V. Klanichka, G.D. Mateik, R.O. Dzumydzei, Ia.S. Iavorskyi, 6 International Conference New electrical and electronic technologies and their industrial implementation (Zakopane, Poland, 2009), р. 28.
26. Л.І. Никируй, Б.С. Дзундза, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Кланічка, IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Запоріжжя, 2009), с. 192.
27. Л.И. Никируй, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, Р.О. Дзумедзей, IV Международная научная конференция Актуальные проблемы физики твердого тела (Минск, Беларусь, 2009), с. 147.

Кланічка Юрій Володимирович – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Т.Р. Татарчук, І.Ю. Старко, М.В. Мислін

Використання системи характеристичних йонно-атомних відстаней для розрахунку кристалохімічних параметрів шпінельних сполук $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Введення йону Ni^{2+} у безбарвну матрицю $MgAl_2O_4$ призводить до утворення твердих розчинів зі шпінельною структурою, яка характеризується розподілом катіонів між двома типами підґраток – тетраедричною та октаедричною. Йони Ni^{2+} розміщуються у А-позиціях, у результаті чого утворені тверді розчини мають нормальну (звичайну) структуру $(Mg_{1-x}^{2+}Ni_x^{2+})_A[Al_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$. Синтез твердих розчинів шпінелей $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ (де $x = 0 \dots 1$ з кроком 0,1) проведено методом гідрокарбонатного співосадження подвійних солей. Розраховано кристалохімічні параметри кристалічної ґратки, використовуючи систему характеристичних йонно-атомних відстаней: параметр чарунки (a), ефективні відстані катіон-аніон у тетраедричних (α) та октаедричних (β) підґратках оксидної шпінелі, аніонний параметр (u), об'єм (V) та X-проміневу густину (ρ_{XRD}) елементарної чарунки, кути хімічного зв'язку $\angle AOB$ та $\angle BOB$.

Ключові слова: магній алюмінат, нікел алюмінат, шпінель, співосадження, аніонний параметр.

T.R. Tatarchuk, I.Yu. Starcko, M.V. Myslin

Using the Characteristic Ion-Atomic Distances to Calculate the Crystallochemical Parameters of $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ Spinel Compounds

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The introduction Ni^{2+} ion in $MgAl_2O_4$ colorless matrix leads to the formation of solid solutions with spinel structure, which is characterized by the distribution of cations between the two types sublattices - tetrahedral and octahedral. Ni^{2+} ions located in A-positions, resulting in a formed solid solutions have a normal (conventional) structure. The spinel solid solution $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ (where $x = 0 \dots 1$ with step by 0.1) was synthesized by co-precipitation method. Calculated crystal lattice parameters, using a system of characteristic ion-atomic distances: the cell parameter (a), effective cation-anion distances in tetrahedral (α) and octahedral (β) sublattices oxide spinel, anionic parameter (u), volume (V) and density (ρ_{XRD}) unit cell, the chemical bond angles AOB and BOB .

Key words: magnesium aluminate, nickel aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.

Стаття постуила до редакції 05.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Каталізатори та пігменти шпінельного типу знайшли широке застосування у промисловості, оскільки характеризуються стабільністю своїх властивостей під впливом різноманітних чинників.

У якості активних компонентів каталізаторів використовують найбільш активні оксиди та оксидні сполуки перехідних металів, але змішані оксиди із шпінельною структурою мають перевагу над індивідуальними речовинами. Зокрема, ніколуалюмінатна шпінель ($NiAl_2O_4$) використовується як носій

каталізаторів через його стабільність, стійкість до дії кислот і лугів, і високу температуру топлення. Проте, в основному, для синтезу таких каталізаторів та пігментів використовують високотемпературні процеси спікання, тобто твердофазний синтез. Тому актуальним є пошук методу синтезу, який дозволив би знизити температуру отримання і, водночас, зберегти, а іноді й покращити, кольорні властивості шпінельних пігментів [1-5].

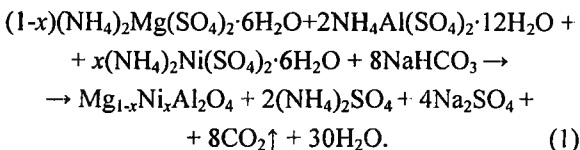
Останнім часом зріс інтерес до нікол алюмінію як твердого носія каталізатора ніколу для дегідрохлорування 1,2,4-трихлорбензену в газовій фазі. Дана шпінель може бути використана як каталітична система реакцій гідрування в підготовці більш стійких відновлених каталізаторів [6-8]. Під час перетворення Ni/Al шаруватих подвійних гідроксидів в Ni/Al₂O₃ і Ni/NiAl₂O₄ одержано композиції, які знайшли застосування в якості каталізаторів перетворення газів, багатих на CO, у метан [9-10]. Також було досліджено вплив температури відпалу на каталітичну активність і стабільність Ni/Al₂O₃ каталізаторів сухого риформінгу CH₄. Синтез каталізаторів такого типу потребує контроль однорідності й чистоти продукту, обробку за нижчої температури, і контроль розмірів, форми та розподілу керамічних частинок. Крім того, хімічні методи часто використовують для отримання тонких плівок і волокон [11]. На сьогодні існують різноманітні шляхи синтезу шпінелі, зокрема: золь-гель метод, співосадження гідроксидів [12], синтез горіння [13], мікрохвильове нагрівання [14], звукохімічний метод [15] та інші методи [16-19].

I. Експериментальна частина

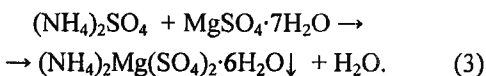
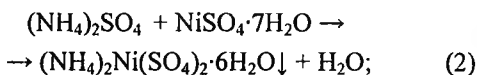
1.1. Синтез керамічних пігментів складу (1-x)MgO-xNiO-Al₂O₃ проводився методом гідрогенкарбонатного осадження із наступних вихідних речовин:

- ніколамонійного шеніту (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O;
- магнійамонійного шеніту (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O;
- алюмоамонійних галунів.

Процес описується наступним хімічним рівнянням:



1.2. Прекурсори (подвійні солі) отримували за реакціями (2)-(3):



1.2.1. Ніколамонійний шеніт одержували змішуванням гарячих (353 К) насичених розчинів, які

містять стехіометричну кількість амоній сульфату (NH₄)₂SO₄ і нікол (II) сульфату NiSO₄·7H₂O. Оскільки розчинність шеніту менша, ніж розчинність сульфатів ніколу та амонію, то під час охолодження із розчину випадає осад (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O, забарвлений у блакитний колір. Осад відфільтровували на лійці Бюхнера, після чого кристали висушували на повітрі [20].

Кристалічна структура ніколамонійного шеніту (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (*a* = 1,3516 нм; *b* = 1,2021 нм; *c* = 1,1768 нм; α = 89,999...°; β = 89,999...°; γ = 90,000...°) зображена на рис. 1.

1.2.2. Магнійамонійний шеніт одержували змішуванням гарячих (353 К) насичених розчинів, які містять стехіометричну кількість амоній сульфату (NH₄)₂SO₄ і магній сульфату MgSO₄·7H₂O. Під час охолодження із розчину випадає білий осад (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O. Осад відфільтровували на лійці Бюхнера, після чого кристали висушували на повітрі [20].

1.3. Гідрогенкарбонатне осадження є одним із типів хімічної гомогенізації. Цей метод оснований на осадженні малорозчинних сполук металів Mg, Al, Cr, Ni і Co (в даному випадку гідроксидів). Осадження проводили натрій гідрогенкарбонатом NaHCO₃, який використовувався у 20%-ому надлишку в порівнянні зі стехіометричною кількістю з метою повного осадження йонів металів з розчину. Отримані гідроксиди промивали до повного видалення йонів CO₃²⁻ та SO₄²⁻ (негативна проба на барій нітрат), висушували за температури 353К, надалі спікали в муфельній печі за температури 1173 К на протязі 4 год.

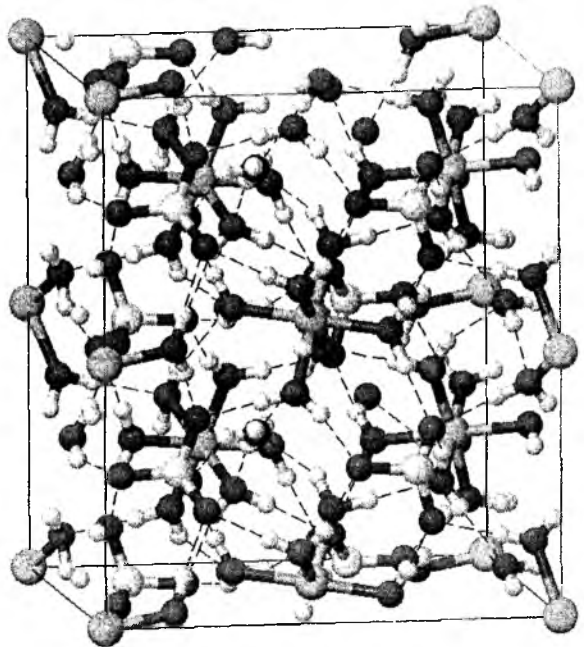
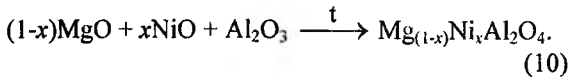
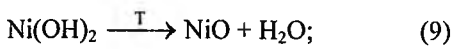
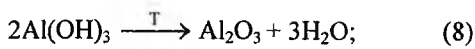
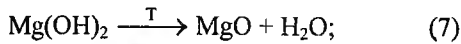
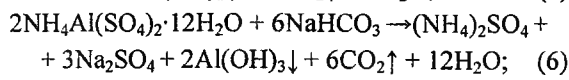
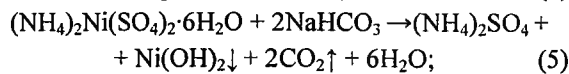
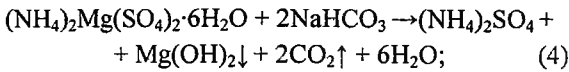


Рис. 1. Кристалічна структура ніколамонійного шеніту (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (*a* = 1,3516 нм; *b* = 1,2021 нм; *c* = 1,1768 нм; α = 89,999...°; β = 89,999...°; γ = 90,000...°).

1.4. Вищенаведені хімічні процеси описуються наступними рівняннями:



1.5. Теоретичний розрахунок кристалохімічних параметрів синтезованих шпінельних сполук $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ проведено на основі системи характеристикних йонно-атомних відстаней [21] з використанням співвідношень (11)-(19):

$$\alpha_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i}; \quad (11)$$

$$\beta_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}; \quad (12)$$

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta; \quad (13)$$

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta; \quad (13)$$

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25; \quad (14)$$

$$U = \frac{3}{8} + \delta; \quad (15)$$

$$V = \alpha^3; \quad (16)$$

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \alpha^3}; \quad (17)$$

$$\angle AOB = -355,6452 \cdot u + 258,4879; \quad (18)$$

$$\angle BOB = 482,2581 \cdot u - 90,8952, \quad (19)$$

де α (тетраедрична відстань) – відстань від центру тетраедричного катйона (A) до центру аніона (O);

β (октаедрична відстань) – відстань від центру октаедричного катйона (B) до центру аніона (O);

$\alpha_{\text{еф}}$, $\beta_{\text{еф}}$ – величини ефективних відстаней;

n_i – мольна частка i -того катйону в тетра- чи октапозиції;

α_i і β_i – йонно-атомні відстані i -того катйону;

$\sum n_i = 1$ (для тетраедричних позицій шпінелі);

$\sum n_i = 2$ (для октаедричних позицій шпінелі);

a – параметр елементарної чарунки, нм;

u – аніонний параметр елементарної чарунки;

δ – поправка аніонного параметру;

ρ_{XRD} – X-промінева густина [кг/м³];

Z – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубічною шпінельною структурою $Z=8$);

M – молекулярна маса зразка, кг/моль;

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – стала Авогадро;

$\angle AOB$ та $\angle BOB$ – кути хімічного зв'язку.

II. Результати та обговорення

2.1. Синтезовано 11 зразків, колір яких змінювався від білого (для зразка $MgAl_2O_4$) до синьо-зеленого з різним відтінком. Хімічний склад та кристалохімічний розподіл йонів у твердих шпінельних розчинах загальної формули $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ (де x – вміст домішки ніколу, яка вводиться в безбарвну матрицю магній алюмінату) приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад та кристалохімічний розподіл йонів у твердих шпінельних розчинах $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Вміст домішки Ніколу (x)	Хімічна формула	Кристалохімічний розподіл
0	$MgAl_2O_4$	$(Mg^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,1	$Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	$(Mg_{0,9}^{2+}Ni_{0,1}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,2	$Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$	$(Mg_{0,8}^{2+}Ni_{0,2}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,3	$Mg_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	$(Mg_{0,7}^{2+}Ni_{0,3}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,4	$Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$	$(Mg_{0,6}^{2+}Ni_{0,4}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,5	$Mg_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	$(Mg_{0,5}^{2+}Ni_{0,5}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,6	$Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$	$(Mg_{0,4}^{2+}Ni_{0,6}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,7	$Mg_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	$(Mg_{0,3}^{2+}Ni_{0,7}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,8	$Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	$(Mg_{0,2}^{2+}Ni_{0,8}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,9	$Mg_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	$(Mg_{0,1}^{2+}Ni_{0,9}^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1	$NiAl_2O_4$	$(Ni^{2+})_A [Al_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$

2.2. Розрахунок кристалохімічних параметрів системи $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ показав, що тетраедрична відстань А-О зменшується зі збільшенням вмісту йонів Ніколу ($\alpha = 1,9375 - 1,921$), оскільки відбувається заміщення тетраедричних йонів Магнію меншими за розміром йонами Ni^{2+} ($r(Mg^{2+}) = 2,106$, нм, $r(Ni^{2+}) = 2,088$ нм [22]). Тетраедричні α та октаедричні β йонно-атомні відстані шпінелей в системі $xNiO - (1-x)MgO - Al_2O_3$ зображено на рис. 2.

2.3. Параметр елементарної чарунки твердих розчинів зменшується лінійно зі збільшенням вмісту Ni^{2+} (a змінюється в межах від 0,8057 до 0,8032 нм). Зменшення параметра чарунки пов'язане з тим, що йон з меншим йонним радіусом (Ni^{2+}) заміщує йон із більшим йонним радіусом (Mg^{2+}). Зміна параметру елементарної чарунки зі збільшенням вмісту домішки Ніколу в магній алюмініаті зображена на рис. 3.

2.4. Зі збільшенням кількості йону Ni^{2+} у структурі магній алюмініату аніонний параметр, який враховує зміщення атомів Оксигену, так як і δ , зменшується. Аніонний параметр u змінюється в межах 0,3888-0,3881 нм, а δ змінюється в межах 0,0138-0,0131 нм. Залежність аніонного параметру (u) і його відхилення (δ) від складу твердих керамічних речовин зображена на рис. 4.

2.5. Розглядаючи залежність параметра елементарної чарунки від аніонного параметра, спостерігається його лінійне збільшення зі збільшенням u . Залежність параметра чарунки (a) від аніонного параметра u зображена на рис. 5.

2.6. Побудувавши залежність тетраедричних та октаедричних відстаней від аніонного параметра видно, що тетраедрична відстань збільшується порівняно з октаедричною відстанню. Також видно, що до значення $u = 0,38853$ октаедрична відстань є меншою за тетраедричну, а при значеннях $u > 0,38853$ октаедрична відстань є більшою за тетраедричну. Дана особливість впливає на фізико-хімічні властивості шпінелі даного типу. Це призводить до самодифузії катіонів у кристалічній ґратці. Залежність тетраедричної (α) та октаедричної (β) відстані від аніонного параметра u зображена на рис. 6.

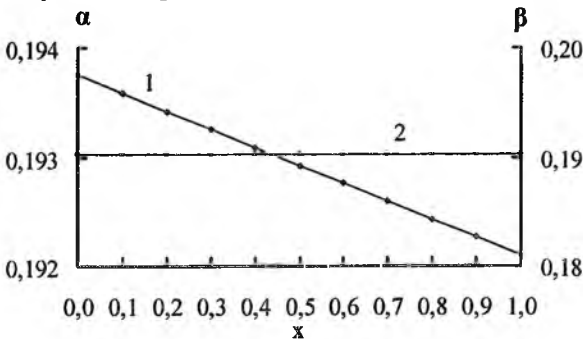


Рис. 2. Тетраедричні α та октаедричні β йонно-атомні відстані шпінелей в системі $xNiO-(1-x)MgO-Al_2O_3$: 1 - α ; 2 - β .

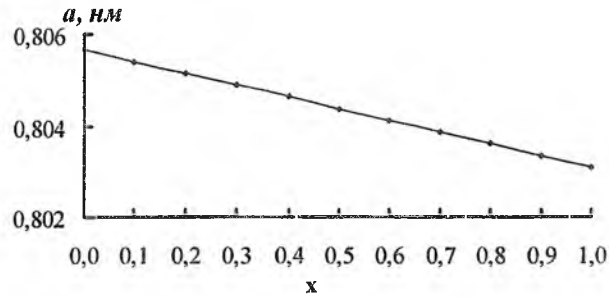


Рис. 3. Зміна параметру елементарної чарунки зі збільшенням вмісту домішки Ніколу в магній алюмініаті.

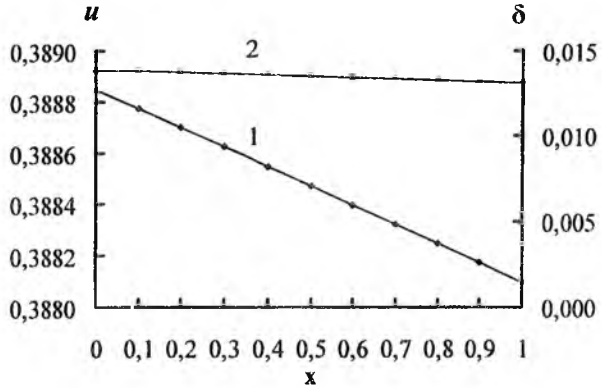


Рис. 4. Залежність аніонного параметру (u) і його відхилення (δ) від складу твердих керамічних речовин: 1 - u ; 2 - δ .

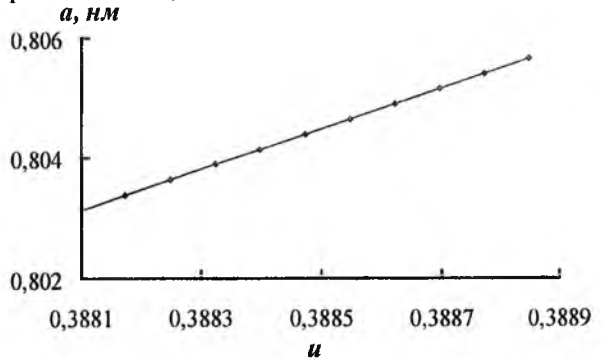


Рис. 5. Залежність параметра чарунки (a) від аніонного параметра u .

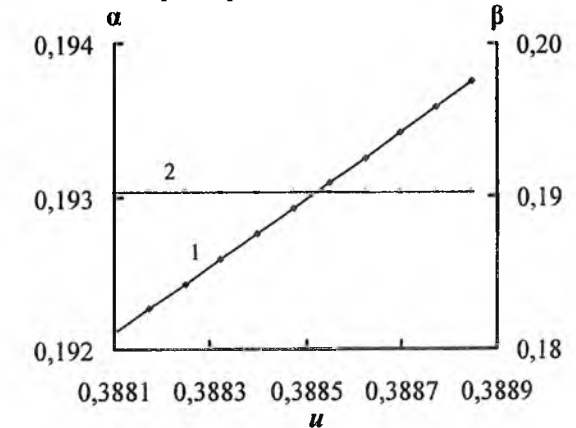


Рис. 6. Залежність тетраедричної (α) та октаедричної (β) відстані від аніонного параметра u : 1 - α , 2 - β .

Висновки

1. На основі системи характеристичних йонно-атомних відстаней розраховано кристалохімічні параметри шпінельних сполук $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, синтезованих методом хімічного співосадження.

2. Описано кристалохімічні параметри, які визначатимуть атомні взаємодії у шпінельній структурі – параметр чарунки a та аніонний параметр u , тетраедричні та октаедричні ефективні відстані, а також кути між хімічними зв'язками, які визначатимуть їх фізико-хімічні властивості.

Література

1. J.M. Gaudon, L.C. Robertson, E. Lataste, M. Duttine, M. Ménétrier, A. Demourgues, *Ceramics International*, 40 (4), 5201 (2014).
2. S. Ahmed, S.A. Shama, H.A. Dessouki, A.A. Ali, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81 (1), 324 (2011).
3. G. Costa, M.J. Ribeiro, W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, M. Dondi, G. Cruciani, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (13), 2671 (2009).
4. H.E.H. Sadek, R.M. Khattab, A.A. Gaber, M.F. Zawrah, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125 (5), 353 (2014).
5. С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина, *Известия Томского политехнического университета*, 308 (4), 109 (2005).
6. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, *J. Appl. Catal.*, 25, 213 (2000).
7. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, *J. Chem. Educ.*, 79, 489 (2002).
8. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, *J. Chem. Master.*, 12, 331 (2000).
9. E. D. Rodeghiero, J. Chisaki, E. P. Giannelis, *J. Chem. Master.*, 9, 478 (1997).
10. H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 126 (1999).
11. O-S. Joo, K-D. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23, 1149 (2002).
12. I.E. Achouri, N.Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, N. Briday, *Catalysis Today*, 207 (30), 13 (2013).
13. R. Ianoş, P. Barvinschi, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (5), 739 (2011).
14. M. M. Amini, L. Torkian, *Materials Letters*, 57 (3), 639 (2002).
15. P. Jeevanandam, Yu. Kolytyn, A. Gedanken, *Materials Science and Engineering: B*, 90 (1-2), 125 (2002).
16. C. Ragupathi, J. J. Vijaya, P. Surendhar, L.J. Kennedy, *Polyhedron*, 72, 1 (2014).
17. Y.-L. E. Fung, H. Wang, *Journal of Membrane Science*, 450, 418 (2014).
18. Y.-L. E. Fung, H. Wang, *Journal of Membrane Science*, 444, 252 (2013).
19. P. Hasin, N. Koonsaeng, A. Laobuthee, *Maejo International Journal of Science and Technology*, 2 (01), 140 (2008).
20. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, *Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента»* (Москва, 2007).
21. С.С. Лісняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, *Укр. хим. журн.*, 69 (8), 88 (2003).
22. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect A: Found. Crystallogr.*, A32, 751-67 (1976).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Старко Ірина Юрійвна – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мислін Мар'яна Вікторівна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

УДК 622.24.06

М.Я. Магун¹, С.А. Гурський², О.М. Верста¹, Р.В. Зіньков², О.Є. Забильська²,
Н.В. Магун²

Сучасні технології регенерації та знешкодження відпрацьованих бурових промивальних рідин

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
²Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта»,
Північний бульвар ім. Пушкіна, 2, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна

Зростаючі вимоги природоохоронного законодавства до діяльності нафтогазовидобувних компаній вимагають володіння інформацією та набутим досвідом у галузі сучасних технологій і обладнання переробки та утилізації бурових відходів. Аналіз результатів проведеного інформаційного пошуку дав можливість зробити висновок, що більшість компаній надають замовнику інтегрований комплекс послуг з переробки та утилізації відходів буріння. Бурові підрядчики та нафтовидобувні компанії можуть отримати оптимальну комбінацію обладнання та інженерного супроводу для проведення бурових робіт в екологічно чутливих районах або в умовах «нульового скидання» відходів. Передові технології відновлення промивальних рідин та обробки бурового шламу дозволяють відповідати всім сучасним вимогам збору та обробки бурового шламу, поводження з відпрацьованими буровими розчинами в процесі будівництва свердловини. Проаналізувавши широкий спектр послуг різних компаній в галузі поводження з буровими відходами були вибрані найбільш прийнятні для застосування буровими підприємствами.

Ключові слова: бурові відходи, утилізація відходів, промивальні рідини, буровий шлам.

М. Ya. Magun¹, S. A. Gurskyu², O. M. Versta¹, R. V. Zinkov², O. Ye. Zabilska²,
N. V. Magun²

Modern Technologies of Reprocessing and Disposal of Depleted Drilling Fluids

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
²Research and Project Institute PJSC «Ukrnafta»,
2, Pushkin Pivnichnyy Boulevard, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

Growing demands of nature conservation laws towards activities of oil and gas production companies require awareness of information and gained experience in the sphere of modern technologies and equipment aimed at processing and utilization of drilling waste. The analysis of the results of informational search which has been carried out has brought us an opportunity to make a conclusion that most companies provide an ordering party with an integrated complex of services aimed at processing and utilization of drilling waste. Drilling contractors and oil production companies can get an optimal combination of equipment and engineering support to carry out works in ecologically sensitive regions or in conditions of "zero waste discharge". Cutting-edge technologies of drilling fluids recovery and drilling cuttings treatment let us correspond with all modern requirements of drilling cuttings collection and treatment, handling of worked out drilling fluids in the course of well construction. Having analysed a wide range of services of different companies in terms of drilling waste handling, we have selected the most favourable ones to be used by drilling enterprises.

Key words: drilling waste, utilization of waste, fluids, drilling cuttings.

Стаття поступила до редакції 29.04.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

I. Актуальність проблеми

У часі новітніх технологій виникає потреба дати відповідь на питання: «Що ми хочемо залишити наступним поколінням?». Коли виникає питання охорони навколишнього середовища, кожен з нас стає на захист природи, у наукових публікаціях дослідники часто звертають увагу на цю проблему [1-3].

Контроль за станом природного середовища є однією з найважливіших ланок у розв'язанні багатьох екологічних проблем. Основним джерелом інформації про стан об'єктів природного середовища є аналіз, тому особливого значення набуває правильність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів, наявних у цих об'єктах. Багато з них мають природне походження, вони завжди присутні в природних екосистемах і є необхідними для їх нормального функціонування. У той же час дуже велика кількість неорганічних та органічних сполук надходить до навколишнього середовища внаслідок дії антропогенного чинника [4].

З екологічної точки зору надзвичайно важливим є те, що хімічні інгредієнти в природному середовищі можуть бути високотоксичними, малотоксичними або нетоксичними. Токсичними називають такі інгредієнти, які при перевищенні певної гранично допустимої концентрації спричиняють загибель живих істот або пригнічують їхню життєдіяльність. Нетоксичними є інгредієнти, які необхідні для розвитку живих організмів, або не впливають на їхню життєдіяльність у певних межах концентрацій, характерних для даного природного об'єкта. Однак значне перевищення характерних для певного природного об'єкта концентраційних меж може призвести до негативного впливу нетоксичного інгредієнта на розвиток живих істот, тобто до його перетворення на токсичний.

У процесі будівництва свердловини, зокрема під час її поглиблення, є велика ймовірність утворення зон забруднення відпрацьованими промивальними рідинами.

Тому, в сучасних умовах підвищення антропогенного навантаження на природне навколишнє середовище все більшу гостроту набуває проблема необхідності проведення регенерації бурових розчинів після закінчення буріння свердловин. Це ставить до бурових розчинів високі вимоги щодо їх якості, універсальності та легкості переробки та утилізації.

За вимог обмеження скидання бурового розчину необхідно підвищувати технологічність його використання шляхом досягнення ефективної очистки самого бурового розчину і стовбура свердловини, дотримання нормованої концентрації реагентів і матеріалів. У системі очистки повинна збільшуватись роль вібросит і СГЦУ та їх кількість на першій ступені очистки.

Системи очистки бурових промивальних рідин повинні забезпечити таке відділення твердої

фази, щоб технологічна рідина могла повторно застосовуватись в умовах безамбарного буріння.

Сучасні відомі технології і заходи з утилізації відходів буріння (бурових шламів) можна розділити на такі групи:

1. Термічні – спалювання у відкритих амбарах, печах різних типів, отримання бітумінозних залишків.

2. Фізичні – захоронення у спеціальних могильниках, розділення у відцентровому полі, вакуумне фільтрування і фільтрування під тиском, заморожування.

3. Хімічні – екстрагування за допомогою розчинників, затвердіння із застосуванням неорганічних (цемент, рідке скло, глина) та органічних (епоксидні та полістирольні смоли, поліуретани) добавок, застосування коагулянтів і флокулянтів.

4. Фізико-хімічні – застосування спеціально підібраних реагентів, які змінюють фізико-хімічні властивості різноманітних відходів буріння, з наступною обробкою на спеціальному обладнанні.

5. Біологічні – мікробіологічний розклад в ґрунті безпосередньо в місцях зберігання, біотермічний розклад.

В останні роки нафтовидобувними підприємствами різної форми власності впроваджують у виробництво різноманітні технологічні рішення, спрямовані на утилізацію відходів буріння. Проте, уніфікованого способу переробки бурових шламів з метою знешкодження і утилізації не розроблено.

Проведений аналіз методів утилізації відходів буріння засвідчує, що попередження забруднення навколишнього середовища і зменшення використання природної води на буріння свердловини досягається багаторазовим використанням технічної води в технологічному обороті. Для цього необхідна комплексна очистка бурових стічних вод із застосуванням фізичних, хімічних і біологічних методів. Переробка відходів нафтовидобутку, безперечно, спрямована, в першу чергу, на зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. Важливим є також соціально-економічний ефект для підприємства: зменшення витрат на розміщення відходів, отримання прибутку від реалізації продуктів утилізації, розширення інфраструктури робочих професій підприємства, створення додаткових робочих місць.

Одним із лідерів у галузі інтегрованого комплексу екологічних послуг, зокрема з утилізації, переробки та зменшення кількості відходів буріння, є компанія M-I SWACO, яка пропонує комплексне поєднання обладнання та інженерного супроводу під час надання наступних послуг.

II. Аналіз технологій

1. Технологія регенерації застосовується для відпрацьованих розчинів на вуглеводневій або синтетичній основі з метою: збільшення експлуатації системи циркуляції бурового розчину; для

відновлення основи бурового розчину багаторазового використання з відпрацьованого розчину; на установках для приготування бурового розчину з метою скорочення витрат на регенерацію і утилізацію рідин.

Портативна система регенерації представляє собою замкнуту систему (closed loop system onsite), яка використовує запатентовані хімічні речовини (флокулянти, ПАР) і спеціальне обладнання та забезпечує вилучення твердої фази малої густини та відновлює цінну основу бурового розчину; значно зменшує об'єм відпрацьованого розчину і ризик витікання під час перевезення; покращує властивості бурового розчину, збільшує швидкість проходки, скорочує кількість випадків пошкодження колекторських властивостей пласта, прихватів труб; скорочує витрати на утилізацію, збереження та перевезення відходів буріння. Дрібні частки для утилізації, оброблені системою регенерації, є більш чистими.

Технологія регенерації може бути використана для підвищення ефективності обладнання контролю твердої фази; для регенерації запасів відпрацьованого бурового розчину; для регенерації основи бурового розчину з відпрацьованого бурового розчину.

2. Технологія автоматичної очистки місткостей зберігання (АОМЗ) – забезпечує безпеку праці, скорочує число задіяного персоналу та зводить до мінімуму час простою під час очистки місткостей зберігання. Замкнена система обробки повторно використовує рідину, відділяючи тверду фазу від рідкої. Система використовує прийнятні з екологічної точки зору хімікати, які пройшли тестування на здатність до біологічного розкладу, а також забезпечує значне скорочення виробництва відходів, скорочує час очистки на 70%.

3. Технологія зневоднення застосовується під час буріння в умовах обмеження або екологічної заборони скидання відходів, дефіциту водних ресурсів, за необхідності використовувати системи екстра-очистки. Вміст колоїдних частинок поступово збільшується у структурі бурового розчину, викликаючи необхідність його розбавлення та створюючи величезну масу відходів. Ці частинки не можуть бути вилучені тільки за допомогою центрифуги через їх малу масу. Технологія обезводнення використовує комбінацію хімічної очистки шляхом введення коагулянтів і флокулянтів і наступного центрифугування. Ця технологія є потужним інструментом для підтримання оптимальних характеристик бурового розчину для більш високої швидкості буріння і, в той же час, мінімізує кількість відходів буріння і зменшує витрати на їх очистку, обробку та утилізацію.

4. Технологія осушення. Осушувач шлама Verti-G має сучасну конструкцію, яка дозволяє обробляти різні об'єми шламу і рідин, у середньому до 60 тонн (61 метрична тонна) за годину. Вміст нафти в осушеному шламi, скинутому з осушувача

шламу зазвичай складає менше 5% від початкової ваги.

Шлам з вібростит подається в осушувач за допомогою різноманітних транспортувальних систем, які включають гравітаційну подачу, пневмотранспортер, вакуумний транспортер і шнекові конвеєри. Рух шламу в центрифугу осушувача здійснюється за допомогою програмованого контролера. Безперервна подача забезпечує оптимальне відділення бурових рідин від твердої фази. Після того, як шлам опиняється у місткій завантажувальній воронці, незалежно регульовані лопаті шнека безперервно направляють його до поверхні сітки, створюючи обертальну дію і попереджуючи закупорювання сітки. За високої гравітаційної сили, створеної великим діаметром циклона-конуса, відділення рідини від твердої фази відбувається постійно, в міру того, як шлам контактує з дрібними вітками сітки центрифуги під час отримання більш чистої оборотної рідини і скидання більш сухого шламу. Шлам вивантажується в нижній частині сітки і під дією сили тяжіння падає в жолоб і виводиться за борт або збирається для утилізації. Оброблені рідини проходять через сітку і виводяться через стічні отвори. Рідина збирається і подається у декантуючу центрифугу для остаточної обробки та повторного використання у системі циркуляції.

Ця технологія зводить до мінімуму вміст шламу в бурових рідинах; зменшує об'єми відходів для утилізації і підвищує загальну рентабельність; забезпечує високий відсоток відновлення цінної бурової рідини, яку можна повторно використати в системі циркуляції; забезпечує відновлення бурових розчинів, необроблених через пошкодження вібростит, руху бурової устами або закупорювання сіток.

5. Технологія системи оберненого закачування шламу (CRI) забезпечує безпечну утилізацію відходів буріння шляхом створення підземного сховища для шламу в спроектованій інжекційній свердловині. Це економічно вигідний спосіб утилізації відходів буріння, зайвого бурового розчину, забрудненої дошової води, відкладів, винесеного з свердловини піску, відходів утворених у процесі видобутку та очистки. Метод є екологічно прийнятним рішенням на виробництвах з «нульовим скидом», де не можна застосувати традиційний метод утилізації на місці.

6. Технологічна концепція екологічного блоку ENVIROCenter полягає у використанні всіх рідких відходів як ресурсу у переробці їх і одержанні високоякісних бурових розчинів. Використовується у разі необхідності зниження кількості та утилізації відходів буріння; під час повторного використання бурового розчину. Забезпечується здійснення хімічних і механічних способів підготовки до відновлення і повторного використання бурових промивальних рідин та рідин закінчування свердловин. Технологія дає можливість оптимізувати економічність використання дорогих високоякіс-

них бурових розчинів та рідин закінчування свердловин.

7. Технологія системи збору і транспортування бурового шламу (CLEAN CUT) забезпечує утилізацію, тимчасове збереження і транспортування забрудненого бурового шламу в закритій і безпечній системі. Дозволяє обробити шлам за високої швидкості проходки, зменшуючи і навіть усуваючи час простою, викликаного переважанням обладнання переробки. Повністю закрыта система виключає загрозу впливу шкідливих відходів на здоров'я людей і навколишнє середовище.

8. Технологія десорбції є частиною комплексної програми утилізації відходів буріння. Ефективна технологія регенерації захоплених вуглеводнів, мінімізації відходів і підготовки шламу до утилізації дозволяє відділяти нафтопродукти, синтетичні та низькотоксичні мінеральні речовини від твердої фази для наступного відновлення. Одним із способів зниження кількості відходів і відновлення цінних ресурсів є повторне використання основи бурового розчину в системі циркуляції безпосередньо в місці розміщення джерела. Технологія є економічно ефективною і може застосовуватись на будь-яких територіях.

9. Технологія зневоднюючої центрифуги. Така центрифуга складається з барабана або ротора конічної форми, який обертається з швидкістю від 1200 до 3600 об./хв. Всередині ротора знаходиться шнековий транспортер, який обертається в тому ж або протилежному напрямку відносно ротора, але із швидкістю на 20-90 об./хв. нижчою. Ця різниця швидкостей обертання дає можливість суспензії повільно пересуватись всередині ротора, а висока швидкість обертання ротора розвиває високу відцентрову силу.

Можна виділити наступні режими роботи центрифуги:

- регенерація бариту;
- вторинна регенерація;
- регенерація води із запасного амбару;
- вторинна регенерація шламової пульпи з гідроциклонів.

10. Технологія регенерації бариту. Зневоднюючу центрифугу використовують для регенерації бариту. Обважнювач вилучається з бурового розчину і повертається в активну циркуляційну систему. Під час регенерації бариту стічна вода, що містить дрібнодисперсні тверді частинки, скидається у резервний амбар для видалення твердих частинок, збільшуючих в'язкість бурового розчину. Основна мета використання зневоднюючої центрифуги у даному випадку – це зниження в'язкості за рахунок вилучення дрібнодисперсних частинок і регенерація бариту.

Центрифуга здатна вилучити з бурового розчину 95% бариту. Але така висока ефективність є не завжди бажаною. В деяких випадках більш доцільно видалити дрібнодисперсний барит і замінити його свіжим.

Коли центрифуга експлуатується в режимі регенерації бариту, то при цьому скидається деяка кількість бентоніту, хімрегентів, нафти і дрібного бариту. Ці втрати необхідно поповнювати з такою ж швидкістю, з якою рідка фаза вилучається із промивальної рідини. Відповідно, центрифуга не повинна працювати неупорядковано. Її слід включати в роботу, коли спостерігається надмірний ріст пластичної в'язкості, і працювати рівно стільки, щоб знизити пластичну в'язкість до необхідного рівня.

11. Технологія вторинної регенерації. Використання двох центрифуг, або ідея вторинної регенерації, набула популярності для систем дорогих бурових розчинів, де вимагається максимальне видалення шламу, регулювання питомої ваги і збереження дорогих рідин.

При такому призначенні буровий розчин спочатку подається на регенеруючу барит-центрифугу, на якій вилучається дорогий барит. Стічна вода з цієї центрифуги подається на високошвидкісну центрифугу, де вилучається більша частина дрібнодисперсних частинок, а дорогі хімреанти і рідини повертаються в активну циркуляційну систему.

Основні переваги цієї системи полягають в наступному:

- регулювання густини бурового розчину за рахунок повернення обважнювачів і рідин в активну циркуляційну систему, за одночасного збереження мінімального вмісту твердої фази;
- ефективна регенерація дорогих хімрегентів з розчинів;
- зменшення витрат на підготовку площадки під бурову і на рекультивацию після закінчення буріння.

12. Технологія вторинної регенерації шламової пульпи з гідроциклонів. Для цієї мети використовується «центрифуга для регенерації бариту». На вхід в центрифугу подається пульпа зі шламом на виході з гідроциклонів. Відокремлені в центрифугі частинки направляються у запасний амбар, а очищена рідина або повертається у циркуляційну систему, або направляється у високооборотну центрифугу для подальшого освітлення. Перевагами від такого використання центрифуг є зменшення витрат рідини, зменшення розмірів запасного амбара, зменшення витрат на утилізацію відходів.

Кінцевою метою всіх систем регулювання вмісту твердої фази є зменшення витрат. У досягненні цієї мети центрифуги відіграють більш активну і важливу роль, роблячи всю систему очистки замкнутою. Бурити свердловину, не забруднюючи ділянку, відведену під бурову, можна тільки за умови мінімального скидання рідин у запасні амбари та відстійники. Замкнутість циркуляційної системи досягається за рахунок того, що всі тверді частинки вибуреної гірської породи вилучаються з розчину відразу ж після їх підйому на поверхню, а рідку фазу безперервно очищають і використовують повторно.

13. Технологія вакуумної системи збору застосовується за необхідності використання абсолютної закритої системи збору і транспортування шламу; розбавлення і повторного закачування; для очистки бурової устави, ємкості чи резервуару; для відновлення бурових рідин. Збір і утилізація шламу відбувається під час безперервного буріння. Система обробляє відходи всіх видів, переміщає шлам і рідини вертикально і горизонтально, що економить цінний простір бурової устави. Розроблена з врахуванням майбутніх вимог за скиданням, оснащенням дистанційним управлінням, легко трансформується під будь-яку бурову устатку, швидко і безпечно монтується, що дозволяє переносити її з однієї ділянки на другу за мінімальний час, попереджує проблеми, пов'язані з безпекою та охороною навколишнього середовища.

14. Серед інших сучасних технологій заслуговують на увагу:

- комплекс та методика розділення, освітлення БСВ (ТОВ «НТП «Бурова техніка») [5];
- технологія затвердіння (солідифікації) бурових відходів (Уфімський державний нафтовий технічний університет);
- пристрій для регенерації бурового розчину (Уфімський державний нафтовий технічний університет);
- спосіб утилізації відходів буріння (Уфімський державний нафтовий технічний університет);
- технологія очистки амбарів (Уфімський державний нафтовий технічний університет);
- технологія підземного захоронення рідких відходів буріння (ВАТ «НПО «Бурение», ВНИИКРНефть);
- технологія застосування відпрацьованих бурових розчинів як основи для приготування тампонажних сумішей (ВАТ «НПО «Бурение», ВНИИКРНефть);
- технологія затвердіння бурових відходів (ВАТ «НПО «Бурение», ВНИИКРНефть);
- пересувна установка для переробки бурових розчинів методом розпилювальної сушки (ПАТ «ВНИИСТ»);

- термічний метод нейтралізації бурового шламу (інститут «Гіпроморнафтогаз»);

- технологія окиснення і гідрофобізації шламу (інститут «Гіпроморнафтогаз»).

Також, одним з перспективних методів ефективного повторного використання відпрацьованих бурових розчинів могло би бути створення вузлів (полігонів) приготування, переробки та зберігання бурових промивальних рідин окремо в Західному та Східному нафтопромисловому регіоні.

Такі полігони можливо доцільно б було створити на базі служб капітального ремонту свердловин. Для прикладу, в РУП «Виробниче об'єднання «Беларусьнефть» існує потужний вузол для приготування бурових розчинів, технологічних рідин і зберігання матеріалів. Протягом року на цьому вузлі готується близько 50 тис. м³ бурових розчинів, з яких повторно використовується 13 тис. м³. Організаційна структура цього виробництва сприяє комплексній механізації праці, безперебійному забезпеченню бурових підприємств хімеагентами, матеріалами, буровими і тампонажними розчинами, іншими технологічними рідинами. Принцип організаційної структури базується на методі промислового сервісу, який дозволяє оперативно вирішувати питання, що пов'язані з промивкою і кріпленням свердловин, мінімізувати затрати часу на підготовку та експлуатацію бурового розчину, комплексно вирішувати проблеми транспортування, зберігання і переробки відпрацьованих бурових розчинів.

Висновки

1. Проведений аналіз сучасних технологій регенерації та знешкодження відпрацьованих бурових промивальних рідин.

2. На даний час автори статті працюють над створенням комплексної системи регенерації з підбором нових екологічно безпечних хімеагентів, розробляють рецептури, якими можна було б пробуриати свердловину без заміни, а поінтервально, використовуючи схему дообробки раніше напрацьованої бурової промивальної рідини.

Література

1. М.Я. Магун, Р.В. Зіньков, С.А. Гурський, *Нафтова і газова промисловість*, 2, 50 (2007).
2. М.Я. Магун, Р.В. Зіньков, С.А. Гурський, О.Є. Забільська, *Нафтогазова енергетика*, 4(5), 23 (2007).
3. Г. Шредер., А. Ніколаєвський., В. Рибаченко., Л.Опейда, *Швидкі аналітичні тести в хімічних дослідженнях доквілля* (Донецьк, 2001).
4. Б.Й. Набиванець., В.В. Сухан., Л.В. Карабіна, *Аналітична хімія природного середовища: Підручник* (Либідь, Київ, 1996).
5. О.В. Іщенко, В.М. Корецький, *Науково-виробничий журнал. Буріння*, 16 (2010).

Магун Михайло Ярославович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Гурський Сергій Анатолійович – начальник групи бурових розчинів відділу бурових розчинів і технологічних рідин.

Верста Оксана Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Зіньков Руслан Володимирович – інженер I категорії відділу бурових розчинів і технологічних рідин.

Забільська Оксана Євгенівна – провідний інженер відділу бурових розчинів і технологічних рідин.

Магун Наталія Володимирівна – інженер II категорії відділу бурових розчинів і технологічних рідин.

УДК 546.11

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.Ю. Старко

Хронологія відкриттів, пов'язаних із Гідрогеном. Частина 1. Відкриття XVI – XVIII століть

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу чисельних літературних джерел інформації наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Гідрогеном (XVI-XVIII століття). Першими вченими, хто зумів отримати та зібрати водень, були Парацельс, ван Гельмонт, Бойль, Лемері тощо. Велике значення мало створення методики роботи з газами (пневматична ванна, сифони), які дозволяли забезпечити відбір, ізолювання та герметизацію певних об'ємів тих чи інших газів – період розквіту **пневматичної хімії** (Гейлс, Блек, Ломоносов). Наведено відомості про англійського хіміка Генрі Кавендіша, якому сьогодні науковий світ надає пріоритет у відкритті складу води та у відкритті первня Гідрогену. У 1786-1787 рр. Лавуазьє спільно із Луї Гітоном де Морво, Антуаном Фуркруа та Клодом Бертолле розробили нову хімічну номенклатуру, відповідно до якої «горючий газ» отримав від латинської мови назву Hydrogen (проста речовина – водень). Символ «H» був запропонований Берцеліусом.

Ключові слова: Гідроген, водень, Генрі Кавендіш, «горюче повітря», пневматична хімія, газ.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.Yu. Starko

Timeline of Discoveries Related to Hydrogen. Part 1. Discoveries of the XVI – XVIII Centuries

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of numerous literary sources the chronology of historical discoveries relating to hydrogen (XVI-XVIII centuries) it was considered. The first scientists whose managed to obtain and collect hydrogen were Paracelsus, Van Helmont, Boyle, Lemaire. Of great importance was the creation of methods of working with gases (air bath, siphons), which allowed the selection, isolation and sealing of certain amounts of certain gases – the period of pneumatic chemistry (Heyls, Black, Lomonosov). The information on the english chemist Henry Cavendish, which now gives priority to the scientific world in the opening of the water and the opening element hydrogen has been considered. In 1786-1787 Lavoisier together with Louis de Morveau, Antoine Furkrua and Claude Berthollet developed a new chemical nomenclature, where «fuel gas» was the Latin name Hydrogene. The symbol «H» was proposed by Berzelius.

Key words: hydrogen, Henry Cavendish, «inflammable air», pneumatic chemistry, gas.

Стаття постуила до редакції 11.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

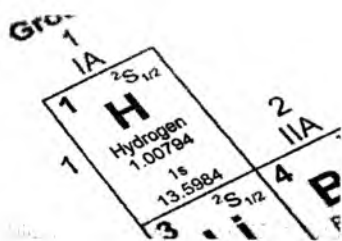


Рис. 1. Символ Гідрогену.

Вступ

1. Гідрогén (лат. Hydrogenium, ii.n [1-4] від д. гр. υδωρ, υδατος, τό – вода + γεννάω – народжувати [5]; н. гр. hydr, hýdor – вода + gennáō – народжую, gene – народжуючий [6]; англ. Hydrogen; нім. Wasserstoff m; фр. Hydrogène m; шв. Vate; норв. Hydrogen; ісп. el Hidrógeno; біл. Гідроген;

болг. Гідроген; пол., чес., слц., слн., мак., схв. Hydrogen [7-9, 30].

2. Майже всі без винятку підручники з неорганічної хімії [10-16 тощо] розпочинають систематичне вивчення властивостей хімічних первнів з вивчення властивостей Гідрогену – хімічного первня з порядковим номером 1 у Періодичній системі з символом H (рис. 1). Саме він має порівняно з іншими хімічними первнями найпростішу будову атома, він складається всього з двох частинок: протону, який утворює атомне ядро, та електрону, розташованого на 1s-орбіталі, між якими існують тільки сили притягання.

3. Невипадково перша квантова теорія – теорія Нільса-Бора – була успішно застосована саме для атома Гідрогену; і тільки для цього атома хвильове рівняння Шредінгера має точний розв'язок. Унікальність атома Гідрогену полягає в тому, що його єдиний валентний електрон знаходиться безпосередньо в полі дії ядра атома, оскільки він не екранується іншими електронами. Проте простота електронної структури атома Гідрогену зовсім не означає, що він має найпростіші хімічні та фізичні властивості. Навпаки, вони дивним чином відрізняються від всіх інших первнів.

4. Якщо атоми всіх інших первнів (крім хімічного інертного Гелію) під валентною оболонкою мають електронний «кістяк» попереднього благородного газу та розміри їх позитивних йонів не набагато менші за розміри нейтральних атомів, то йон Гідрогену H^+ являє собою просто протон, розмір якого приблизно у 10^4 менший за розмір атома. Тому позитивно поляризований атом Гідрогену має виключно сильно виражену поляризуючу дію, що є одним з основних мотивів у хімії цього первня. З цим пов'язані такі особливі властивості первня Гідрогену, як утворення водневих зв'язків, «онієвих» сполук (оксоній, амоній та ін.), протолітичні реакції, протонна (бренстедівська) концепція кислот і основ тощо. Не дивлячись на свій єдиний електрон, Гідроген може одночасно утворювати зв'язки з більше, аніж з одним атомом. Більше того, він може бути як сильною основою Льюїса (гідрид-йон H^-), так і сильною кислотою Льюїса (катйон Гідрогену H^+ – протон).

Це єдиний первень, за яким названий унікальний різновид хімічного зв'язку – водневий. Існують такі поняття, як «воднева бомба», «воднева бакте-

рія» та навіть «воднева енергетика». Водневі бактерії здатні виробляти енергію шляхом окиснення Гідрогену до води. Ця енергія необхідна водневим бактеріям для засвоєння CO_2 . За певних умов вони здатні також окиснювати деякі органічні сполуки.

Хімія Гідрогену – це єдина у своєму роді хімія елементарної частинки.

5. Історія Гідрогену пов'язана з іменами великих вчених та інженерів, захоплюючими відкриттями та технічними досягненнями, але, водночас, й із трагедіями. Повсякденне життя неможливо уявити без гідридних технологій. Наприклад, Гідроген у металах використовується у батареях, дачах, феромагнетиках, теплопомпах, він впливає на крихкість, викликаючи специфічну корозію металевих матеріалів (воднева крихкість). Гідроген міститься у вуглеводнях, які широко використовуються в хімічній промисловості, зокрема, в нафтохімічній промисловості. Гідроген бере участь у біологічних процесах: наприклад, у фотосинтезі і перетворенні енергії у живих клітинах [17]. Проте у свідомості більшості людей водень асоціюється із небезпекою вибуху, водневою бомбою тощо. І хоча така ситуація пояснюється відсутністю наукових знань, все-таки водень був учасником (а іноді й ініціатором) багатьох трагічних подій. Про все це мова йтиме у даній статті, в якій, крім того, ще й наведено хронологічний огляд майже всіх визначних подій, пов'язаних з Гідрогеном, та його значення у розвитку експериментальної і теоретичної хімії, наукових та технологічних розробках.

I. Відкриття XVI – XVII століття

1. На протязі багатьох століть вчені мали хибні уявлення, ніби газу неможливо ні ізолювати, ні зібрати, ні зважити, тому Гідроген, який є дев'ятим за розповсюдженістю первнем на Землі (0,9 % мас.), був відкритий порівняно пізно [9].

2. Вперше водень отримали китайські вчені, в яких назва Гідрогену складалася зі знаків китайського ієрогліфа¹, які зображали «вогонь» і «газ». В Європі водень вперше отриманий, вірогідно, у I половині XVI ст. відомим ятрохіміком, лікарем та природознавцем Філіпом Авреолусом Парацельсом (1493-1541) (рис. 2) під час дії сульфатної кислоти на залізні цвяхи. Він назвав цю речовину

¹ Ієрогліфи, гієрогліфи (від гр. hierós – священний та glyphē – те, що вирізане) – найбільш давні образотворчі знаки єгипетського письма з кінця IV ст. до н. д. (на відміну від ієратичної та демотичної його різновидів до цієї доби). Всього відомо приблизно 5000 єгипетських ієрогліфів, але в кожену епоху їх використовували 700-800. Розрізняють ієрогліфи за знаками: 1) одноконсонантні (біля 30) – для позначення приголосних звуків єгипетської мови; 2) дво-триконсонантні – для фонетичної передачі морфем; 3) ідеограми – для позначення цілих слів; 4) детермінативи – допоміжні (безмовні) ідеографічні, які уточнюють значення слів. Термін «ієрогліфи» використовують й для інших систем письма: 1) давнього (II тис. до н. д.) та сучасного китайського письма (загальне число знаків – до 50 тис., сучасна китайська мова використовує 4-7 тис. знаків); 2) хетського образотворчого (не клинописного) письма (II-I тис. до н. д.); 3) японське письмо, яке запозичене в Китаї у 6-7 ст. н. д. і докомпоноване в Японії (загальне число знаків – до 15 тис.). Ієрогліфи позначають морфему або ряд синонімічних морфем і двох графічних варіантів слогової азбуки (по 47 слогових букв): хірогани – для запису службових морфем та звукоудаваних (звуконаслідуваних) слів; катакапи – для запису нових запозичень [БСЭ, Т. 10, с. 46; Т. 12, с. 244; Т. 30, с. 550].



Рис. 2. Філіп Парацельс (1493-1541).

– «повітря, яке виринає, як вітер». Проте Парацельс не зміг на той час ізолювати водень і не описав його характерні властивості [18].

3. Учень Парацельса, голландський хімік, ботанік, алхімік, ятрохімік, дослідник природи Ян Баптист ван Гельмонт (1577-1644) (рис. 3), вперше ввів у науковий обіг термін «газ», утворивши його від грецького слова «хаос», що означає «безформенна матерія». Слід відзначити, що термін «газ» ввійшов у всезагальне вживання тільки наприкінці XVIII ст. До цього часу хіміки називали всі гази «пружній флюїд». Гельмонт вважав, що існують гази, які відрізняються як один від одного, так і від повітря, і що вони містяться у різноманітних твердих тілах і можуть бути виділені з них. На його думку, газ, який виділяється, може характеризувати ті зміни, які відбуваються з речовиною під час дії на неї ферментів, тепла чи кислот [19, 20].

У 1620 р. Я.Б. ван Гельмонт виявив, що вугілля під час спалювання виділяє «лісовий дух». 62 фунти¹ дубового вугілля дають 1 фунт попелу, а решта 61 фунт слугують для утворення «лісового духу» Гельмонт означив, «що «лісовий дух», невідомий до цих пір, неможливо зібрати в жодну посудину і неможливо зробити видимим тілом. Я називаю його новим іменем – газ [21]». Ван Гельмонту було відомо, що «лісовий дух» утворюється під час горіння дерева, під час бродіння вина, виділяється із мінеральної води і його можна отримати під час дії кислот на вапняк і поташ. Я.Б. Ван Гельмонт знав про отруйний газ (NO), який виділяється під час дії нітратної кислоти на метали, і горючий газ, який утворюється під час сухої перегонки органічних речовин (очевидно, суміш водню, метану та



Рис. 3. Ван Гельмонт Ян Баптист (1579 – 1644).

СО). Схоже, він переплутав водень з іншими типами газів, такими як метан та карбон (IV) оксид [20].

4. Твердження про те, що газ неможливо зібрати у закритій посудині вперше вдалось спростувати англійському вченому Роберту Бойлю (1627-1691) (рис. 4), який у 1671 році не тільки отримав водень, але й зібрав його та спостерігав його горіння [13, 20]. Він вперше описав спосіб збирання газів: у скляну посудину, наповнену розбавленою сульфатною кислотою, покласти декілька залізних цвяхів і, перевернувши догори дном, занурити шийку посудини у ванну з такою ж кислотою. Витісняючи розчин, водень, отриманий у результаті хімічної реакції, збирається у перевернутій посудині. Р. Бойль також отримав водень, діючи хлоридною кислотою на залізні ошурки, при цьому виділялась «значна пара». Під час піднесення запаленої свічі вона легко спалахувала та горіла біля відкритої посудини синюватим, іноді зеленкуватим полум'ям. Бойль показав, що продукти згорання важчі, ніж вихідна речовина. Проте його результати не були належним чином підтверджені [22]. Він створив перший пневматичний прилад – повітряний насос для стиснення газів (рис. 5) [21].

5. Більш детально отримання водню та його властивості описує придворний лікар, відомий демонстратор Паризького медичного саду та автор «Курсу хімії» Ніколя Лемері (1645-1715) (рис. 6) [13, 23]. Він встановив, що безбарвний газ, який утворюється під час взаємодії залізних ошурків з розбавленим розчином сульфатної кислоти, дуже добре горить і назвав його «горючим повітрям».

¹ Фунт (livre, від лат libra) – одиниця маси (358,3 г). Торговий (паризький) фунт містив 16 унцій і дорівнював 489,5 г. 1 унція = 30,59 г.



Рис. 4. Роберт Бойль (1627 – 1691).



Рис. 6. Ніколя Лемері (1645 – 1715).

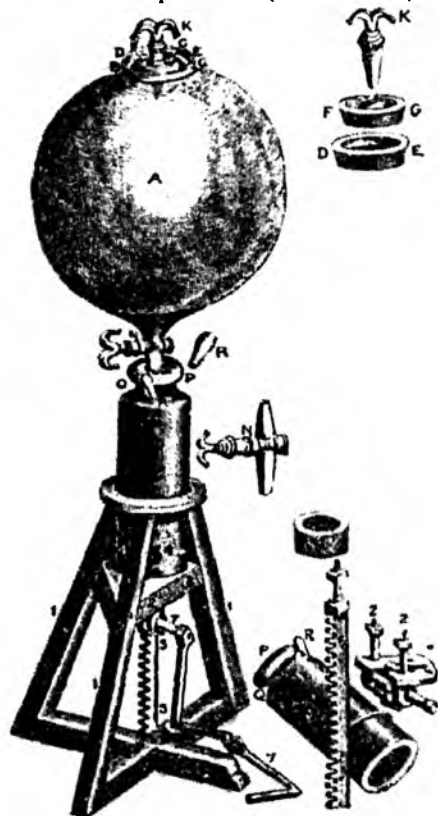


Рис. 5. Перший пневматичний прилад Бойля – повітряний насос (1660 р.) [21].

Він не відрізняв його від інших горючих газів, але твердо був переконаний у відмінності «горючого повітря» від звичайного повітря. Однак і для нього «горюче повітря» залишилося повітрям, яке набуло лише нової якості – горючості (подібно до того, як повітря над квітучими луками, вбираючи в себе аромати квітів, набуває невластивої йому духмяності).



*Georg Ernst Stahl. Onoldo Franens.
Med. Doct. h. et Prof. Publ. Ord. Hall.*

Рис. 7. Георг Ернст Шталь (1659 – 1734).

6. У 1697 р. німецький хімік Джордж Ернст Шталь (1659-1734) (рис. 7) опублікував теорію флогістону, відповідно до якої всі горючі матеріали містять флогістон (грец. φλογιστόν – займистий, горючий) – гіпотетичну речовину, яка вивільняється під час горіння. Відповідно до теорії флогістону: чим більший вміст флогістону, тим більш горючим є матеріал. Наприклад, свинець складається із плюмбум оксиду та флогістону, і флогістон виділяється під час згоряння матеріалу [22, 24].

II. Відкриття XVIII століття

1. Думка про те, що гази беруть участь у багатьох хімічних процесах, набуває реального змісту тільки на початку XVIII ст. З розширенням галузей застосування кислот та лугів під час обробки руд, мінералів і солей був обґрунтований певний напрям досліджень, який і призвів до розвитку хімії газів. Розпочався період інтенсивного вивчення «штучних видів повітря». Довгий час природодослідники сумнівались, чи може такий дружній флюїд, як повітря, входити до складу речовин. Але виявилось, що під час обробки мінералів, солей та інших речовин з них виділяються гази, які знаходились у твердому тілі у зв'язаному (фіксованому) стані. Для в'яснення складу «штучного повітря» велике значення мало створення методики роботи з газами (пневматична ванна, сифони), які дозволяли би забезпечити відбір, ізолювання та герметизацію певних об'ємів тих чи інших газів. Це був період розквіту пневматичної хімії (від грец. πνευμα – газ, дух) [20].

2. Внеском у розвиток хімії газів були роботи англійця Стівена Гейлса (1677-1761) (рис. 8), пастора за професією і ботаніка за покликанням [13, 18, 20]. У 1724 р. він винайшов пневматичну ванну, за допомогою якої йому вдалося зібрати гази.

Гази, які виділялися під час нагрівання різноманітних речовин у зігнутому дулі рушниці, збирались у наповненій водою скляній посудині, зануреній горловиною у воду, тобто вперше місця утворення і нагромадження газів були роз'єднані. (рис. 9). Досліди Гейлса показали, що «повітря» входить до складу більшості речовин, приймаючи «тверду форму», а під час розчинення чи обпалення цих тіл «повітря» знову виділяється. С. Гейлса, як ботаніка, цікавив тільки об'єм газів, які при цьому утворюються. З його іменем не пов'язане відкриття жодного газу, але його винахід сприяв успіхам газової хімії XVIII ст. Книга С. Гейлса «Рослинна статика» (1727), в якій автор стверджував, що «найбільш ймовірним шляхом проникнення у природу тих частин світу, які попадають у сферу нашого спостереження, повинні бути число, вага та міра», здійснила вплив на багатьох дослідників, і перш за все на Джозефа Блека.

3. Англієць Джозеф Блек (1728-1799) (рис. 10) був першим хіміком-пневматиком. У 1756 р. він опублікував роботу «Експерименти над білою магnezією, негашеним вапном та деякими іншими лужними речовинами», в якій показав, що під час термообробки вапняку, магnezії чи дії на них кислот відбувається виділення великої кількості «фіксованого (зв'язаного) повітря» (мова йшла про вуглекислий газ, проте на той час Блек не міг встановити, що це сполука Карбону і Оксигену). У 1790 р. Дж. Блек сконструював рейтерні ваги, які дозволяли зважувати з точністю до 0,052 мг. Йому також належить відкриття енергії у формі



Рис. 8. Стівен Гейлс (1677 – 1761).

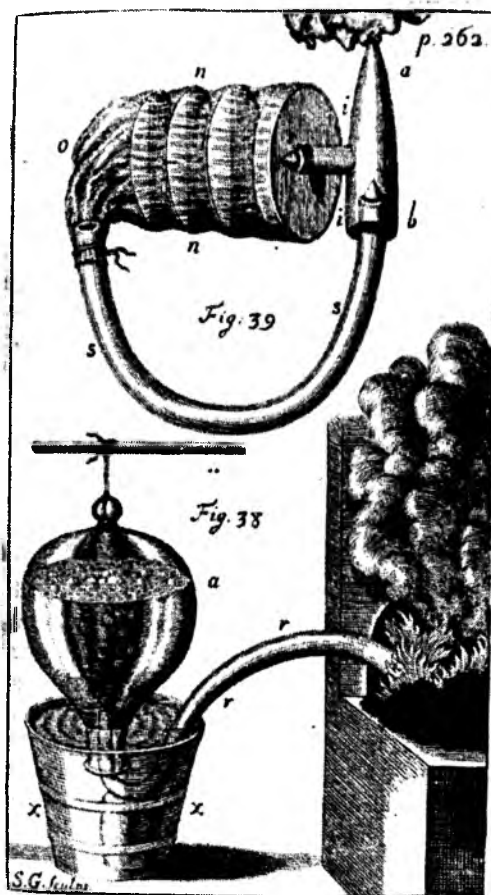


Рис. 9. Прилади Стівена Гейлса для збору повітря та пневматична ванна (рисунок із «Рослинної статики»).

прихованого тепла топлення. Він встановив, що суміш води кімнатної температури і льоду не має, як це слід було очікувати, середньої температури, а зберігає температуру льоду, поки він не розтане [20].

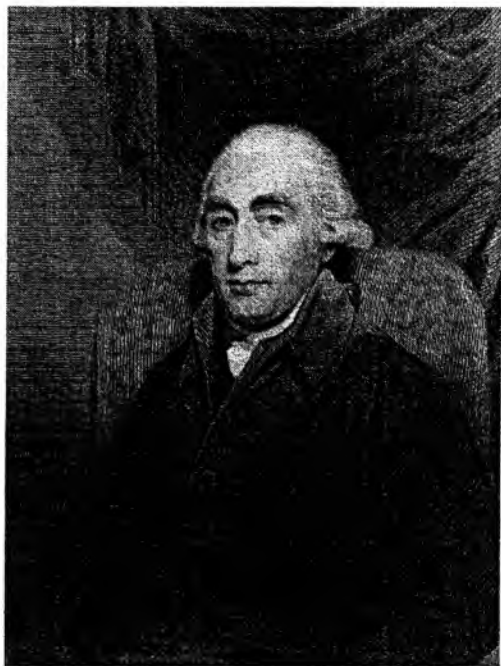


Рис. 10. Джозеф Блек (1728 – 1799).



Рис. 11. Ломоносов М.В. (1711 – 1765).

4. З розповсюдженням теорії флогістону деякі хіміки намагалися отримати водень у якості «вільного флогістону». Серед них був і російський вчений **М.В. Ломоносов (1711-1765)** (рис. 11). У 1745 р. він написав дисертацію «Про металічний блиск», в якій описано отримання водню дією «кислотних спиртів» (наприклад, «соляного спирту»), тобто хлоридної кислоти на залізо та інші метали. Він вперше висунув гіпотезу про те, що водень («горючий пар» – *varog inflammabilis*) являє собою флогістон. Розчиняючись у кислоті, метал зникав. Дуже зручний привід припустити, що в ході розчинення метал втрачає флогістон: все добре вкладається у рамки флогістонної теорії. Але Ломоносов це зробив якісно, в той час як Кавендіш, фактично, «зважив флогістон». Разом з цим цікаво відзначити, що Ломоносов був одним із перших, хто пізніше відмовився від теорії флогістону як хибної [19, 25].

5. Після робіт Дж. Блека багато хіміків у різних лабораторіях Великої Британії, Швеції, Франції, Німеччини зайнялись вивченням газів. Великих успіхів у цій царині досягнув **Генрі Кавендіш (1731-1810)** (рис. 12) – англійський хімік та фізик, з 1760 р. член Лондонського королівського товариства [23].

Всі експериментальні роботи цього скрупульозного вченого базувались на кількісному методі дослідження на приладах (рис. 13). Його вважали на той час «найбагатшим серед вчених і найученішим серед багатіїв» (так написав про нього його біограф, відомий французький вчений Жан-Батист Біо) [19, 20, 23]. Будучи дуже багатою людиною, Г. Кавендіш добре обладнав свою хімічну лабораторію, де зробив чимало цікавих дослідів. Це людина, яка була фанатично віддана науці, чудовий експериментатор. Він один, без асистентів, виконував свої дослідження. Разом з тим, Г. Кавен-



Рис. 12. Генрі Кавендіш (1731 – 1810).

діш ніколи не поспішав з публікацією результатів своїх робіт, інколи проходило декілька років, перш ніж з'являлись його статті. Тому важко назвати точну дату, коли вчений спостерігав і описав виділення «горючого повітря» [25]. Відомо тільки те, що ця робота, проведена в руслі пневматичної хімії, називалася: «Досліди зі штучним повітрям» і була опублікована у 1766 р. [26].

«Штучним повітрям» вчений назвав різновид повітря, який міститься у речовинах у зв'язаному стані, який можна виділити з них штучним шляхом. Про те, що «горюче повітря» не один раз спостерігали, Г. Кавендіш знав. Він сам отримував

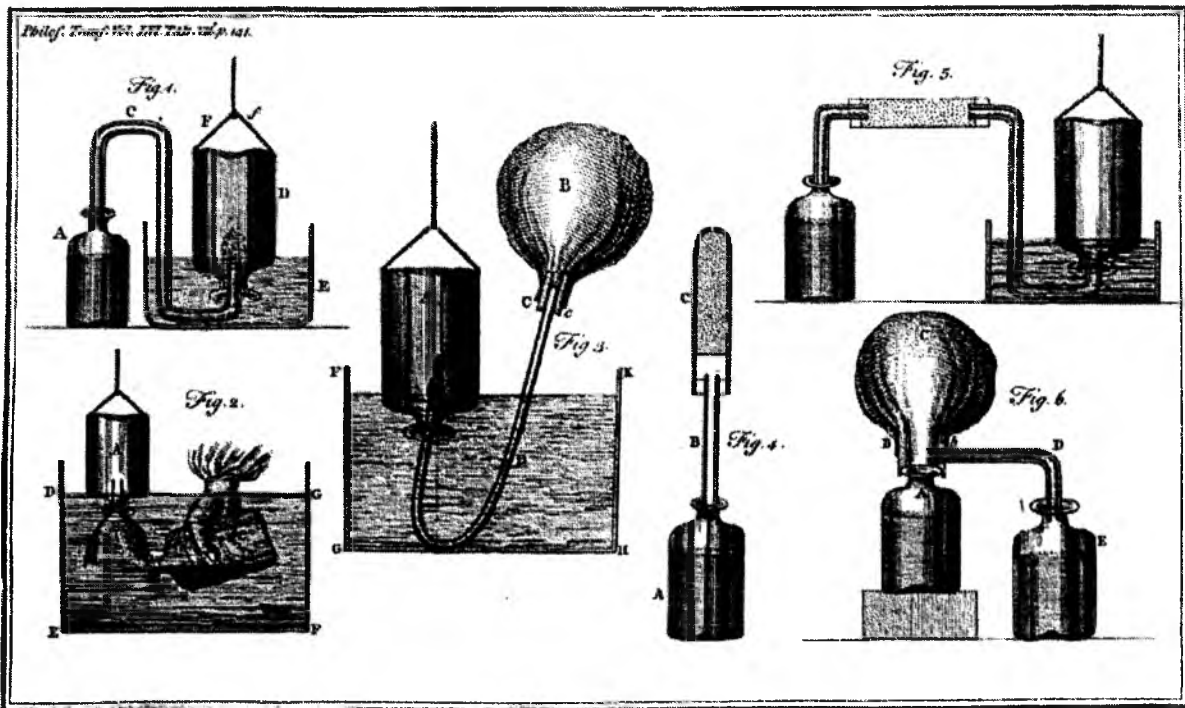
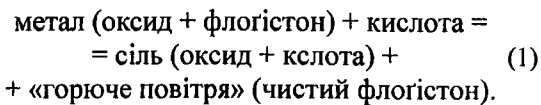


Рис. 13. Прилади для дослідів отримання водню, що проведені Г. Кавендішем у 1766 р. [26].

його тим же способом дією сульфатної та хлоридної кислот на залізо, цинк та цинку, проте першим остаточно переконався, що у всіх випадках утворюється один і той же самий вид «горючого повітря».

Цей факт остаточно переконав Кавендіша в тому, що всі метали містять флогістон, який виділяється під час перетворення металів у «землі». Англійський вчений приймав водень за чистий флогістон, оскільки газ горить, не залишаючи залишку, а оксиди металів, які обробили цим газом, під час нагрівання відновлюються у відповідні метали.

Г. Кавендіш, як прибічник теорії флогістону вважав, що водень не витісняється металом із кислоти, а виділяється внаслідок розкладу «складного» металу. Реакцію отримання «горючого повітря» з металів він представляв так:



На думку Г. Кавендіша, «горюче повітря» виганялося кислотами з металів, подібно до того, як виділялось «фіксоване повітря» під час дії кислот на вапняк чи білу магнезію [20].

Якщо уважно подивитися на експерименти та висновки Г. Кавендіша, то видно, що він не відкрив нічого нового. Він тільки підбив підсумки попередніх досліджень. Проте ці підсумки були суттєвими кроками на шляху відкриття водню [25].

«Горюче повітря» відрізнялося від звичайного і вражало своєю легкістю. А, як переконався Г. Кавендіш, виділений ним чистий флогістон мав певну масу. Вчений перший ввів кількісну величи-

ну для характеристики різних газів – густину. Приймавши за одиницю густину повітря, Г. Кавендіш отримав для «горючого повітря» густину 0,09, тому він був змушений відмовитись від висновку, що флогістон – це чистий водень і прийняти, що водень виділяється під час реакції у поєднанні з водяною парою. І все ж цей висновок був зустрінутий із захопленням хіміками-флогістиками, які прагнули давно отримати вільний флогістон. І, як виявилось пізніше, суть цієї гіпотези був тільки в тому, що нарешті в складі горючого повітря з'явився водень [18].

Г. Кавендіш вперше встановив, що «горюче повітря» не підтримує горіння і дихання тварин, а вибухає тільки в тому випадку, коли його попередньо змішати зі звичайним повітрям. Далі Кавендіш визначив об'єми «горючого повітря», яке виділяється із кислот під час повного розчинення однакової кількості різних металів, знайшов об'ємні співвідношення «горючого повітря» та звичайного повітря, при яких отримується вибух найбільшої сили, виміряв силу звуку.

Звідси випливає цілком очевидний висновок: як і його попередники, Г. Кавендіш не зрозумів природи «горючого повітря», хоча і зважив його, описав його властивості та вважав самостійним видом «штучного повітря». Словом, Г. Кавендіш, сам цього не підозрюючи, вивчав свій «флогістон» так, ніби він вивчав новий хімічний первень. Але йому і на думку не спало, що «горюче повітря» є хімічним первнем у газовому стані – надто міцними були пута флогістонної концепції.

Тому, строго кажучи, вислів «Гідроген був відкритий у 1766 р. англійським вченим Г. Кавендішем» є помилковим. Г. Кавендіш тільки більш де-



Рис. 14. П'єр Джозеф Маке (1718 – 1784).

тально і з більшим розумінням описав процеси отримання і властивості «горючого повітря» порівняно зі своїми попередниками. Проте, первнева природа «горючого повітря» виявилась за рамками його розуміння. Але це не була провина Г. Кавендіша: хіміки просто ще не дозріли до подібного розуміння. Знадобились ще роки, перш ніж Гідроген, нарешті, став Гідроеном і набув свого справжнього значення у хімії [18].

На той час було встановлено дуже багато, майже все, але не було визначено, у що перетворюється «горюче повітря» під час вибуху та горіння. Ці властивості «горючого повітря» були знайдені зусиллями трьох вчених: Маке, Кавендішем та Лавуазьє [18].

Кавендіш практично не спілкувався з людьми, проте дуже старанно вивчав описи проведених ними експериментів. Характерною особливістю його експериментальної роботи було те, що він ретельно повторював дослідження інших, виконувач їх із більшою точністю і використовував більш глибокий аналіз для інтерпретації результатів. Це був період, коли електрична енергія стала використовуватись для багатьох речей, можливих та неможливих на той час. Зокрема, через пляшку, заповнену газом, можна було пропустити електричний розряд від одного електроду до іншого [19].

6. Англієць Джон Ворлтайр, який допомагав Прістлі у роботах по відкриттю Оксигену, повідомив про свій експеримент. Він намагався визначити, чи енергія у формі тепла має вагу, чи ні. У закритій пляшці він приготував суміш звичайного повітря та водню і підпалив суміш за допомогою електричної іскри. Стався вибух і Ворлтайр виявив утворення роси на стінках пляшки. Але він цікавився вагою, і не звернув на це увагу. Проте Кавендіш цим зацікавився [19].



Рис. 15. Джозеф Прістлі (1733 – 1804).

7. Інший експеримент був проведений у Франції у 1776 р. Всім було відомо, що порцелянова ложка почорніє, якщо її помістити у полум'я свічки. Французький вчений П'єр Джозеф Маке (Macquer) (1718-1784) (рис. 14) підпалив «горюче повітря» і вніс у полум'я шматок білої порцеляни. Білий шматочок залишився білим, проте на ньому утворились краплі рідини, подібної на воду [19].

8. Від свого друга Джозефа Прістлі (1733-1804) (рис. 15), Кавендіш отримав наступну інформацію: «18 квітня 1781 р. я використав свою електричну машину (рис. 16, 17) і підпалив суміш звичайного повітря і «горючого повітря» у закритій товстостінній скляній посудині. Це спрацювало, але я не думаю, що звичайне повітря і «горюче повітря» можуть замінити порох». Тобто Прістлі на той час працював над іншою проблемою, ніж вивчення хімічних реакцій [19].

9. Вся ця інформація не залишила Кавендіша байдужим. Він розумів, що сталося щось надзвичайне, коли іскра підпалає суміш звичайного повітря і «горючого повітря» (водню). Він вирішив повторити досліди Прістлі, Маке і Ворлтайра, та вивчити їх кількісним аналізом. У спеціальній серії експериментів він також змінив звичайне повітря щойно відкритим киснем. Це було необхідним, щоб мати змогу визначати об'єми газів до і після згорання суміші. Для підвищення точності дослідів він змінив воду на ртуть у приладі для вимірювання об'ємів газів. Він знав, що об'єм газу залежить від тиску і температури і що всі порівняння потрібно робити в деяких стандартних умовах. Він досліджував вибухи точно вимірюваних об'ємів «горючого повітря» і кисню за допомогою електричної іскри в евдіометрі та встановив, що 100 об'ємів кисню з'єднується зі 202 об'ємами «горючого повітря» (водню). Щоб дослідити, що уявляє

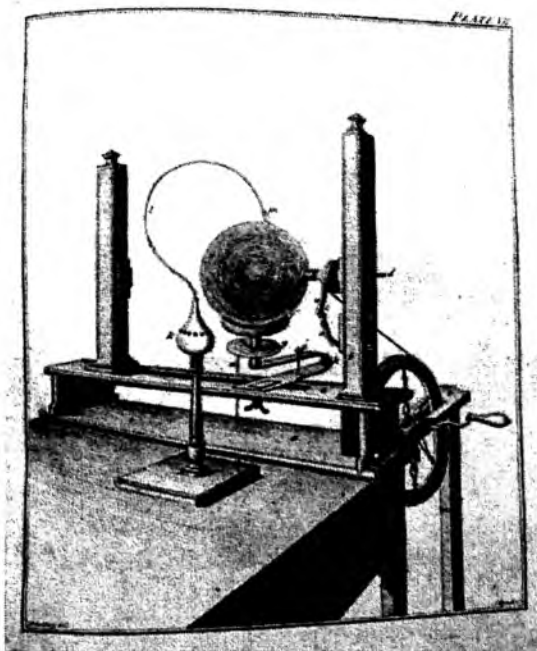


Рис. 16. «Електрична машина для аматорських експериментів» Прістлі, зображена у першому виданні його праці «Вступ до вивчення електрики» (1768).



Рис. 18. Антуан Лоран де Лавуазьє (1743 – 1794).

10. На початку 1783 р. Кавендіш повідомив Прістлі про результати, а в червні того ж року проінформував Лавуазьє (1743-1794) (рис. 18). І тільки у січні 1784 р. Кавендіш представив доповідь «Експерименти над повітрям» Королівському товариству, в якій повідомляв про свої відкриття наступними словами: «Мабуть, є всі підстави вважати, що дефлогістоване повітря – це просто вода, позбавлена свого флогістона, а вода, яка складається з дефлогістованого повітря, поєднаного з флогістоном» [12].

Королівське товариство зустріло доповідь Кавендіша з великим здивуванням та скептицизмом. Чи можливо таке, щоб вода складалася із дефлогістованого повітря та флогістону? Вода є сполукою двох газів – неймовірно!

11. З погляду сучасної хімічної термінології, Кавендіш стверджував наступне:

- вода не є первнем, а хімічною сполукою двох первнів Гідрогену та Оксигену;
- вода утворюється під час хімічної реакції між двома об'ємами водню та одним об'ємом кисню;
- у звичайному повітрі є тільки кисень, який може сполучатись з воднем з утворенням води;
- коли кисень витрачається на утворення води, залишається інший газ; в ньому не горить дерево і гинуть миші. Цей газ становить 4/5 об'єму звичайного повітря.

На зустрічі Кавендіш провів кілька демонстраційних дослідів. Він у скляній посудині пропустив електричний розряд через суміш – 42,3 об'ємів «горючого повітря» і 100 об'ємів звичайного повітря. Після іскріння все «горюче повітря» (водень) і 1/5 частина звичайного повітря «зникли». Було видно, як у результаті хімічної реакції на склі ут-

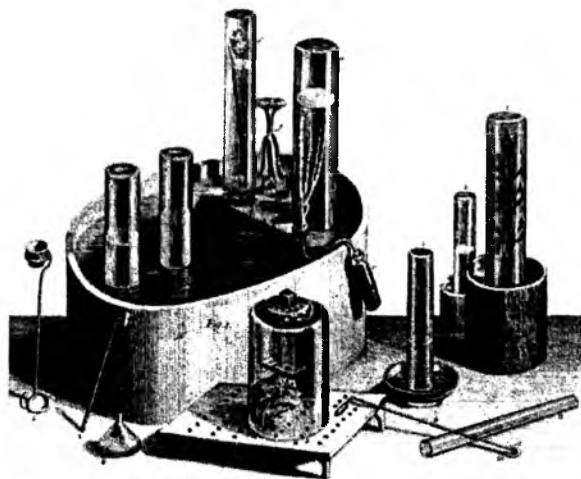


Рис. 17. Пневматична ванна та інше обладнання, яке використовував Прістлі у своїх експериментах з газами.

собою утворена під час вибуху роса, Кавендіш брав колбу, наповнену холодною водою, і поміщав її над палаючим «горючим повітрям» (воднем). Краплі рідини, які конденсувалися на стінках посудини, стікали у склянку. Отримавши таким чином біля 8,5 г рідини, він переконався, що роса – просто вода, отже, майже все «горюче повітря» і частина звичайного повітря перетворились у чисту воду. Після багаторічної праці картина ставала все більше зрозумілою. Вода не була первнем, вона утворюється, коли «горюче повітря» (водень) реагує з киснем. Або, як він сам висловився: «Вода складається із дефлогістованого повітря, об'єданого з флогістоном» [19].

ворилася роса. У низці інших демонстративних дослідів результат був той же самий: два об'єми «горючого повітря» завжди сполучаються з одним об'ємом кисню, утворюючи воду, маса якої дорівнювала масі вихідних газів. Він переконливо довів свою теорію і переконав вчених-членів Королівського товариства.

Стиль роботи Кавендіша, його експерименти на протязі багатьох років з кількома публікаціями стали підґрунтям для суперечок стосовно пріоритету щодо відкриття Гідрогену. Незабаром після засідання Королівського товариства у січні 1784 р., Джеймс Ватт, винахідник парової машини, стверджував, що він з'ясував склад води ще до Кавендіша. У Франції заявляли, що Лавуазьє провів подібні розрахунки у Паризькій академії наук в червні 1783 р., тобто за півроку до засідання Королівського товариства. Та ексцентричний Кавендіш, здавалося, не помічав цих суперечок. Він продовжував свої експерименти. Сьогодні науковий світ надає Кавендішу пріоритет у відкритті складу води та у відкритті первня Гідрогену [19].

12. Під час згоряння водню виділяється велика кількість енергії, і ця властивість водню дозволяє використовувати його як паливо. У 1783-1784 р.р. Лавуазьє та П'єр Лаплас виміряли енергію у формі тепла згоряння водню за допомогою крижаного калориметра (рис. 19) [18]. Експеримент тривав 11,5 год., а кількість енергії у формі тепла розтопленої криги була еквівалентна $9,7 \cdot 10^7$ Дж/(кг водню). Це було значно вище за значення, що отримані для інших речовин, тому з цієї причини, чи можливо з іншої, ці результати не були опубліковані аж до 1793 р. Значення енергії у формі тепла, що отримали Лавуазьє та Лаплас, було не надто далеко від дійсного його значення – $1,2 \cdot 10^8$ Дж/(кг водню) [22].

13. У 1786-1787 р.р. Лавуазьє спільно із Луї Гітоном де Морво, Антуаном Фуркруа та Клодом Бертолле розробили нову хімічну номенклатуру, відповідно до якої «горюче повітря» отримало латинську назву Hydrogenium (проста речовина – водень), яка походить від грецьких слів вода та народжувати, яка вказує на безпосереднє відношення Гідрогену до його найважливішої сполуки – води. Символ H був запропонований Йенсом Якобом Берцеліусом [18].

У «Таблиці простих тіл» А. Лавуазьє Гідроген згаданий у числі п'яти «простих тіл, які відносяться до всіх трьох царств природи і які слід розглядати як елементи тіл»: світло, тепло, Оксиген, Нітроген, Гідроген. В якості старих синонімів назви Hydrogenium Лавуазьє називає «горючий газ» (Gaz inflammable), основа «горючого газу» [18].

14. У російській хімічній літературі кінця XVIII і початку XIX ст. зустрічаються дві назви Гідрогену: флогістичні («горючий газ», «горючий воздух»), «воспламенятельный воздух», «загораемый

воздух») і антифлогістичні («водотвор», «водотворное существо», «водотворный час», «водород»). Обидві групи слів є перекладами або кальками з французьких назв Гідрогену (водню). Сучасна російська назва «водород» була запропонована М.Ф. Соловйовим у 1824 р. [28].

15. У промисловому масштабі водень почали отримувати у кінці XVIII ст., коли виготовляли перші повітряні кулі (рис. 20). В цей час водень отримували взаємодією сульфатної кислоти із залізом [29].

Але у 1783 р. французький хімік Антуан Лавуазьє разом із французьким воєнним інженером Жаном Меньє розробили спосіб отримання водню дією водяної пари на розпечене залізо (рис. 21) [29].



Рис. 19. Перший у світі крижаний калориметр, використаний взимку 1782-1783 Антуаном Лавуазьє і П'єр-Симоном Лапласом, для визначення енергії у формі тепла, що виділяється у різних хімічних перетвореннях; розрахунки базувались на попередньому відкритті Джозефа Блека енергії у формі схованого тепла. Ці експерименти поклали початок термохімії [27].

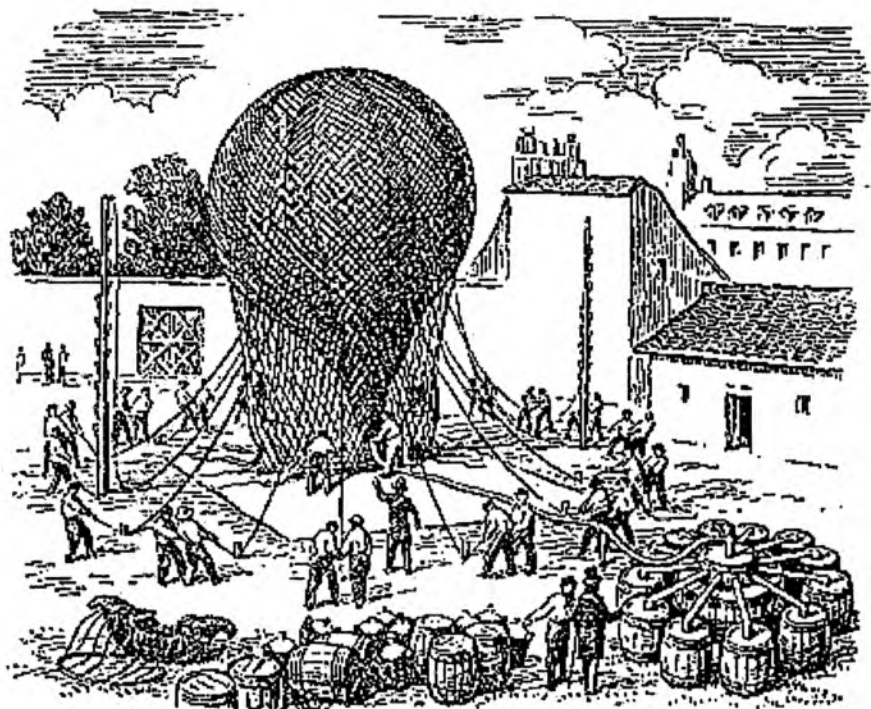


Рис. 20. Наповнення повітряної кулі воднем (кінець XVIII ст.).

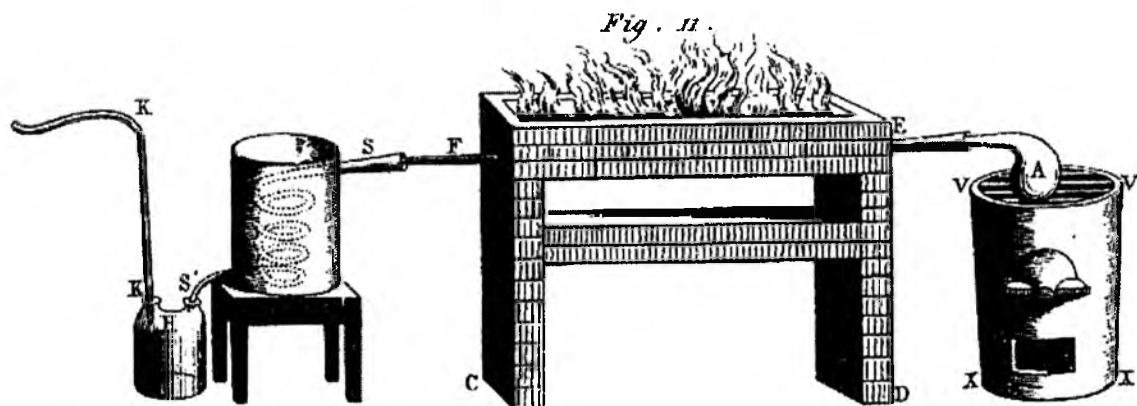


Рис. 21. Пристрій, за допомогою якого Лавуазьє та Жан Меньє шляхом термолізу отримали водень із води.

Література

1. Л.П. Чуракова, Латинський словник: латинсько-український, українсько-латинський (ВД «Чумацький шлях», Київ, 2009).
2. Н.М. Яковенко, В.М. Миронова, Латинська мова: Підручник (Знання, Київ, 2005).
3. М.М. Закалюжний, Г.Б. Паласюк, Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник (Укрмедкнига, Тернопіль, 2004).
4. Є.І. Світлична, І.О. Толок, Латинська мова: Підручник (Центр учбової літератури, Київ, 2011).
5. Л.Л. Звонська-Денисюк, Давньогрецька мова: Підручник (Томіріс, Київ, 1997).
6. С.Э. Вайсберг, БСЭ: Водород (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
7. М.П. Саврук, Українсько-англійський науково-технічний словник (Наукова думка, Київ, 2008).
8. Іван Ковальський, Англо-німецько-французько-український хемічний словник (Наукове товариство ім. Шевченка, Львів-Торонто, 1999).
9. В. Козирський, В. Шендеровський, Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Рада, Київ, 1996).
10. Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн. 1 (Химия, Москва, 2001).

11. А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов, Неорганическая химия: В 3 т. Т. 2. (Академия, Москва, 2004).
12. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах. Т. 1 (БИНОМ, Москва, 2008).
13. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов, Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II (Пед.преса, Київ, 2000).
14. Я.А. Угай, Общая и неорганическая химия (Высшая школа, Москва, 1997).
15. Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия (Высшая школа, Москва, 2002).
16. Д. Шрайвер, П. Эткинс, Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1 (Мир, Москва, 2004).
17. W.K. Purves, D. Savada, G.H. Orians, H.C. Heller, Life: The Science of Biology Sinauer Associates (Inc. Publishers, Sunderland, USA, 2003).
18. Г.Г. Диогенов, История открытия химических элементов (краткие очерки) (Госуд.учеб.-педагог.изд-во Мин. просвещения РСФСР, Москва, 1960).
19. P. Enghag, Encyclopedia of the Elements (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
20. Ю.И. Соловьев, История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. (Просвещение, Москва, 1983).
21. J.R. Pertington, A History of Chemistry, v.2 (London, 1961).
22. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a Future Energy Carrier (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
23. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова, Выдающиеся химики мира (Высшая школа, Москва, 1991).
24. M.E. Weeks, Discovery of the Elements. 6th ed. (Mack Printing Company, Easton, Pa., USA, 1960).
25. Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, Как были открыты химические элементы (Просвещение, Москва, 1980).
26. Н. Cavendish, Philosophical Transactions, 56, 141 (1766).
27. К. Манолов, Великие химики. В 2-х томах. Т. 1 (Мир, Москва, 1985).
28. Н.А. Фигуровский, Открытие элементов и происхождение их названий (Наука, Москва, 1970).
29. А.М. Голуб, Загальна та неорганічна хімія. У 2-х томах. Т. 1 (Вид-во Київського ун-ту, Київ, 1968).
30. Оскар Перлин, Самоучитель испанского языка (с упражнениями и ключами) (Методика, Киев, 1998).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Старко Ірина Юріївна – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Лясковська

Оксиген: хронологія історичних відкриттів.**Частина 1. Триразове відкриття Оксигену та хімічна революція***Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу літературних джерел інформації наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Оксигеном, від найдавніших часів до XVIII століття: згадки у китайських рукописах середини VIII ст. н.д. та у працях Леонардо да Вінчі, створення підводного човна (Корнеліус ван Дреббель), повітряного насосу (Роберт Гук, Роберт Бойль), пневматичної ванни (Стівен Гейлс). Наведено факти, які свідчать про майже одночасне відкриття кисню різними вченими: шведським хіміком Карлом Вільгельмом Шееле, англійцем Джозефом Прістлі, французьким хіміком Антуаном Лавуазьє, що викликало у різних країнах суперечки з пріоритету у відкритті. Показано, як відкриття Оксигену (кисню) зруйнувало існуючу на той час помилкову теорію флогістону, здійснивши «хімічну революцію».

Ключові слова: Оксиген, кисень, Шееле, Прістлі, Лавуазьє, пневматична хімія, газ, флогістон.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska

Oxygen: Chronology of Historical Discoveries.**Part 1. Thrice Discovery of Oxygen and Chemical Revolution***Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of the literature shown the historical timeline of discoveries related to oxygen, from ancient times to the eighteenth century: a mention in the middle of Chinese manuscripts VIII BC and in the works of Leonardo da Vinci, the creation of a submarine (Cornelius van Drebbel), air pump (Robert Hooke, Robert Boyle), air baths (Stephen Heyls). These facts, which indicate the almost simultaneous discovery of oxygen by various scholars: Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele, Englishman Joseph Priestley, Antoine Lavoisier, a French chemist, which caused controversy in various countries of priority in the discovery. It is shown how the discovery oxygen destroyed existing at the time the false phlogiston theory by making «chemical revolution».

Key words: Oxygen, Scheele, Priestley, Lavoisier, pneumatic chemistry, gas, phlogiston.

Стаття поступила до редакції 11.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Оксиген – хімічний первень VI групи Періодичної системи первнів; атомний номер 8, атомна маса 15,9994; за н.ф.у. Оксиген (кисень) – газ без кольору, запаху та смаку.

Українські назви: хімічного первня – Оксиген, простої речовини – кисень. Оксиген від лат. *Oxygenium* [17-20], що від д. гр. *ὀξύς* – кислий + *γεννάω* – народжувати [21], утворювати (н. гр. *οξύς* – кислий + *γεννάω* – народжую [22]); англ. *Oxygen*; нім. *Sauerstoff m*; фр. *Oxygène m*; ісп. *el Oxígeno*; шв. *Syre*; норв. *Oksygen*; біл. *Оксиген*; болг. *Оксиген*; пол., чес., слц., слн., мак., схв. *Оxygen* [23-26].

Оксиген – найрозповсюдженіший хімічний первень у земній корі: він присутній у природі як у вигляді простої речовини (кисню), так і у складі багаточисельних сполук [1]. У атмосфері міститься 23 % (мас.) Оксигену, у літосфері – 46 % (мас.), у гідросфері – більше 85% (мас.) (в океанах ≈85,8% Оксигену, у чистій воді 88,81%). Як не дивно, Оксиген також найрозповсюдженіший первень місячної поверхні, де три із кожних п'яти атомів – атоми Оксигену (44,6 % за масою). Людський організм містить до 65 % (мас.) Оксигену.

Та незважаючи на широку розповсюдженість Оксигену у природі та його необхідність у житті живих істот (в т.ч. і людини), він був відкритий порівняно пізно.

Першовідкривачами кисню вважають К. Шееле і Дж. Прістлі, які виявили його незалежно один від одного в 1773-1774 р.р., хоча деякі більш ранні дослідники спостерігали властивості кисню без виділення і докладного опису цього газу [2-5]. Звичайно, пріоритет Шееле і Прістлі не піддається сумніву. Обидва висловили думку, що повітря складається із двох первнів: кисню та азоту. І через деякий час вони відкрили і сам кисень. Проте, важко використовувати термін «відкриття» в його прямому значенні, коли це стосується такого всюдисущого об'єкту, як кисень; особливо, якщо врахувати, що, по-перше, результати експериментального вивчення процесів горіння і дихання інтерпретувалися з позиції теорії флогістону, по-друге, не існувало загально визнаної думки про те, що слід вважати Оксиген хімічним первнем; по-третє, розробка атомістичної теорії Дальтона була ще в далекому майбутньому. Більше того, у першій половині XVIII ст. існували технічні труднощі, які стосувалися виділення газів і роботи з ними, а це ще більше заплутує питання про пріоритет відкриття Оксигену. Таким чином, безсумнівно, що деякі дослідники ще раніше отримали кисень, не збираючи його або вважаючи складовою частиною «звичайного повітря», тобто багато інших вчених підійшли до відкриття кисню, але їм потрібно було більше часу, щоби зробити правильний висновок [1].

I. Ранні експерименти

1. Процеси горіння і дихання давно приваблювали увагу вчених. Дослідник східної культури Генріх Юліус Клапрот, син Мартіна Клапрота, знайшов китайські рукописи середини VIII ст. н.д., в яких китайський вчений Мао Хоа писав, що повітря неоднорідне: воно є сумішшю двох зовсім різних частин: активної, яка підтримує горіння і дихання, і неактивної, тобто «довершеного яня» та «недовершеного іня». Ці два компоненти по-різному поведуться з металами, сіркою і вуглецем. «Інь» можна вилучити з повітря за допомогою горіння – адже він сполучається з усіма речовинами, які горять. Жителям найбільшої азійської країни було відомо і те, що кисень сполучається з деревним вугіллям, палаючою сіркою, деякими металами. Китайці могли і отримувати кисень, використовуючи сполуки, наприклад, селітру. Неважко здогадатися, що загадковий «інь» – то кисень, властивості якого описані правильно, а довершений «янь», що не підтримує горіння, безумовно, азот! Більше того, Янь і Інь – це основні принципи релігійної філософії даоцизму, з якого Нільс Бор черпав мужність і натхнення [6]. Отже, Мао Хоа випередив учених Європи на ціле тисячоліття! Проте усі ці давні відомості поступово забулися.

2. У Європі набагато пізніше першим, хто висловив думку про те, що повітря складається із кількох складових частин, одна з яких підтримує

горіння, був великий італійський учений, художник і філософ Леонардо да Вінчі (1452-1519). Він розглядав повітря як суміш двох газів, лише один з яких витрачається під час горіння і дихання. Він писав: «Вогонь постійно руйнує повітря, його живить; утворилася б порожнеча, якби не приходило нове повітря, щоб її заповнити. Коли повітря не в змозі утворити полум'я, в ньому не може існувати ні вогонь, ні яка-небудь тварина наземна або повітряна». Не менш доречно і інше спостереження Леонардо да Вінчі, коли він стверджує, що «кіптява в центрі полум'я свічки утворюється тому, що повітря, яке входить до складу полум'я, не може проникнути до середини. Воно зупиняється біля поверхні полум'я і тут піддається перетворенню» [7]. Леонардо ччив: «Де полум'я не може горіти, тварина не може дихати» [6].

3. Цікавим фактом є те, що вперше кисень виділили не хіміки. Це зробив винахідник підводного човна голландець Корнеліус ван Дреббель (1572-1633) (рис. 1). Про нього відомо дуже мало. Ймовірно, то був великий винахідник і великий вчений. Приблизно у 1620 р. (у літературних джерелах інформації немає точної дати) він продемонстрував у Лондоні англійському королю Іакову I та кільком тисячам глядачів, які зібрались на березі Темзи, створений ним перший у світі підводний човен (рис. 2).



Рис. 1. Корнеліус ван Дреббель (1572 – 1633).

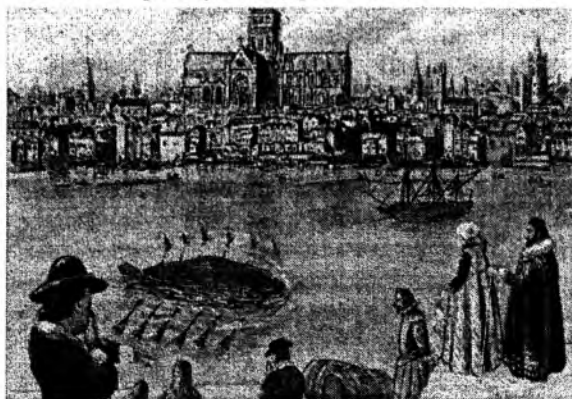


Рис. 2. Перша підводна лодка ван Дреббеля (Lithographie aus dem Jahre 1626 von G.W. Tweedale).



Рис. 3. Роберт Бойль (1627 – 1691).

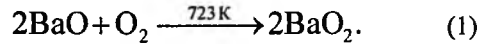
Поряд з різними технічними завданнями, які Дреббелю довелося вирішувати під час конструювання човна (герметизація корпусу, портів для весел і т.д.), він зіткнувся із завданням забезпечення команди і пасажирів необхідним для дихання повітрям і блискуче впорався з цією, здавалося б нерозв'язною для його часу, проблемою. Відомо, що здорова людина в спокійному стані за добу прокачує через свої легені близько 7200 л повітря, забираючи безповоротно 720 л кисню. Крім того, серйозні проблеми з диханням у закритих приміщеннях виникають через накопичення вуглекислого газу. У зв'язку з цим човен, за описом свідків, все одно час від часу був змушений підніматися на поверхню води для провітрювання.

Однак, за свідченнями численних очевидців, винахідник підводного човна успішно, хоча і частково, вирішив проблему дихання за допомогою хімічних речовин.

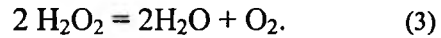
4. Роберт Бойль (1627-1691) (рис. 3) писав у 1660 р. у книзі «New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air and its Effects» («Нові фізико-механічні експерименти, що стосуються пружності повітря»): «...окрім механічної конструкції човна, у винахідника був у наявності хімічний розчин (liquor), який він вважав головним секретом підводного плавання. І коли час від часу він переконувався в тому, що придатна для дихання частина повітря вже витрачена та ускладнювала дихання людей, які знаходяться у човні, він міг, розкупоривши наповнену цим розчином посудину, швидко поповнити повітря таким вмістом життєвих частин, які зробили б його знову придатним для дихання на досить тривалий час».

Спосіб отримання кисню Дреббелем відносився до військової таємниці, і тому утримувався у найсуворішому секреті. Цікаво, з чого ж міг отримувати кисень Корнеліус ван Дреббель? Не ви-

ключений варіант «барієвого» циклу (одержання кисню за методом Бріна):



«Секретний розчин Дреббеля» міг бути розчином гідроген пероксиду:



До речі кажучи, саме цим шляхом і пішли пізніше конструктори підводних човнів. Однак, численні висловлювання сучасників Дреббеля і тих вчених, які знали про його човен зі слів очевидців або з чуток, які висловлювалися у наукових колах, дозволяють з високим ступенем ймовірності припустити, що Дреббель використовував для «відновлення» повітря у підводному човні кисень, який він навчився отримувати шляхом нагрівання селітри:



Сам винахідник не залишив жодних вказівок з цього приводу, якщо не рахувати одного, досить туманного місця в його «Короткому трактаті про природу первнів» (Ein kurzer Tractac von der Natur der Elementum, Leiden, 1608), з якого можна зробити висновок, що Дреббель експериментально виявив виділення якогось газу під час нагрівання селітри. Проте роботи Дреббеля практично не вплинули на розвиток прикладної хімії. Його винахід носив воєнний характер і все, що було так чи інакше з ним пов'язане, постарались своєчасно утаємничити.

5. У XVII ст. на збільшення ваги металів під час нагрівання звертають пильну увагу Лефевр, який проводив досліди зі стибієм, і Жан Рей, що угледів надбавку у вазі під час нагрівання свинцю і цини [7].

6. У 1660 р. фізик, хімік, теолог Роберт Бойль у своїх експериментах з вакуумним насосом для відкачування повітря з камери показав, що повітря необхідне для підтримки полум'я свічки. Це було описано в першій науковій роботі Р. Бойля «New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air and its Effects», опублікованій у 1660 р.

Роберт Бойль був ідейним і науковим керівником «оксфордської наукової групи», до якої також входили Томас Уїлліс (1621-1675), Вільям Петті (1623-1687), архітектор Крістофер Рен (1632-1723), Джон Локк (1632-1704), Джон Мейоу (1643-1679), Роберт Гук (1635-1703), Річард Ловер (1631-1691) та інші. Ця група ентузіастів проводила цікаві дослідження по диханню і кровообігу, що стали згодом одними з наріжних каменів історичного фундаменту сучасної медицини критичних станів.

7. Так, наприклад, англійський лікар Річард Ловер (1631-1691) (рис. 4), який зіграв важливу роль у розвитку медичної науки, виявив, що темна венозна кров, притікаючи в наповнені повітрям легені, набуває яскраво червоного кольору, на підставі чого Ловер дійшов висновку, що кров абсорбує в легенях «щось із повітря». І він показав, що



Рис. 4. Річард Ловер (1631 – 1691).



Рис. 6. Джон Мейоу (1640 – 1679).



Рис. 5. Роберт Гук (1635 – 1703).

цей процес зміни кольору крові відбувається не в серці, а саме в легенях за допомогою повітря або якогось компонента повітря, який він іноді називає «азотистим духом» (nitrous spirit), який надходить у кров у процесі дихання, і те, що це надходження повітря в кров є дуже важливим для живих організмів [8].

8. Роберт Гук (1635-1703) (рис. 5) був одним з провідних англійських вчених XVII ст. У молодості він працював у Королівському товаристві, де його завданням було проводити експерименти та виконувати демонстраційні досліди. Пізніше він став його секретарем. Гук рано зацікавився проблемою повітря та його властивостями. Він спроектував і побудував повітряний насос, який Бойль використав для дослідження зв'язку між тиском і

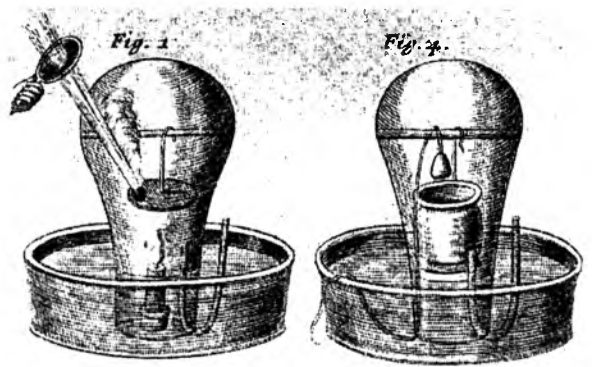


Рис. 7. Дослід Джона Мейоу з вивчення горіння.

об'ємом газів (закон Бойля). У своїй книзі «Мікροграфія» (1665), Гук сформулював теорію горіння і висловив думку, що повітря складається з двох речовин, інертної та активної, остання також присутня у твердій селітрі.

9. Подальший розвиток ці погляди отримали в книзі «Про селітру і повітряний спирт селітри», написаній в 1669 р. іншим активним учасником «оксфордської групи» англійським хіміком Джоном Мейоу (1640-1679) (рис. 6). Мейоу, провівши знамениті досліди з палаючою свічкою під дзвоном (рис. 7), намагався довести, що в повітрі міститься особливий газ (spiritus nitroaëreus), що підтримує горіння і необхідний для дихання. Він назвав його «селітранно-вогненним повітрям».

Поглинаючи кисень повітря оксидом Нітрогену, Мейоу близько підійшов до вирішення питання про кількісний склад повітря. Він же довів присутність кисню в селітрі та азотній кислоті, збільшення ваги заліза під час термообробки, утворення кислоти під час спалювання сірки у вологій атмосфері. Мейоу встановив необхідність кисню в процесах бродіння, дихання і теплоутворення, довів аналогію між процесами горіння і дихання тощо.



Рис. 8. Стивен Гейль (1677 – 1761).



Рис. 10. Ломоносов М.В. (1711 – 1765).



ічними завд р. 262.
увати під час
ія корпусу,
із завданням
необхідним д
вся з цієї, б
су, проблем
окійному ст
близько 720
720 л кисню.
нням у закрит
накопиченн
ювен, за опи
змушений
зітряння.
и численних
на успішно,
дихання за

7-1691) (рис.
eriments Phy
of the Air and
ксперименти
): «...окрім
кідника був
який він вва
плавання. І к

Рис. 9. Прилади Стивена Гейла, що вимірюють тиск повітря та пневматична ванна (яке витрачено «глининої статки»), які знаходять повноту цим

Мейоу провів чудові експерименти з повітря над природою кисню, але не виділили його в чистому стані, мало займався питаннями тривалого обліку продуктів, що утворюються в процесі дроблення процесів, і тому роботи його не могли бути використані до появи та загального визнання вантажу Дреббелера про флогістон [7].

10. На початку XVIII століття (у 1731 р.) англійський хімік Стивен Гейлс (1677-1761) (рис. 8) зробив важливий крок з подолання експериментальних труднощів – він винайшов «пневматичну ванну» (рис. 9) – прилад для уловлювання газів, що виділяються під час розкладання речовин, який представляв собою посудину з водою, занурену догори дном у ванну з водою. Тим самим дослідники отримали найважливіший інструмент для виділення, ідентифікації і вивчення різних легких речовин. Гейлс отримав кисень у вільному стані нагріванням селітри, виміряв отриману кількість газу, але не довів, що він є складовою частиною повітря [9].

11. Російський вчений М.В. Ломоносов (1711-1765) (рис. 10) у Санкт-Петербурзі зазначив, що метали збільшують свою вагу під час горіння. У 1756 році він нагрівав метали в герметично закритих пробірках, що містили повітря. Метали перетворювалися на оксиди. Він зважував пробірки до і після досліду (охолоджуючи їх до кімнатної температури). Маса не змінювалася. Таким чином, маса закритого повітря зменшувалася пропорційно зростанню маси металу. Кисень, який містився у даному повітрі витратився на утворення оксиду металу. Без сумніву, ці експерименти стали причиною його ранньої відмови від теорії флогістону. Це ставить його на передову хімічної революції XVIII ст.

12. У епоху, коли пневматична хімія завойовувала одну позицію за іншою, французький хімік П'єр Байєн (1725-1798) (рис. 11) у 1774 р. опублікував статтю, в якій міркував про причини збільшення маси металів під час спалювання. У цій статті Байєн висловив точку зору, що причиною збільшення ваги металу в даному випадку є приєднання до металу особливого виду «повітря». Він отримав це «повітря» нагріванням різних сортів



Рис. 11. П'єр Байєн (1725 – 1798).



Рис. 12. Джозеф Прістлі (1733 – 1804).

«ртутного вапняку» і назвав його «пружним флюїдом». Він встановив, що «пружний флюїд» важчий за звичайне повітря. Під час дії ж «флюїду» на ртуть остання перетворюється на червоний оксид.

Учений фактично мав справу з киснем. Проте ніяких дослідів з горінням і диханням у цьому «пружному флюїді» Байєн не описав. І все ж він, один з хіміків, які відкрили одночасно з Прістлі і Шеєле кисень. Очевидно, що це відкриття до 1774 р. було настільки підготовлено всім ходом розвитку хімії, що буквально «витало в повітрі» і було майже одночасно зроблено різними хіміками в різних країнах [10].

II. Джозеф Прістлі та відкриття кисню

1. У тому ж році з тією ж сполукою експериментував англієць Джозеф Прістлі (1733-1804) (рис. 12), пастор з Бірмінгема (Англія).

Незадовго до цього (у 1771 р.) він помітив, що рослини виділяють газ, який може очистити повітря. Це був факт величезної цінності не лише для хімії, але і для біології. Дж. Прістлі вперше довів виділення рослинами кисню, тобто відкрив явище фотосинтезу [6, 11]. У публікації «Експерименти і спостереження різних видів повітря» (Бірмінгем, 1790) Прістлі писав:

«Я дуже зрадів, коли випадково натрапив на метод відновлення повітря, яке було зіпсоване в результаті горіння свічки, і виявив, принаймні, одне із відновлень, які природа використовує для цієї мети. Цю функцію виконують рослини. Спостереження дали підстави думати, що рослини відновлюють склад повітря, яке було зіпсоване внаслідок горіння свічки...».

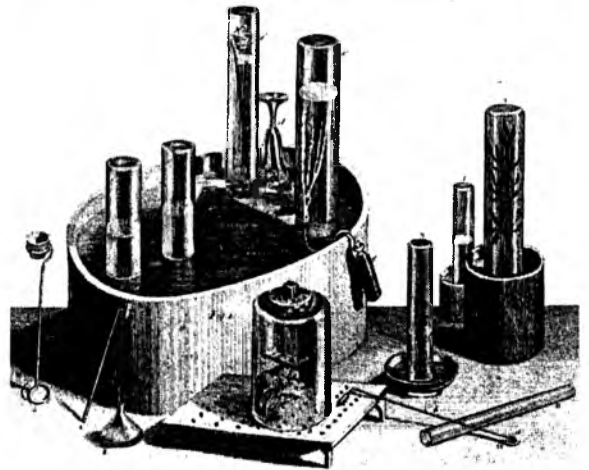


Рис. 13. Обладнання Прістлі для експериментів з газами (у банці на передньому плані, перевернутій догори дном, є миші).

Прістлі також провів дослід над мишами (рис. 13), який підтверджував процес відновлення повітря рослинами. Він розділив об'єм «зіпсованого повітря» на дві частини, в одну з них поставив гілочку м'яти, а в іншу – ні. Через вісім-дев'ять днів у кожну банку була поміщена миша. У банці з м'ятою миша жила прекрасно, а в іншій – померла зразу ж [6].

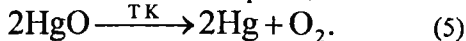
2. У 1773 р. Прістлі був нагороджений золотою медаллю Королівського товариства за дослідження повітря. У цитатах була висловлена думка, що: «...ці експерименти показують нам, що жодна рослина не росте марно, а з користю для людства. Навіть ті, які, здається, не мають спеціального використання, допоможуть зберегти атмосферу досить чистою для життя тварин».

На початку Прістлі не знав які саме речовини в повітрі відновлюються рослинами. Значно пізні-

ше, в 1778 р., він назвав цей газ дефлогістованим повітрям, тобто киснем [6].

3. З 1774 по 1799 р.р. Джозеф Прістлі відкрив та вперше отримав сім газових сполук: N_2O , HCl , NH_3 , SiF_4 , SO_2 , CO_2 та O_2 . Прістлі вдалося виділити та дослідити ці гази у чистому вигляді, оскільки він суттєво покращив попереднє лабораторне обладнання для збирання газів. Замість води у пневматичній ванні, запропонованій раніше англійським вченим Стівеном Гейлсом (1727), Прістлі став використовувати ртуть (раніше він переконався в тому, що вода досить добре розчиняє гази).

Прістлі брав подовжену скляну посудину, наповнював її ртуттю і перекидав у ванну з тією ж рідиною. Потім через горло склянки Прістлі вводив досліджувану речовину. Остання спливала і поміщалася між склом і ртуттю, так як більшість мінералів мають меншу питому вагу, ніж металева ртуть. Далі досліджувана речовина піддавалася нагріванню променями сонця, які концентрувала лупа Прістлі (рис. 14, 15). І ось у неділю, 1 серпня 1774 р., Джозеф Прістлі помістив у запаяну посудину червоний порошок, відомий ще алхіміку Геберу, який отримують нагріванням ртуті на повітрі [меркурій (II) оксид], і направив на нього сонячні промені, сфокусовані великою лінзою (30,5 см у діаметрі). Речовина почала розкладатися з виділенням газу і утворенням блискучої металевої ртуті (через деякий час цей газ отримає назву «кисень» [виявиться третім газом – первнем]), отриманого за схемою хімічної реакції:



Досліджуючи меркурій (II) оксид, який називався тоді «mercurius calcinatus perse», Прістлі виявив, що він особливо багато виділяє газу, в атмосфері якого полум'я свічки відрізняється особливою яскравістю та інтенсивністю, а миша зробилася більш жвавою і рухливою. Під час змішування його з повітрям нічого не спостерігалось, але під час змішування газу Прістлі з селітряним газом виникали бурі пари (що в сучасному трактуванні означає утворення NO_2 з NO). Втім, така ж картина спостерігалася і під час зіткнення селітряного газу із звичайним повітрям, хоча і не так виразно. Дж. Прістлі залишалося лише вимовити фразу: «Новий газ є складовою частиною повітря». Проте він явно був не готовий вимовити її, а назвав новий вид повітря дефлогістованим. Навряд чи щось інше можна було б чекати від прибічника флогістонової теорії [7, 11]. (За уявленнями хіміків XVIII ст. флогістон – це невагома речовина – «вогняна матерія», яка нібито міститься в усіх речовинах, здатних горіти, і яка під час горіння вивірюється, зникає).

4. Свій дослід, зображений на пам'ятнику, спорудженому вченому в місті Лідс, Прістлі описує таким чином: «Діставши лінзу з діаметром у 2 дюйми (30,5 см), я почав досліджувати з її допомогою, яке повітря виділяється з найрізноманітніших речовин, природних і штучно приготованих.



Рис. 14. Дослід Прістлі для одержання кисню з меркурій (II) оксиду під час нагрівання.



Рис. 15. Прістлі використовував сильне збільшувальне скло, яке називали палаючою лампою, щоб нагріти хімічні речовини, сфокусувавши сонячні промені.

Після низки інших дослідів 1 серпня 1774 р. я спробував виділити повітря з ртутної окалини і виявив, що повітря легко може бути вигнане з неї за допомогою лінзи. Яке ж було моє здивування, коли я виявив, що свічка горить у цьому повітрі надзвичайно яскравим полум'ям. Марно намагався я знайти пояснення для цього явища» [7].

5. Прістлі провів цікавий дослід з мишами, поміщаючи їх в атмосферу нового газу. Його дуже вразило те, що в кисні миші почували себе краще, ніж на повітрі. «Хто знає, – писав Дж. Прістлі, – може цей газ стане згодом модним предметом розкоші? Поки що лише я і мої дві миші скористались привілеєм дихати ним і він може бути корисним під час деяких хворіб легень».

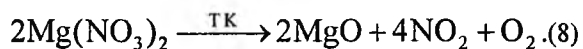
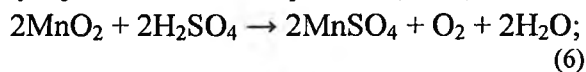
6. Отже, Прістлі не тільки одержав кисень, а й відразу помітив його погану розчинність у воді і велику здатність підтримувати горіння [12].

Прістлі передбачав можливість багатьох практичних застосувань цього дуже активного газу – «він може бути дуже корисним при деяких важких хворобах легенів, коли (як він пояснював у прийнятій ним термінології флогістону) звичайне повітря не може досить швидко видаляти флогістовані зіпсовані випари». У наш час кисень дійсно застосовується під час запалення легенів, звуження дихальних шляхів, коли легені настільки зменшуються в об'ємі, що пацієнт не отримує достатньо кисню з повітря. Пожежники, які борються з задушливим димом, рятувальні загони в шахтах, льотчики і альпіністи, що піднімаються на висоти, де повітря дуже розріджене, беруть з собою балони з чистим киснем.

III. Карл Вільгельм Шеєле та відкриття кисню

1. Одночасно із Прістлі в галузі пневматичної хімії працював і шведський хімік та аптекар Карл Вільгельм Шеєле (1733-1804) (рис. 16). Шеєле був одним з тих учених, яких супроводжувала удача в їх роботі. Його експериментальні дослідження істотно сприяли перетворенню хімії в науку. Він відкрив кисень, хлор, марганець, барій, молібден, вольфрам, органічні кислоти (винну, лимонну, шавлеву, молочну), сірчаний ангідрид, сірководень, неорганічні кислоти – плавикову і гексафлуоросилікатну, багато інших сполук. Він вперше отримав гази амоніак і хлористий водень. Шеєле також показав, що залізо, мідь і ртуть мають різні ступені окисації. Він виділив з жирів речовину, яку згодом назвали «гліцерин» (пропантріол). Шеєле належить заслуга отримання ціанідної (синильної) кислоти з берлінської блакиті. Найбільш значна праця Шеєле «Хімічний трактат про повітря і вогонь», яка містить його експериментальні роботи, була виконана в 1768 – 1773 роках.

2. У період з 1771 по 1773 р.р. Шеєле неодноразово отримував кисень різними способами: термообробкою KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, сурика, Ag_2CO_3 , HgO та суміші H_3AsO_4 з MnO_2 , дією розчину сульфатної кислоти на піролюзит (MnO_2):



Він назвав отриманий газ «вогненним повітрям» і зазначив, що він безбарвний, не має смаку і запаху і підтримує горіння краще, ніж звичайне повітря [1]. Але К. Шеєле не надавав великого значення своїм винаходам і не поспішав їх публікувати [12]. Його книга «Хімічний трактат про повітря та вогонь» була опублікована лише в 1777 р., тому честь відкриття кисню часто приписують Прістлі, хоча історично це не відповідає дійсності.



Рис. 16. Карл Вільгельм Шеєле (1733 – 1804).

3. У «Хімічному трактаті про повітря та вогонь» (рис. 18), написаному у 1775 р., проте через вину видавця опублікованому у 1777 р., К. Шеєле виклав результати своїх дослідів, проведених у 1770-1773 р.р. на експериментальній уставі (рис. 17). З цього трактату видно, що К. Шеєле ще в 1772 р. отримав та описав властивості «вогняного повітря» (кисню) повніше та чіткіше, ніж це зробили П. Байєн та Дж. Прістлі.

«Вогняне повітря», – писав Шеєле, – є те саме, за допомогою якого підтримується циркуляція крові та соків у тварин і рослин ... Я схильний думати, що «вогняне повітря» складається з кислотою тонкої матерії, сполученою з флогістоном, і, ймовірно, що всі кислоти отримали свій початок від «вогняного повітря».

4. Шеєле пояснював отримані ним результати припущенням, що тепло є сполука «вогняного повітря» (кисню) і флогістону. Отже, він так само, як і М.В. Ломоносов, і Г. Кавендіш, ототожнював флогістон з воднем і думав, що під час спалювання водню в повітрі (під час сполучення водню і «вогняного повітря» – кисню) утворюється тепло [11, 13].

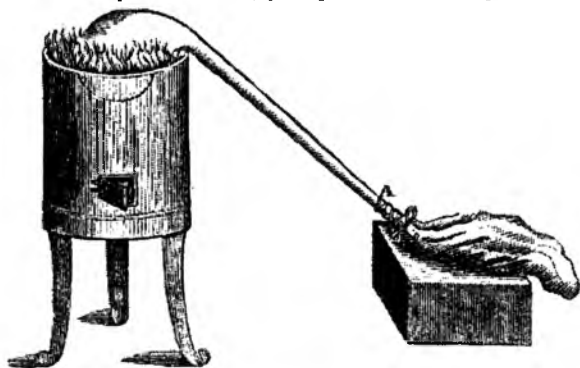
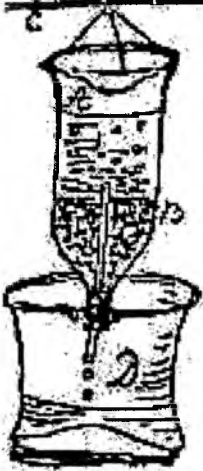


Рис. 17. Експериментальна устава Шеєле: виділення «вогняного повітря».

V. Das Schmelzglas. nach dem geschicktesten? so kein bewährtes
 dieses Experiment zu zeigen



Es sey H. ein Kessel ausgefüllt mit V. setze den
 Dorn falls in ein kleines Becken. und den übrigen
 falls mit V. befülle. Das selbe in ein großes mit
 einer Kugel eines Spiegels (was inwendig ein
 Stück in die große Kugel, da die das ganze
 fast den Weg von der Kugel groß ist) und ab
 selbe in H. setze ein Gefäß so, daß die Kugel über das
 Gefäß sich hervor erhebt. Das H. wird nun
 und mittelst eines Leinwand am Becken
 ausgefüllt, unter diese H. setze ein Gefäß
 D. in welchem das
 V. mit A. vermischt ist.

Wenn man einen hohen Berg aus Sanden oder die
 aufsteigende Luft aus Hydrostatik gesetzet in die
 so wird V. aus dem Wasser zu steigen und die
 müßig. anzuwenden von 2. 3. Wasser, wird das V.
 Kessel die Kugel ein Gefäß setzet, alle den
 in ein Gefäß gesetzet wird V. in selbigen
 Kessel, und zeigt die Kugel mit dem großen
 was man alle diese Zeit in V. gesetzet, so
 V. ein Wasser gefüllt in H. und
 man zeigt in einem A. abwas in selbigen
 das H. den

Рис. 18. Сторінка рукопису Шееле.

У 1775 р. хімік Торберн Бергман (друг Шееле) опублікував статтю про відкриття К. Шееле «вогняного повітря» та про його теорію. Отже, Т. Бергман повідомив про відкриття К. Шееле кисню на три місяці раніше відкриття Прістлі. Хоча зазвичай і говорять, що К. Шееле запізнився з публікацією своєї статті порівняно з Дж. Прістлі приблизно на два роки, але стаття Т. Бергмана відновлює дату відкриття Шееле, зробленого, по крайній мірі, не пізніше відкриття Прістлі [13]. «Залишається тільки жалкувати, що результати роботи К. Шееле були опубліковані із запізненням. З'явилися б вони раніше, то, ймовірно, процес пізнання природи простих газів, процес тяжкий і суперечливий, міг би помітно прискоритись» [11]. Тому правильно, що і Прістлі, і Шееле мають пріоритет у відкритті кисню.

5. Всепоглинаючий інтерес до хімії та велика працездатність Шееле дали свої результати. Але за це довелося заплатити високу ціну. Через 15 років інтенсивного навчання та напруженої наукової праці він повністю втратив здоров'я. І у віці тільки 44 років він помер...

IV. Відкриття кисню та хімічна революція Лавуазьє

1. Карл Шееле відкрив «вогняне повітря», нічого не знаючи про досліди Джозефа Прістлі, і 30 вересня 1774 р. написав про це видатному французькому хіміку Антуану Лорану Лавуазьє (1743-1794) (рис. 19) [11]. У цьому листі він дає



Рис. 19. Антуан Лоран де Лавуазьє (1743 – 1794).

інформацію про те, як нагріванням аргентум (I) карбонату можна отримати кисень. Він рекомендує Лавуазьє використати свою велику лупу для нагрівання цієї речовини. Під час цього процесу, писав Шеєле, утворюються однакові частини кисню та карбон діоксиду. Під час збирання цієї газової суміші над вапняною водою, останній адсорбується, у той час як кисень залишається.

Шеєле писав [6, 14]: «Je vous serai infiniment obligé, si vous me faites savoir le resultat de cet experiment» («Я був би дуже вдячним, якщо б Ви повідомили мені результати цього експерименту»).

Проте немає інформації про те, чи проводив Лавуазьє цей експеримент.

2. У жовтні 1774 р., через два місяці після відкриття «дефлогізованого повітря» (кисню), у Париж разом із лордом Шелберном приїхав Джозеф Прістлі. Під час перебування в Парижі друг Прістлі Магеллан, нащадок кругосвітнього мандрівника, представив його всім найбільш видатним французьким хімікам. У лабораторії Лавуазьє у присутності цілого ряду вчених Прістлі розповів про результати деяких своїх найбільш цікавих дослідів. І Лавуазьє надав йому честь своєю увагою. Під час спільного обіду з ним Прістлі не приховав нічого, що йому вдалося відкрити в останні роки його занять наукою, «не маючи в той час жодного уявлення про те, куди приведуть ці чудові дослідди». Лавуазьє прислухався до кожного слова забавного англієця. Прістлі детально розказав про те, як було зроблено це відкриття і з яких речовин (ртутна та свинцева окалина) нове «повітря» виді-

ляється. Коли Прістлі пішов від нього на прийом до міністра, Лавуазьє відправився у свою лабораторію, розпалив піч і повторив всі досліди Прістлі.

Прістлі повернувся до Англії, не підозрюючи, що ж вийде з його зустрічі з Лавуазьє. Він вже знав, що повітря не представляє собою просту, елементарну речовину.

3. На той час Лавуазьє провів кілька експериментів (рис. 20), які показали, що метали, згоряючи на повітрі, збільшують свою масу. А відповідно до теорії флогістону вона повинна була б зменшитися. Тепер інформація отримана від Прістлі, допоможе спростувати теорію флогістону, якою користувалися хіміки XVII-XVIII ст., адже під час горіння флогістон не виділяється із металу [6]. До зустрічі із Прістлі Лавуазьє не знав, що в горінні і диханні приймає участь тільки частина повітря. Тепер він по-новому поставив розпочаті двома роками раніше дослідження горіння, проводячи скрупульозні кількісні вимірювання: все, що можливо, зважувалось або ж по-іншому вимірювалось.

4. Лавуазьє проводив досліди з ртуті (II) оксидом. Для цього він використовував запаяну реторту. Лавуазьє помістив у реторту ртуть і запаяв її та нагрів. Він спостерігав утворення червоного нальоту [ртуті (II) оксиду], зменшення об'єму повітря на $1/5$ частину. В іншій реторті, за більш високої температури, розклав отримані у попередньому досліді 2,7 г ртуті (II) оксиду, в результаті чого було отримано 2,5 г ртуті і 8 кубічних дюймів газу, про який говорив Прістлі. У першому досліді, в якому частина ртуті була перетворена на оксид, якраз на 8 кубічних дюймів зменшився об'єм повітря, а те, що в ньому залишилось стало «азотом» – безжиттєвим газом, який не підтримує ні дихання, ні горіння. Газ, який виділюється у результаті розкладу оксиду, виявляв протилежні властивості до азоту, і Лавуазьє спочатку назвав його «життєдайним газом». Лавуазьє вивчив та вияснив суть процесу горіння. Був зроблений сильний удар по теорії флогістону і потреба

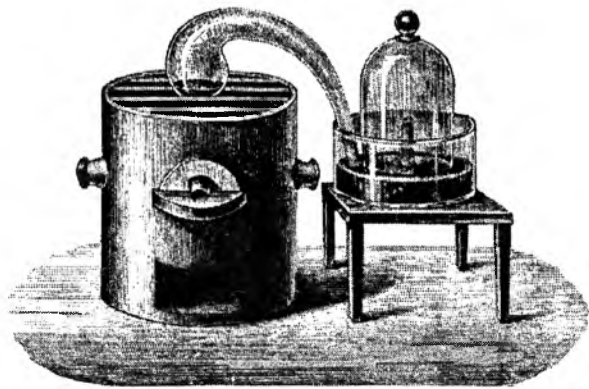


Рис. 20. Відома експериментальна установа Антуана Лавуазьє по виділенню кисню із повітря – нагрівання червоного оксиду ртуті в колбі, виконаній у формі «фламінго» (1780, *Traité Elementaire de Chimie*).

в ній зникла. Метал не сполучається із повітрям, як думав колись Лавуазьє, під час горіння метали сполучаються із киснем. Тобто було з'ясовано роль кисню у процесах горіння. Це була справжня хімічна революція! На зміну теорії флогістону прийшла киснева теорія горіння [6].

5. У квітні 1775 р. А. Лавуазьє зробив у Академії наук доповідь: «Мемуар про природу речовини, що сполучається з металами під час термообробки і збільшує їх масу». Це і було повідомлення про відкриття кисню. «Це повітря, – говорив Лавуазьє, – було відкрите майже в один час Прістлі, Шеєле і мною. Я дав йому спочатку назву «вкрай легко вдихуваного повітря», але потім змінив назвою «життєдайне або цілюще повітря».

Вже тільки це показує, наскільки далі просувався А. Лавуазьє у розумінні природи кисню, ніж його сучасники. «Життєдайне повітря» стає тепер предметом всебічних досліджень.

6. Крім того, у 1779 р. Лавуазьє запропонував назву нового первня – охугене, яке походить від грецьких слів $\acute{o}\xi\acute{\upsilon}\varsigma$ – «кислий» + $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$ – «народжувати», тобто «утворюючий кислоти». Лавуазьє вибрав цю назву тому, що він думав, що всі кислоти містять Оксиген. Тобто, новий елемент був відповідальний за «формування кислот». Проте, у цьому одному випадку Лавуазьє помилився: не всі кислоти містять Оксиген, хоча до складу більшості кислот він входить [15]. Хоча ця назва і невдала, проте лягла в основу латинської назви первня.

7. Завершальним акордом становлення оксигенної теорії стало з'ясування складу води. У 1781 р. Г. Кавендіш спостерігав, що під час спалювання «горючого повітря» воно майже цілком, разом з дефлогістованим повітрям, перетворюється

на чисту воду. Проте свої результати англійський учений опублікував лише у 1784 р. Знаючи про ці досліди Г. Кавендіша і повторивши їх, А. Лавуазьє дійшов висновку, що вода не проста речовина, а складається із «горючого повітря» і «життєдайного повітря». Цей висновок був зроблений у 1783 р., тому А. Лавуазьє і вважають першовідкривачем складу води. Проте, насправді першим був Г. Кавендіш. З'ясування складу води дозволило правильно зрозуміти природу Гідрогену та водню.

8. Рік за роком колеги Лавуазьє, особливо Прістлі, бурчали з приводу того, що той нібито привласнив собі першість в експериментах, які вони теж здійснили. Прістлі одного разу пообідав у будинку подружжя Лавуазьє і розповів їм про своє позбавлене флогістону повітря, а шведський аптекар Шеєле відправив Лавуазьє лист з розповіддю про свої досліди. Але при всьому вони продовжували думати, що кисень – це повітря, позбавлене флогістону.

9. У п'єсі «Кисень», прем'єра якої відбулася в 2001 р., два хіміки, Карл Джерассі і Роальд Хоффман, придумали сюжет, в якому шведський король запросив цих трьох учених до Стокгольму, щоб вирішити питання про те, кого з них вважати першовідкривачем кисню. Шеєле був першим, хто вивільнив газ, а Прістлі першим опублікував роботу, в якій говорилося про його існування, проте тільки Лавуазьє зрозумів те, що їм вдалося відкрити [16].

10. Отже, відкриття кисню як газу-первня, не було справою рук тільки однієї людини. Знадобилось кілька послідовних кроків, щоб від емпіричного спостереження кисню дійти до правильного розуміння його природи як газу хімічного первня.

Література

1. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).
2. J.W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (Longmans, Green, 1922).
3. M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*. 6th ed. (Mack Printing Company, Easton, USA, 1960).
4. J.R. Partington, *A History of Chemistry*. Vol. 3 (MacMillan, London, 1962).
5. Gmelin's *Handbuch der Anorganischen Chemie*. 8th edn. (Verlag Chemie, «Sauerstoff» System, 1943).
6. P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
7. Г.Г. Диогенов, История открытия химических элементов (краткие очерки) (Госуд.учеб.-педагог.изд-во Мин.просвещения РСФСР, Москва, 1960).
8. R.S. Tubbs, M. Loukas, M.M. Shoja, M.R. Ardalan, W.J. Oakes, *International Journal of Cardiology*, 128 (1), 17 (2008).
9. S. Brown, D.C. Simcock, *Medical Physiology Online*, 10, 1 (2011).
10. Н.А. Фигуровский, Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. (Наука, Москва, 1969).
11. Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся (Просвещение, Москва, 1980).
12. А.М. Голуб, Загальна та неорганічна хімія (Вид-во Київського ун-ту, Київ, 1968).
13. Ю.И.Соловьев, История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. (Просвещение, Москва, 1983).
14. S.M. Jurgensen, *Die Entdeckung des Sauerstoffs [The Discovery of Oxygen]* (Ferdinand Enke, Stuttgart, 1909).
15. D.E. Newton, *Chemical elements*. 2nd ed. (Cengage Learning, Gale, 2010).

16. Д. Джонсон, Десять самых красивых экспериментов в истории науки (Колибри, Москва, 2009).
17. Л.П. Чуракова, Латинський словник: латинсько-український, українсько-латинський (ВД «Чумацький шлях», Київ, 2009).
18. Н.М. Яковенко, В.М. Миронова, Латинська мова: Підручник (Знання, Київ, 2005).
19. М.М. Закаложний, Г.Б. Паласюк, Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник (Укрмедкнига, Тернопіль, 2004).
20. Є.І. Світлична, І.О. Толок, Латинська мова: Підручник (Центр учбової літератури, Київ, 2011).
21. Л.Л. Звонська-Денисюк, Давньогрецька мова: Підручник (Томіріс, Київ, 1997).
22. С.Э. Вайсберг, БСЭ: Водород (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
23. М.П. Саврук, Українсько-англійський науково-технічний словник (Наукова думка, Київ, 2008).
24. Іван Ковальський, Англо-німецько-французько-український хемічний словник (Наукове товариство ім. Шевченка, Львів-Торонто, 1999).
25. В. Козирський, В. Шендеровський, Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Рада, Київ, 1996).
26. Оскар Перлін, Самоучитель испанского языка (с упражнениями и ключами) (Методика, Киев, 1998).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Лясковська Марія Романівна – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

UDC 621.891.22; 678.019: 665.3

H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak

Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article investigates the processes of bronze-steel pair wear rate during friction on steel 45 (HB 4,45 HPA; $Ra_0=0,3\pm 0,05$ Mm) during lubrication by chemically modified rapeseed oil with multifunctional additives. The objective of work was to establish the influence of sulphur chemically combined with glycerides of rapeseed oil, and also triphenylphosphine and benzotriazole as multifunctional additives and diphenyl sulphourea as a catalyst of sulphidation on wear-resistant properties of compositions. There were used mathematical methods of experimentation planning for obtaining of dependency models of wear rate intensity on ingredients content of lubrication composition and methodology of analysis of the obtained regularities by two-dimensional cross-cuts. As a result, we have received the adequate mathematical models of the second order from four factors with response function – volumetric intensity of wear. By the method of fixing of two factors on certain levels there were received partial mathematical models that enabled two dimensional cross-cuts analysis of dependency of response function on two aspects.

According to the analysis results there was established that the minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole (0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration - 100 times, and narrowing of the respective area.

Key words: wear, steel, bronze, oil, additives, concentration, rapeseed oil, sulfur.

Стаття постуила до редакції 23.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Introduction

Plant oils have a great potential as independent lubricant materials as disperse environments for composite liquid and viscous lubrications for reduction of metal surfaces' wear rate [1-9]. The research results of properties of plant oils have shown that during heavy-load metal contact the rapeseed oil had the best antifriction and wear-resistant properties for steel lubrication out of 11 plant oils [3, 5]. Besides, base mineral and synthetic oils (excluding polyglycols), majority of their viscosity increasing agents and special purpose additives have low biodegradability level, low coefficient of chemical and biological oxygen uptake, and frequently – toxic [2, 10].

Rapeseed oil significantly excels mineral and synthetic oils in ecological properties [4, 11], but has a chain of essential disadvantages: high chemical activity, and therefore, thermodynamic instability, first of all, at the expense of a big number of unsaturated bonds in the structure of acids' triglycerides; insuffi-

cient for disperse environment viscosity; relatively low anti-tearing and wear-resistant properties and protection of metal surfaces from welding at the points of contact during friction and wearing out [12].

Effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils' resistance to oxidation [2, 4].

There are methods that may improve these properties of rapeseed oil:

- creation of technological compositions based on polyoxypropylene glycols and rapeseed oil [13];
- triboactivation of chemical processes on metal contact, for example, by introduction of tribopolymeric additive based on cyclic imine [15] in presence of rapeseed oil [14];
- regulation of polarity and functional properties of rapeseed oil and modification of thereof during its treatment by electromagnetic field [16];
- oxyethylation of rapeseed oil or its chemical

modifications [17-19];

- chemical modifications of rapeseed oil, namely: reduction of nonsaturation via dimerization and polymerization that lead to obtaining of dibasic [4]; reaction of re-esterification [20] by monohydric alcohols (alcohol exchange) and substitution of acyl groups of ester (acidolysis); possible exchange reactions between glycerides [20]; increase of stability of non-saturated molecules of plant oil can be achieved by geometric isomerisation of dibonds and oxidation of its unstable components with further cleaning using activated charcoal and argosites [4]; specific direction is multi-stage chemical processing of rapeseed oil with formation of esters, mono- and dicarboxylic acids, and so on; effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils resistance to oxidation [2, 4];

- optimization of multicomponent compositions based on rapeseed oil or its chemical modifications [21-23].

Technology of sulphidation of rapeseed oil is reviewed in [12, 21, 24, 25], properties of the received products – in [26-30], influence of sulphur concentration on products' properties – in [12, 21, 24, 25, 31, 32], and structure of compositions – in [33-36].

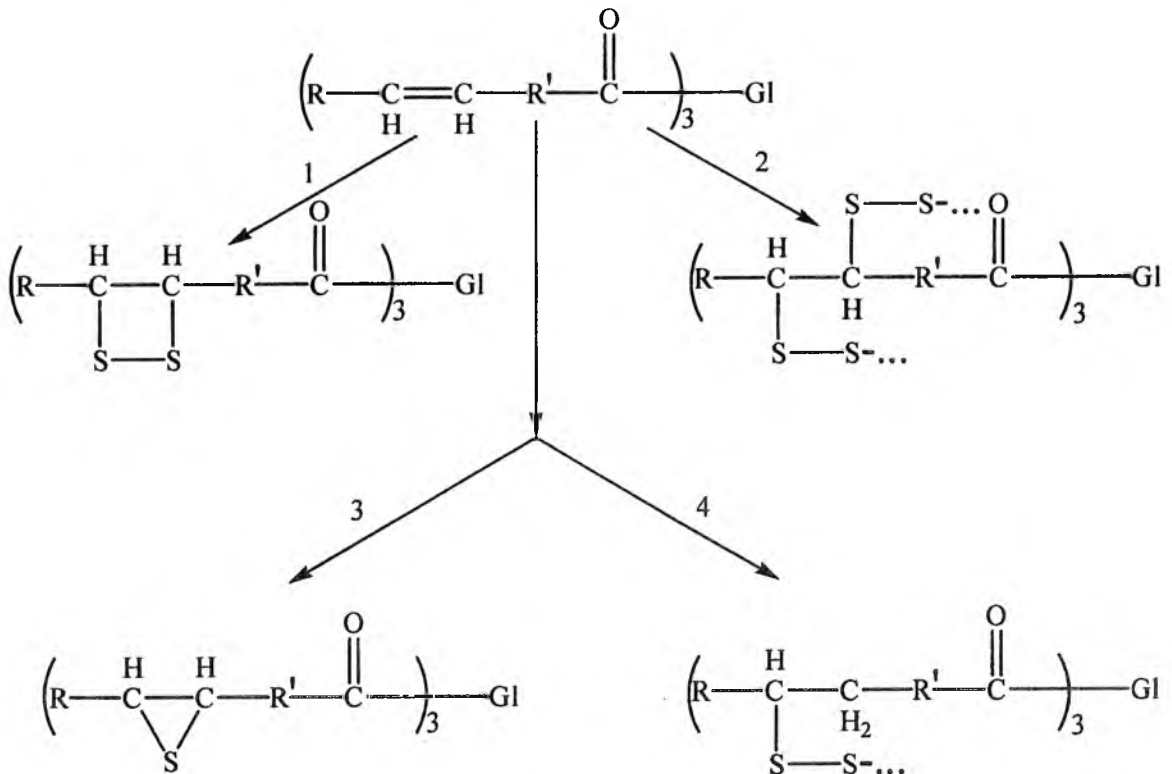
The aim of research was to find dependency of steel surface wear rate, and also intensities of tin plated phosphor bronze surface wear rate during friction on steel 45 on reciprocal influence of the components of chemically modified rapeseed oil.

I. Experimental part

1. Technology of sulphidation of rapeseed oil.

There was proposed a simple and economically expedient method of chemical modification of rapeseed oil [12], based on the process of its sulphidation at heating till 205-220°C during 1,5-3 hours. Such method enables solution of series of technological tasks: first, to eliminate some essential disadvantages of rapeseed oil (quite high chemical activity and insufficient viscosity); second, to introduce into oil structure active in the zone of fraction sulfide-S-, disulfide-S-S- and polysulfide groups, and thus to supply oil with properties of sulphated additive. Kinetics and duration of this process shall depend on sulphur content added to rapeseed oil. Sulphidation of structure of rapeseed oil will enable use of modified oil as a disperse phase of new oils as additive to basic oils (petroleum and synthetic).

In the process of sulphidation occurs modification of carbon acid residues of rapeseed oil glycerides that can be achieved in different ways: a) conversion of unsaturated residues into saturated through the reactions of addition; b) cross-linking of certain part of acid residues, intra- and intermolecular, increasing molecular weight of rapeseed oil triglycerides, and therefore, its viscosity; c) introduction of sulphur atoms into the structure of acid residues. Thus, the essence of chemical modification of oil triglycerides can be approximately presented by such schemes of intra- and intermolecular reactions:



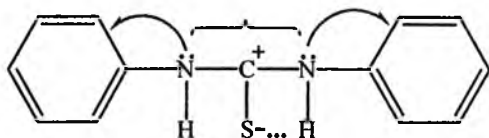
where Gl – glycerine residues of oil triglycerides.

Depending on mass percentage of sulphur introduced during oil sulphidation, it is possible to predict formation of products that vary in viscosity. Thus, introduction of more than 12% of sulphur causes formation of very viscous, and further, quasi-solid products (25%) at the expense of cross-linking of acid residues both by plane and dimensional sulphide and polysulphide groups.

However, it turned out [12] that sulphurized oil also has certain disadvantages, such as insufficient wear-resistant and welding-resistant properties during application in heavy-duty pairs like steel-steel, steel-bronze. With purpose of increasing of antifriction properties of lubrication compositions based on sulphurized rapeseed oil or its mixtures with mineral oils, there was proposed in [33] introduction into their structure of a number of universal additives whose concentration (%) can vary depending on destination of composition: sulphur 1-25%, diphenyl sulphourea 0,1-3,2%, triphenylphosphine 0,1-1,7%, benzotriazole 0,1-1,7%.

Let us consider arguments concerning the choice of reagents:

1. DSU (diphenyl sulphourea) (0,1-3,2%) performs multifunctional role:

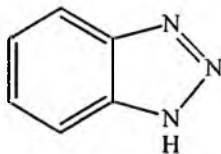


a) catalyst of rapeseed oil sulphidation (without such catalyst the process develops at 210-220°C with significant oxidation destruction); after adding DSU the selectivity of reaction will increase and temperature decrease to 185-190°C (the process developed at 195-200°C), and therefore, thermo oxidation destruction of oil glycerides will decrease;

б) at the expense of high polarization of molecules, DSU is anti oxidizer as during the course of sulphidation reaction as during the course of reaction of oil exploitation, and also at the expense of the reaction of detachment of phenol radicals ($C_6H_5^*$) during heating, that break the development of oxidizing chains;

в) DSU – inhibitor of corrosion at the expense of influence of positive center of molecule on the increase of potential value of micro anode areas via absorption of DSU molecules on the surface of metal or alloy in the zone of fraction with such oil.

2. TPP (triphenylphosphine) $[P(C_6H_5)_3]$ and BTA (benzotriazole):



are universal anti-wear and anti-tearing additives that are effectively absorbed by fraction surfaces due to high polarity of their molecules (chemisorption, Van der Waals' forces) and form near surface chemo-

sorption film with oriented structure where specific chemical compounds are formed and decompose (phosphides, sulphides, nitrides of metals, complex combinations of metals and so on), improving tribotechnical characteristics: friction, wear rate, tear index, critical loads, welding. Thus, combination of three quite active elements in the structure of additives (phosphorus, nitrogen, sulphur) at their optimal rate within the oil composition will create maximally possible anti-tear, anti-wear and anti-welding effects during fraction and wear.

2. Technology of preparation of composition:

• **At low concentration of sulphur (1-8%):** DSU is added to rapeseed oil at 60-70°C as catalyst, then finely divided sulphur is introduced and the mixture is heated while stirring (30-35 rpm of mixer) to 195-200°C. Appearance of foam at 165-170°C proves the beginning of intensive sulphidation, after which the heating is reduced to temperature growth of 10-15°C per 20 minutes; after 0,5 hour of slow cooling the heating cycle is repeated to 195-200°C and maturing at this temperature of 200±5°C during 10 minutes. The mass is cooled to 100°C and nitrogen is flushed through it during 10 minutes, then dissolved at 100°C alternately during stirring of triphenylphosphine (TPP) and benzotriazole (BTA); mixture is heated at 100°C during more 10-15 minutes;

• **At high concentration of sulphur (8-25%):** sulphidation is done practically according to the mentioned methodology, but following three stages of heating to 195-200°C, moreover DSU is dissolved at the first stage, then 1/3 of sulphur in rapeseed oil, and the rest of sulphur (2/3) is added equally in two stages.

3. Tribotechnical testing. Research of anti-friction properties of oils during lubrication of friction pair steel-steel was done on four balls friction machine: steel balls ИИХ-15 (HRC 60-65) diameter 12,7 mm [37, 38]. Index of properties – mean diameter of wear spot per time $\tau=4$ hours at normal load per 3 balls $N=300$ H (per one ball $N_i=123$ H), quantity of rotations of upper ball - 1440 per minute (rotation frequency $f=24$ c⁻¹), number of repeated tests – 3.

Research of functional properties of oils for pair tin plated phosphor bronze 6,5 – 0,15 – steel 45 was performed using three pin tribometer KhTI-72. Three pin friction machine [38] had three cylinder pins of 10±0,1 mm in diameter and 15±0,05 mm in depth with rounded end of $r_c=6,35$ mm in radius, obtained with help of shaping cutter on lathe, with butt-ends sliding on steel 45 (HB 4,45HPa; $R_{a0}=0,3\pm 0,05$ Mm), speed $v=0,5$ m/s, friction sections – 0...10 km – first phase and 10...25 km – second phase. Breaking in was done without lubrication till obtaining of wear scar of the samples of (2±0,1) in diameter provided normal load for one sample of 50N. After breaking in metal surface was cleaned again till $R_{a0}=0,2\pm 0,02$ Mm.

Onto the metal surface was applied about 1 mm layer of oil. Conditions during the experiment perfo-

mance: first stage – normal load for one butt-end was 200 N; second stage – normal load for one butt-end 350 N, temperature measured in 1 mm from the surface of the counterbody was 50±2°C.

According to the pressure scheme sphere-plane for steel, constant specific loads varied from the initial pressure $p_0=64 \text{ MPa} \ll \text{HB}$ (for tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 HB 863 MPa) to pressure p_k .

4. Experiment planning. We used the central composition rotatable plan of the second order for four factors [22-24]: mass percentage of sulphur (S) (X_1), diphenyl sulphourea (X_2), triphenylphosphine (X_3), benzotriazole (X_4). Factors and variance levels are provided in Table 1.

As response functions Y_1 were chosen specific wear rate ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (for pair bronze (tin plated phosphor bronze) 6,5-0,15 – steel 45). Experimental model – polynomial of the second order. Hypothesis of significance of model coefficients was verified using Student's test [41], (insignificant coefficients as compared with experiment deviation were discarded with $\alpha=0,05$), model adequacy at the level of dispersion of reproduction with $\alpha=0,05$ was checked using Fisher test [40, 42].

II. Results and discussion

After realization of experiment plan and statistical analysis there was obtained an adequate equation in code values of factors as follows:

$$Y_2 \cdot 10^6 = 0,13 + 0,0448X_1 + 0,0259X_2 + 0,0207X_3 + 0,0296X_4 + 0,0274X_2X_3 + 0,03275X_2X_4 + 0,013X_2^2 + 0,0105X_4^2. \quad (1)$$

Analysis of the received equations using invariants of determination of the center of the figure and surface appearance [40] has shown that for diameter of wear spot and specific wear intensity of pair tin plated 6,5-0,15 – steel 45 the dependencies of response function of three factors at fixed value of the fourth factor have the form of two-sheet hyperboloid.

When choosing optimal parameters we construct two-dimensional cross-sections of response function (1) for fixed values of two factors that enables to get an idea regarding regularity of change of optimization criterion at varying factors. For this, we have fixed each factor on a certain level (-2; 0; +2), and defined coordinates of a new center S, angular displacement of new axes of coordinates α and transposed the obtained regression equation (2) into canonical as follows:

$$Y - Y_S = B_{jj}X_j^2 + B_{ii}X_i^2. \quad (2)$$

The received results are provided in Table 2.

Figure 1 represents two-dimensional cross-sections of dependency of response functions of specific wear rate for pair tin plated phosphor bronze 4-0,25 – steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed content values of sulphur and triphenylphosphine.

Analysis of these cross-sections at minimal value of sulphur content ($C(S)=1\%$) shows that minimal values of wear rate are observed at minimal concentration of benzotriazole (0,1-0,2%) and high concentration of diphenyl sulphourea in the composition, however the area of low values of response function is very broad and depends on interaction of two factors: concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole, moreover the lines of even values of response

Factors and variance levels

Quantity factors	Components' content, mass percentage			
	S (X_1)	DPhSU (X_2)	TPhP (X_3)	BTA(X_4)
Base level (0)	6	1,7	0,9	0,9
Variance interval	2,5	0,75	0,4	0,4
Upper level (+1)	8,5	2,45	1,3	1,3
Lower level (-1)	3,5	0,95	0,5	0,5
Upper «star point» (+2)	11	3,2	1,7	1,7
Lower «star point» (-2)	1	0,2	0,1	0,1

Table 1

Canonical equations of response function at fixed values of factors

Coordinates of center and angular displacement	Canonical equation
at $X_1=-2$; $i X_3=0$: S (-0,8; -0,1); $\alpha=42,8^\circ$	$Y-0,0277 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2$
at $X_1=0$; $i X_3=0$: S (-0,8; -0,1); $\alpha=42,8^\circ$	$Y-0,1173 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2$
at $X_1=+2$; $i X_3=0$: S (-0,8; -0,1); $\alpha=42,8^\circ$	$Y-0,2069 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2$
at $X_1=0$; $i X_3=-2$: S (-3,0; 3,3); $\alpha=42,8^\circ$	$Y-0,1801 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2$
at $X_1=0$; $i X_3=+2$: S (1,4; -3,6); $\alpha=42,8^\circ$	$Y-0,1743 = 0,0282X_2^2 - 0,0047X_4^2$

Table 2

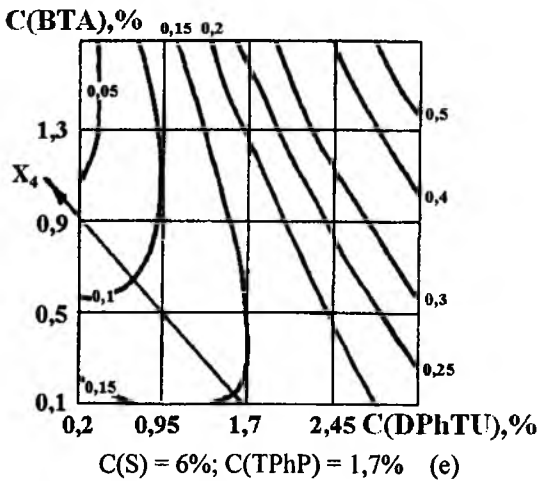
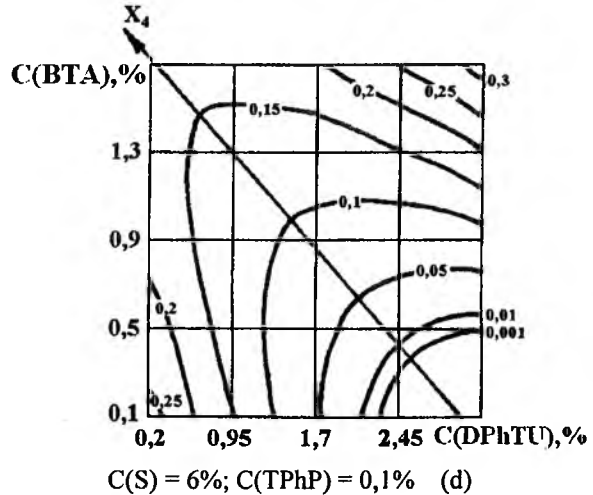
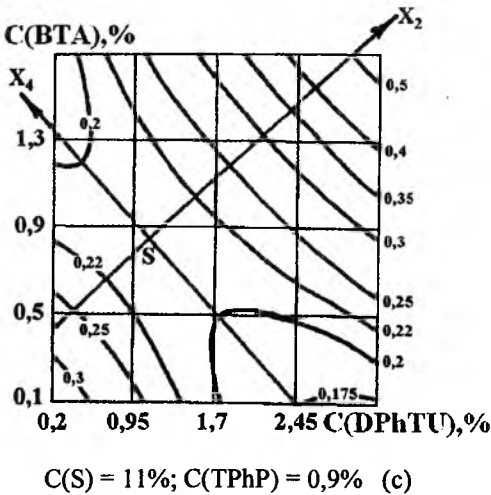
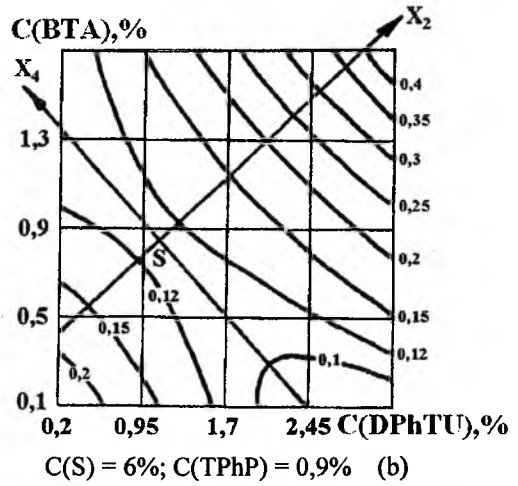
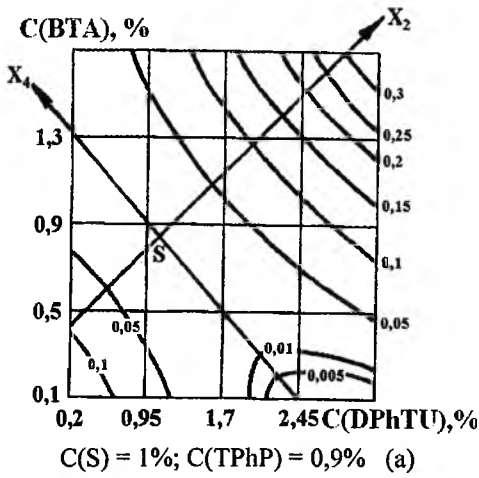


Fig. 1. Two-dimension cross-sections of dependency of response function of specific wear rate ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) of tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 during friction on steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed values of sulphur and triphenylphosphine content. The curves of even values of response function provide specific wear rate values for bronze sample [$\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$].

functions' minimal values correspond to compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of benzotriazole or vice versa. Concomitant increase of X_2 and X_3 leads to increase of response function. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times (Fig. 1 b-c), while coordinates of the new center remain unchanged. The nature of dependency does not change as well, but the area of minimal values narrows and corresponds to the compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and minimal concentration of benzotriazole.

At minimal value of triphenylphosphine content (Fig. 1d) minimal values of response functions are observed in compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole content of 0,1-0,5%. Reduction of diphenyl sulphourea concentration and increase of benzotriazole content leads to increase of target function. At low concentration of diphenyl sulphourea in the composition (0,5-1,3%) wear rate does not depend on benzotriazole content, and at high concentration of benzotriazole in the composition it does not depend on diphenyl sulphourea content.

Increase of triphenylphosphine at fixed sulphur content leads to alteration of coordinates of a new center and increase of wear rate. At triphenylphosphine concentration = 1,7% (Fig. 1e) the minimal values of response function are observed in the compositions with minimal diphenyl sulphourea and high benzotriazole content. At diphenyl sulphourea concentration = 1-2%, and triphenylphosphine concentration = 1,7% wear rate almost does not depend on benzotriazole content.

Maximal values of response function are observed in the compositions with maximal content of diphenyl sulphourea and benzotriazole (in the range of factor space). For low content diphenyl sulphourea and benzotriazole compositions the target function almost does not depend on triphenylphosphine content.

Conclusions

1. Minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole

(0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration – 100 times, and narrowing of the respective area.

2. At concentration of sulphur = 1 % and benzotriazole = 0,9 % in the range of factor space, wear rate of the materials is $(0,01 - 0,08) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ and depends on triphenylphosphine and diphenyl sulphourea, moreover the lines of even values of response function correspond to lubrication compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of triphenylphosphine or vice versa. At concentration of diphenyl sulphourea = 1,3-2% wear rate does not depend on triphenylphosphine content.

3. In diphenyl sulphourea low content compositions the influence of benzotriazole content on wear rate of the materials was not found as well as there was not found the influence of triphenylphosphine content on wear rate of the materials in high content benzotriazole lubrication compositions.

References

1. И.Е. Виноградова, Противоизносные присадки к маслам (Химия, Москва, 1972).
2. И.Г. Фукс, Добавки к пластичным смазкам (Химия, Москва, 1982).
3. А.Т. Крачун, В.Е. Морарь, С.В. Крачун, Трение и износ, 11 (5), 929 (1990).
4. А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Багдасаров, Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров (ЦНИИТЭИМС, Москва, 1992).
5. Г. Сіренко, О. Сав'як, Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. "Хімія", III, 117 (2002).
6. О.Л. Сав'як, IV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2003), с. 106.
7. О.Л. Сав'як, V регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2003, с. 41.
8. О. Сав'як, Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія», Вип. IV, 63 (2004).
9. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Полімерний журнал, 28 (1), 69 (2006).
10. В.В. Сеницын, Подбор и применение пластичных смазок (Химия, Москва, 1969).
11. И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, А.А. Джамалов, Химия и технология топлив и масел, 6, 36 (1992).
12. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Наук. зб.: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 25 (1998).
13. Т.В. Дмитрієва, Л.О. Сироватка, В.І. Бортницький, Композиційні полімерні матеріали, 25 (1), 66 (2003).
14. В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко, Наук.-практ. конф. "Наукомісткі технології подвійного призначення", 1994, с. 76.
15. Т.В. Дмитрієва, Л.А. Сыроватка, Р.Л. Гайдук, Полімерний журнал, 26 (2), 139 (2004).
16. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Зб. "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах", 1 (9), 100 (2002).
17. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, V Міжнародна науково-технічна конференція «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)», 2003, с. 64.
18. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Десята українська конференція з високомолекулярних сполук, 2004, с.162.
19. О.Л. Сав'як, V Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук, 2003, с. 39.
20. Б.Н. Тютюнников, Химия жиров (Пищепром, Москва, 1974).
21. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, Наук. зб. «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського», 8, 40 (1998).
22. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, 39-ий Міжнарод. семінар по моделюванню та оптимізації композитів "Раціональний експеримент у матеріалознавстві", 2000, с. 54.
23. В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Міжнарод. наук.-техн. конференц. "Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин", 2001, с. 49.

24. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В. Ковтун, Праці Міжнародного симпозиуму “Трибофатика”, 2, 733 (2002).
25. Г.О. Сіренко, Л.М. Кириченко, Укр. конф. “Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії та аспекти викладання органічної хімії у вищій школі”, 2002, с. 15.
26. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля «Проблеми сучасного машинобудування», 143 (1996).
27. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Вісник ТУП, 3 (1), 95 (2001).
28. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун, Проблеми трибології, 1, 34 (2002).
29. О.Л. Сав'як, Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2005), с. 198.
30. Б.Л. Литвин, Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, Р.М. Вишневський, Вопросы химии и химической технологии, 4, 144 (2005).
31. Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як, О.В. Шийчук, Проблеми трибології, 2, 139 (2005).
32. Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук, Трение и износ, 27 (6), 659 (2006).
33. Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, Масильна композиція: Пат. 18077А (Україна), МКІ С10М1/28; С10М1/18. - №95031240. – Заявл. 20.03.95. – Опубл. 17.06.97. – Бюл. “Промислова власність”. – №5. – 1997.
34. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №71073 (Україна), МКІ С10М 129/56, С 10М133/08, С10М 135/00. – №2003076712. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл.№11.
35. Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Спосіб одержання базової оливи для масильних композицій: Пат. №65753 (Україна), МКІ С10М 177/00, С 10М111/06, С07С67/00, С07С319/24. – №2003043787. – Опубл. 15.08.2005. – Бюл.№8.
36. Концентрат-паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів: Пат. №37362А. – П.р. від 5.03.1999 р.
37. Г.А. Сіренко, А.С. Смирнов, Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки», 215, 38 (1969).
38. Р.В. Гриневиц, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов, Применение полимерных материалов (Карта Молдовенякэ, Кишинев, 1975).
39. В.В. Налимов, Н.А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов (Наука, Москва, 1965).
40. В.Б. Тихомиров, Планирование и анализ эксперимента (Легкая индустрия, Москва, 1974).
41. Д. Химмельблау, Анализ процессов статистическими методами (Мир, Москва, 1973).
42. Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков, Методы планирования и обработки физического эксперимента (Атомиздат, Москва, 1978).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Мідак Лілія Ярославівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

УДК 371.32+614.253.4+376.68

І.Д. Сиротинська

Лекція як спосіб мотивації до вивчення дисципліни «Медична хімія» студентів-стоматологів

*Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті розглянуто актуальні проблеми щодо мотивації студентів-першокурсників у вивченні дисципліни «Медична хімія». Визначено переваги впровадження кредитно-модульної системи освіти. Запропоновано шляхи та методи удосконалення подання лекційного матеріалу для покращення розуміння термінів та понять і успішного засвоєння дисципліни. Відмічено, що проведення лекційних занять у формі лекції-бесіди є найбільш ефективним для засвоєння навчального матеріалу. Обґрунтовано доцільність використання мультимедійних технологій для проведення лекцій. Підтверджено, що вдало підібрані відео матеріали презентації викликають підвищений інтерес та сприяють підвищенню мотивації до предмету вивчення.

Ключові слова: навчальний процес, кредитно-модульна система, медична хімія, лекція, мультимедійні технології, лекція-бесіда.

I.D. Syrotynska

Lecture as a Method Motivation to Learn Subject «Medical Chemistry» Dental Students

*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article deals with current issues concerning the motivation of freshmen students in learning course "Medical Chemistry". There are defined benefits of the introduction of credit-modular system of education. The author offers a ways and methods of improving the presentation of lectures for better understanding of terms, and concepts and successful assimilation of discipline. It is noted that the lectures in the form of lectures and discussions simultaneously are most effective for learning. Been substantiated expediency of using multimedia technologies for lectures proved that well matched video presentation materials causing increased interest and motivation for to the study of the subject.

Key words: learning process, credit-module system, medical chemistry, lecture, multimedia technology, lecture-discussion.

Стаття поступила до редакції 20.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Постановка проблем і аналіз останніх досліджень. Сьогодні диктує нові вимоги до організації системи вищої освіти. Адже, одним з першочергових завдань кожної розвинутої держави – це підготовка фахівців високого рівня. Особлива увага завжди приділяється підготовці кваліфікованих медичних кадрів. Шалений розвиток нових техно-

логій у методах лікування вимагає високого рівня знань та постійного самовдосконалення. Зокрема, приєднання України до Болонського процесу сприяло підвищенню мобільності студентів та випускників вузів у Європейські країни, важливим став і рейтинг успішності.

Помітними є зміни у підвищенні якості освіти випускників медичних закладів: створено нові підходи до організації навчального процесу [1, 2],

що спрямовані на забезпечення гарантованої якості підготовки лікарів широкого профілю, які здатні ефективно та своєчасно вирішувати професійні завдання [1-5]. Поряд з тим, реформування є комплексною проблемою, яка вимагає підтримання високої конкурентоздатності на ринку праці [5]. З цією метою використовуються певні прийоми і способи активізації класичних занять, в тому числі і лекцій [6].

Мета дослідження. Метою статті стало висвітлення проблем щодо підвищення мотивації сучасних студентів до вивчення предметів природничого профілю, зокрема хімії. Представлено досвід організації та проведення лекцій з дисципліни «Медична хімія» для студентів стоматологічного факультету та запропоновано удосконалення методів та засобів проведення лекційних занять. Також цікавим було порівняння інтересу студентів у вивченні дисципліни «Медична хімія» на стоматологічному факультеті за традиційною системою та за кредитно-модульною системою освіти.

I. Матеріал і методи дослідження

Об'єктом дослідження є пошук шляхів удосконалення методики та привнесення нових форм і засобів проведення лекцій для підвищення інтересу студентів до навчання.

Предметом дослідження є порівняння результатів успішності студентів за результатами засвоєння навчального матеріалу з дисципліни «Медична хімія» та досвіду у викладанні дисципліни згідно традиційної системи оцінювання та впровадженій з 2009 року на стоматологічному факультеті кредитно-модульної системи освіти.

II. Результати та обговорення

1. Дисципліна «Медична хімія» вивчається студентами стоматологічного факультету тільки один семестр першого курсу, а саме 1-й семестр. Згідно типової навчальної програми вивчення дисципліни вона включає 34 год. практичних занять, 10 год. лекцій, 24 год. самостійної роботи та закінчується підсумковим контролем. Згідно традиційної системи оцінювання це був диференційований залік. Починаючи з 2009 року на стоматологічному факультеті було впроваджено кредитно-модульну систему оцінювання – іспит змінився на підсумковий модульний контроль.

2. Реформування дало помітні позитивні зміни у відношенні студентів до навчання. Адже тепер важливою є готовність молодої людини не тільки до підсумкового контролю, але і систематичність підготовки до практичних занять. Для того щоб отримати можливість складання модульного контролю студент має набрати необхідну кількість балів. На кафедрі визначеною мінімальною сумою балів з «Медичної хімії» є 51 бал з можливих 120 балів поточного контролю. Звісно,

студентська молодь не одразу усвідомлює усю важливість підготовки до занять. Чи виною цьому є погана підготовка студента зі школи, чи несерйозне ставлення до навчання, чи ряд особистих проблем, пов'язаних з великим навантаженням – сказати важко. Але є певна категорія студентів, що не в змозі достатньо добре готуватися до заняття і набрати відповідну кількість балів. Такі «двійчники» змушені перескладати відповідні негативні оцінки на відпрацюваннях та консультаціях, організованих на кафедрі. За традиційної системи оцінювання поточний контроль був важливим тільки для кращих студентів, оскільки давав можливість одержати оцінку «автоматом». Рейтинг за сучасної системи освіти теж є важливим, але основне – це стимулювання студентів з низьким рівнем знань до вивчення предмету. Напевно це одна з найбільших переваг кредитно-модульної системи освіти.

3. Дослідження результатів підсумкового контролю студентів стоматологічного факультету протягом останніх 5 років дало можливість порівняти рівень успішності за традиційної та кредитно-модульної системи оцінювання. Дані рівня успішності представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння успішності з дисципліни «Медична хімія» студентів спеціальності «Стоматологія» за традиційною системою та кредитно-модульною системою освіти

Навчальний рік	2008-2009	2009-2010	2010-2011	2011-2012	2012-2013
Кількість студентів	162	160	155	150	168
Середній бал за підсумковий модульний контроль	-	-	110	126,5	148
Середній бал за дисципліну традиційна оцінка* та згідно з оцінкою ECTS	3,23*	3,18*	3,22	3,45	3,91

4. Існує певна специфіка у викладанні дисципліни «Медична хімія». Адже поряд з розглядом основних законів хімії, вивчених у школі, з'являється великий і подекуди важкий для розуміння масив теоретичної інформації, специфічні розрахункові задачі. Звичайно не кожний з колишніх школярів готовий до такої великої за обсягом самостійної роботи. Тому інтерес до дисципліни та мотивація до її вивчення значно знижується вже після першого місяця навчання. І, на жаль,

важливість дисципліни є недооціненою і вважається самими ж майбутніми стоматологами мало-потрібною. Це одна з найбільших проблем, з якою стикаються викладачі кафедри. Адже примусити студента вчитися можливо, але вмотивувати його до подальшого самостійного навчання вкрай важко. На кафедрі проводиться постійне консультування, до розпорядження студентів є розроблені методичні рекомендації та приклади тестових завдань для самостійної роботи. На жаль, тільки невелика частина першокурсників має бажання скористатися такою допомогою.

5. Мабуть тому, на першому плані як один із чинників для інтенсифікації навчальної діяльності студентів є лекція. Адже саме лектор є тим важливим помічником і консультантом, що дає можливість студенту зрозуміти всю необхідну інформацію, що дасть можливість якісно виконувати завдання на практичних заняттях та успішно підготуватися до підсумкового модульного контролю з дисципліни. Згідно типової навчальної програми на стоматологічному факультеті є 5 лекцій з «Медичної хімії». Звичайно цих годин є недостатньо для подання навчального матеріалу в повному обсязі, але звернути увагу студентів на основне і зорієнтувати їх на самостійну роботу у цьому напрямку є можливим.

6. Лекцію прийнято вважати основною формою проведення навчальних занять, призначених для засвоєння теоретичного матеріалу [7]. Це одна з найбільш традиційних форм навчального процесу, як основа для передачі знань від викладача до студента. На жаль, сьогоднішній день знівелював важливість лекції, їх кількість різко зменшилась у навчальних планах. Змінилося і ставлення до лекцій і у студентів. Ще десяток років назад студентство відвідувало лекції з метою почерпнути важливу і цінну для них інформацію по дисципліні, щоб зрозуміти навчальний матеріал, який пояснювали провідні професори та лікарі університету. Лекція вважалася цікавою та інформативною в основному через емоційність викладу, повагу до лектора, бажання наблизитися до такого ж високого рівня знань. Сучасний студент уже не має настільки трепетного ставлення до лекції та її поваги до лекторів, зокрема, його важко чимось здивувати. Але все ж, лекційний матеріал має бути поданий так, щоб кожний із присутніх побачив для себе щось цікаве та неординарне, щоб почута інформація стала мотивуючою для вивчення дисципліни. І саме у цьому випадку необхідним є застосування мультимедійних технологій, що дозволяє представити навчальний матеріал максимально інформативно та видовишно [8]. Крім того, лектор повинен володіти певними психологічними прийомами та ораторським мистецтвом. Адже увагу студентів треба постійно активізувати голосом чи інтонацією, наголошувати на основні найважливіші положення лекції, слідувати за тим, чи всі студенти встигають конспектувати. Звичайно, кож-

на лекція вимагає від викладача ретельної підготовки, вона повинна відповідати таким вимогам як науковість, доступність, єдність форми і змісту, емоційність викладу [6, 7]. І саме використання мультимедійної презентації дозволяє лектору паралельно пояснювати матеріал та слідувати за аудиторією, коригувати темп зміни слайдів залежно від потреби. Головні думки можна повторювати і не один раз, варіюючи при цьому реченнями.

7. Ще одна трудність, що постає перед студентами-першокурсниками – це повільна швидкість записування лекційного матеріалу. Натомість присутність у лекційному матеріалі схем та ілюстрацій значно інтенсифікує процес засвоєння дисципліни. Проте, навіть під час вибірки найважливіших понять та термінів, матеріал є важким для розуміння. Тому, студенти мають виконувати великий обсяг самостійної роботи, що вимагає витрати великої частини вільного часу – це значно знижує бажання студента до вивчення дисципліни.

Також добрим способом підвищення мотивації до навчання є демонстрація відео-матеріалів з цікавою проблематикою, наприклад, дія лікарського препарату в організмі людини, або приміром опис симптомів перебігу вибраної хвороби ротової порожнини та методи її виявлення. Проте запропоноване відео може бути показаним не до кінця або без використання звуку. Такий метод стимулює цікавість до проблеми: щоб знайти відповіді на запитання студенту потрібно самостійно відшукати подібні відеоматеріали у Інтернеті за поданими посиланнями. Наприклад, під час вивчення теми «Буферні системи організму», лектором демонструється відеофільм про механізм дії буферних систем у кровеносній системі. Пропонується кільком кращим студентам записати послідовно всі озвучені рівняння реакції на дошці. Інші студенти мають можливість допомагати та виправляти помилки. Як підсумок, лектор ще раз пояснює механізм дії буферної системи поетапно і студенти разом записують усі можливі рівняння реакцій. Таким чином використовують різні види пам'яті та з'являється інтерес до вивчення дисципліни. Це дає можливість додатково акцентувати увагу на процесах, які відбуваються в живих організмах і мають важливе значення для медицини.

8. Для діагностики розуміння певних термінів чи понять лектор може проводити діалог зі студентами. Таким чином, використовуються елементи так званої лекції-бесіди («діалог з аудиторією») [7]. Це найбільш поширена та порівняно проста форма активного залучення студентів до навчального процесу. Вона передбачає безпосередній контакт педагога з аудиторією, що дає змогу зосередити увагу студентів на найбільш важливих проблемах теми, яка вивчається, визначити зміст і темп викладу навчального матеріалу з урахуванням рівня підготовленості аудиторії. Коли рівень підготовленості слухачів досить високий, можна ставити проблемні запитання, які, вказу-

ючи на сутність навчальної проблеми, спонукають до обмірковування проблемної ситуації. Студенти, замислюючись над змістом ситуації, виявляють інтерес до теми лекції, позитивно ставляться до проблем, які підлягають вивченню, намагаються самостійно або разом з педагогом розв'язати проблемну ситуацію [6]. Таким чином, відбувається всебічний і глибокий аналіз проблеми, а представлений матеріал має бути наповнений прикладами застосування тих чи інших явищ у стоматологічній практиці.

Наприклад, в лекції «Електрохімічні явища» важливим для стоматологів є вивчення явища гальванозу. Для активізації уваги, студентам пропонується відео зі скаргами пацієнта на неприємні відчуття у ротовій порожнині. Лектором пояснюється процес виникнення явища гальванозу, а студентам пропонується самостійно встановити проблему за представленими світлинами щелеп пацієнтів та запропонувати методи лікування. Усі пропозиції студентів можна додатково розглянути на практичному занятті за темою «Електрохімічні явища» та оцінити їх відповідними балами.

Якщо студенти серйозно зацікавилися якоюсь проблемою, то її розв'язання може бути представлено у вигляді відповідної наукової роботи під науковим керівництвом викладача. Відповідна активність оцінюється додатковими балами, що дозволяють зайняти молодим науковцям високі місця у рейтингу дисципліни.

9. Існує думка, що лекція привчає до некритичного сприйняття чужих думок, вбиває у студентах бажання вчитися самостійно, привчає механічно записувати матеріал, не формує міцних знань тощо [6]. Справді, розвиток інформаційних технологій дає можливість студенту користувати-

ся найновішими науковими даними та відкриттями. Але така самоосвіта займає надто багато часу, якого студентській молоді катастрофічно бракує. Особливо ця проблема є актуальною для студентів медичних навчальних закладів, де істотна частина вільного часу має бути витрачена на самостійну роботу для вивчення різних предметів. І звичайно ж найбільше потерпають у цій ситуації студенти-першокурсники. Адже навчання в університеті має ряд особливостей, до яких ще вчорашнім школярам необхідно звикати.

Висновки

1. Отже, для студентів-першокурсників необхідною є постійна мотивація до навчання та привчання до виконання необхідної самостійної роботи.

2. Помітні переваги кредитно-модульної системи освіти. А саме, вона сприяє підвищенню конкуренції у кращих студентів і змушує вивчити необхідний об'єм матеріалу студентам з низьким рівнем початкових знань.

3. Лекція є потужним інструментом для підвищення інтересу до вивчення предмету. Лектор повинен не тільки донести необхідну для студентів інформацію, але й показати наскільки дисципліна «Медична хімія» є важливою для майбутнього спеціаліста-стоматолога.

4. Застосування мультимедійних технологій є необхідною умовою для викладення лекційного матеріалу, оскільки дає можливість широко застосування нестандартних засобів навчання.

5. Як показує практика, більш ефективним для засвоєння навчального матеріалу є проведення лекцій-дискусій.

Література

1. Ю.В. Поляченко, В.Г. Передерій, О.П. Волосовець [та ін.], Медична освіта у світі та в Україні (Книга плюс, Київ, 2005).
2. В.М. Мороз, Ю.Й. Гумінський, Л.В. Фоміна [та ін.], Медична освіта, 2, 42 (2012).
3. В.Ф. Москаленко, О.П. Яворовський, Л.І. Остап'юк [та ін.], Медична освіта, 2, 50 (2009).
4. Я.П. Нагірний, Фармацевтичний часопис, 1, 74 (2011).
5. І.О. Вакарчук, Вища школа, 3, 3 (2008).
6. В.А. Балагурова, Фармація, 3, 47 (2007).
7. А.І. Кузьмінський, Педагогіка вищої школи. Навчальний посібник (Знання, Київ, 2005).
8. І.О. Костіцька, О.І. Бабенко, О.М. Дідушко [та ін.], Медична освіта, 1, 58 (2010).

Сиротинська Ірина Дмитрівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри біологічної та медичної хімії імені Г.О. Бабенка.

А.О. Стецьків¹, Л.В. Стецьків², А.М. Дмитрів¹

Методика проведення практичних занять з неорганічної хімії на фармацевтичному факультеті

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
²Івано-Франківська спеціалізована школа I-III ст. № 5,
вул. Франка, 19, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

У статті представлено досвід проведення практичних занять з неорганічної хімії на кафедрі хімії для студентів першого курсу фармацевтичного факультету. Основна увага приділена методиці проведення лабораторних робіт та семінарів в умовах кредитно-модульної системи. Розглянуто основні етапи занять. Описано схему оцінювання діяльності студента на занятті. Запропонована система проведення практичних робіт сприяє більш якісному вивченню дисципліни.

Ключові слова: неорганічна хімія, практичне заняття, лабораторна робота, семінар, тестовий контроль.

A.O. Stetskiy¹, L.V. Stetskiy², A.M. Dmytriv¹

Teaching Methods of Practical Classes in Inorganic Chemistry at the Pharmaceutical Department

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
²Ivano-Frankivsk Specialized High School № 5,
19, Franka Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The article deals with the experience of giving practical classes on inorganic chemistry at the chair of chemistry for the first-year students of the pharmaceutical department. The emphasis is upon the teaching techniques of laboratory-based works and seminars under the conditions of the credit-unit system. The main stages of the classes are considered. Displaying methodology for knowledge testing students in preparation for drafting license examination "Step 1. Pharmacy". Opened objective independent testing work students and incentives for its implementation. Assignment a grade to the student's work at the practical class is described. Suggested system of giving practical classes contributes to deeper study of the subject.

Key words: inorganic chemistry, practical class, laboratory-based work, seminar, test.

Стаття поступила до редакції 13.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

1. Неорганічна хімія у вищій фармацевтичній освіті є однією з фундаментальних дисциплін, яка формує основу хімічної грамотності провізора. Головною метою курсу неорганічної хімії є придбання майбутніми спеціалістами найбільш суттєвих навиків якісного і кількісного прогнозування проходження хімічних реакцій та встановлення механізмів взаємодії неорганічних речовин, які використовуються у фармацевтичній практиці; прищеплення студентам навичок хімічного мислення та узагальнення результатів експерименту; уміння аналізувати властивості речовин і передбачати можливість їх взаємодії та продукти

хімічних перетворень; визначати умови зберігання речовин і можливі методи їх аналізу.

2. Основні завдання дисципліни приділяються вивченню:

- фундаментальних законів хімії;
- хімічної термодинаміки і кінетики;
- будови атома та періодичного закону Д.І. Менделєєва;
- типів хімічних зв'язків;
- властивостей розчинів;
- теорії електролітичної дисоціації;
- будови і властивостей комплексних сполук;
- хімічних властивостей елементів та їх неорганічних сполук.

3. Метою даної роботи є висвітлення викладання практичних занять з неорганічної хімії на фармацевтичному факультеті ІФНМУ в умовах Болонської системи [1].

I. Основна частина

1. Програма дисципліни структурована на 2 модулі, до складу яких входять блоки змістовних модулів. Обсяг навчального навантаження описаний в кредитах ECTS, які зараховуються студентам під час успішного засвоєння ними відповідного модуля. Всього на предмет виділяється 306 годин (8,5 кредитів ECTS), з них 40 годин – лекції, 160 годин – практичні заняття, 106 годин – самостійна робота студентів.

Зважаючи на це, можна зауважити, що практичні заняття є основою в системі вивчення неорганічної хімії і формою організації навчального процесу, яка спрямована на формування певних практичних вмінь і навичок, є ланкою, що з'єднує самостійне теоретичне засвоєння знань студентами і застосування їх положень на практиці.

2. Мета практичних занять з неорганічної хімії полягає у розширенні, поглибленні, систематизації та деталізації наукових знань, отриманих студентами на лекціях і у процесі самостійної роботи та спрямованих на підвищення рівня засвоєння навчального матеріалу, формуванні основних вмінь і навичок для їх практичного застосування. Практичні заняття проводяться згідно планів, що відповідають програмі навчальної дисципліни і, в залежності від теми на кафедрі хімії, поділяють на лабораторні заняття та семінари, розв'язування вправ, завдань, перетворень і контрольних робіт.

3. Лабораторні заняття на кафедрі хімії проводяться в спеціально обладнаних навчальних аудиторіях з використанням реактивів, посуду та приладів, пристосованих до умов навчального процесу. Хоча даний вид занять має здебільшого практичний характер і виконується в присутності викладача, він потребує від студента попередньої підготовки. Студент повинен добре засвоїти теоретичний матеріал теми, мати уявлення про мету, характер і обсяг майбутньої експериментальної роботи, ознайомитися з правилами техніки безпеки, з приладами, які будуть використовуватися під час виконання роботи [2]. В основу лабораторного практикуму покладено напівмікрометод, який дозволяє скоротити час проведення дослідів і при цьому економно витрачати реактиви.

4. Підготовку до кожної лабораторної роботи і складання протоколу виконання експерименту студенти проводять самостійно.

5. Кожне заняття складається з наступних етапів:

- підготовка до експериментальної частини;
- тестовий контроль рівня знань студентів;
- відповіді на контрольні запитання;
- колективне виконання завдання;

- консультації у викладача в процесі проведення дослідницької частини;
- обговорення отриманих результатів;
- оформлення результатів;
- співбесіда викладача з кожним студентом індивідуально.

6. Згідно з принципами Болонської системи, поточний контроль знань здійснюється на кожному лабораторному занятті, відповідно до конкретних завдань теми [3]. Для об'єктивності оцінювання рівня знань студентів на кожному занятті виставляються бали за будь-який вид навчальної діяльності.

7. Самостійна позаавдиторна робота студентів являє собою знаходження теоретичного обґрунтування явищ і процесів, які лежать в основі експерименту; підготовку протоколу; розв'язування розрахункових завдань з теоретичних законів хімії для вирішення практичних завдань [4]. Для здійснення систематичного поточного контролю і стимулювання регулярної роботи студентів викладач оцінює всі форми самостійної роботи в балах. Контроль самостійної роботи студентів стимулює мотиваційну основу діяльності, сприяє підвищенню рівня знань і навчальних умінь студентів, забезпечує їх навчальною інформацією різних типів.

8. Тестовий контроль знань готує студентів до складання ліцензійного іспиту «Крок 1. Фармація» і включає питання та наведені 5 варіантів відповідей, з яких необхідно вибрати одну правильну. Кількість завдань варіюється в залежності від теми заняття та її складності. Для більшості занять тестовий контроль складається з 15-20 завдань. Перед проведенням тестового контролю викладач інформує студентів про цілі контролю і наводить приклади тестів. Консультування в ході контролю можливе лише в тому випадку, коли в формулюванні питання допущені помилки, неточності, неясності. Обробка тестів передбачає співставлення правильності відповідей студентів з еталонами відповідей [5].

9. Самостійна аудиторна робота передбачає усні відповіді студентів як під час підготовки до експерименту, так і під час захисту протоколу, виконання лабораторної роботи та завершення оформлення протоколу. На етапі проведення лабораторного заняття студент набуває досвід лабораторних досліджень відповідно до складеного ним плану, усвідомлює отримані результати, готує дані для складання заключного звіту про виконану роботу.

10. Семінарські заняття є засобом розвитку в студентів культури наукового мислення і призначені для поглибленого вивчення дисципліни. Структура таких занять є різною, але основною частиною є контроль знань, їх систематизація і узагальнення.

Семінарське заняття на кафедрі хімії будується наступним чином:

1. Опитування згідно плану у формах активної

бесіди, розв'язання проблемної ситуації або чіткої усної відповіді з основних питань матеріалу.

2. Включення елементів наукових джерел у виклад-відповідь студентів, демонстрування ними таблиць і графіків.

3. Розв'язування під керівництвом викладача типових вправ та завдань з певної теми.

4. Виконання контрольної роботи.

5. Підбиття підсумків, виставлення балів, зауваження та побажання викладача студентам щодо підвищення рівня їх підготовки до наступного заняття.

Семинарські заняття організуються так, щоб студенти постійно відчували зростання складності виконуваних завдань, відчували позитивні емоції від особистого успіху в навчанні, були зайняті напруженою творчою роботою, пошуками правильних і точних рішень під час розв'язування запропонованих викладачем завдань. Важливе значення має індивідуальний підхід та педагогічне спілкування. Студенти мають отримати всі можливості для виявлення та розкриття власного потенціалу. Тому, під час опитування викладач повинен враховувати рівень підготовки та інтереси кожного студента зокрема, виступаючи в ролі консультанта і не перешкоджаючи його правильним ініціативам. Виходячи з рівня підготовленості кожного студента групи, на кафедрі хімії застосовують різні варіанти керівництва їх роботою на занятті.

Для того, щоб діяльність студентів на семінарському занятті була активною і плідною, кафедра підготувала інструктивно-методичні матеріали, що складаються з:

- тестів та завдань для виявлення ступеня оволодіння необхідними теоретичними положеннями;
- прикладів виконання завдань різної складності;
- банку контрольних робіт з відповідних тем;
- методичних матеріалів (довідників, посібників, практикумів).

11. Контрольні роботи виконуються на кожному семінарському занятті і складаються з 3-5-ти завдань різної складності. Як правило, це розра-

хункові завдання та хімічні рівняння, які необхідно закінчити і урівняти. Вони демонструють здатність студента використовувати знання теоретичних законів хімії для вирішення практичних завдань. При перевірці завдань основна увага акцентується на правильності ходу розв'язування завдань.

Висновки

1. Для досягнення оптимальних результатів на семінарському занятті студент повинен не тільки продемонструвати теоретичні знання з предмета, але й вміння їх застосовувати на практиці, тобто розв'язувати як тестові завдання, так і відповідати на питання і завдання другого і третього рівня.

2. Виконання лабораторних і семінарських занять оцінюється викладачем. Підсумкова кількість балів виставляється в журналі обліку відвідувань та успішності студентів. Бали, отримані студентами на заняттях, сумуються і є необхідними для допуску для складання підсумкового модульного контролю.

3. Максимальний бал, що може бути набраний студентом на всіх практичних заняттях, становить 114 балів. Ще 6 балів студент може набрати за виконання індивідуальної роботи, що передбачає собою підготовку та захист реферату на запропоновану тему, участь у студентському науковому семінарі, виступ на студентській конференції, розробку та виготовлення наочних засобів для забезпечення навчального процесу [6].

4. Представлена система проведення практичних занять з неорганічної хімії на фармацевтичному факультеті ІФНМУ сприяє більш якісному вивченню матеріалу дисципліни, розвитку творчих здібностей студентів, зацікавлює їх в ефективній самостійній роботі. Вона підвищує якість засвоєння матеріалу, робить процес оцінювання знань та вмінь прозорим, дає можливість викладачеві з'ясувати рівень підготовки студента з предмета і відповідає вимогам Болонської системи.

Література

1. Вища медична освіта і Болонський процес (Міністерство охорони здоров'я, Київ, 2005).
2. Л.Г. Кайдалова, О.О. Тележкіна, С.М. Полуян та ін., Методика проведення занять у вищому навчальному закладі: Метод. реком. для викладачів (НФАУ, Харків, 2004).
3. А.В. Підаєв, В.Г. Передерій Болонський процес в Європі (Одес. держ. мед. ун-т, Одеса, 2004).
4. В.П. Черних, Л.Г. Кайдалова, І.А. Зупанець, З.М. Мнушко, Т.В. Карамішева, Самостійна робота студентів: Метод. реком. для викладачів (НФАУ, Харків, 1999).
5. Л. Г. Кайдалова, З. М. Мнушко, Модульна технологія навчання: Навчально-методичний посібник для викладачів та студ. вищ. навч. закл. (НФАУ, Харків, 2002).
6. Положення про рейтингову систему оцінки діяльності студента (Міністерство охорони здоров'я, Київ, 2004).

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Стецьків Лариса Василівна – вчитель-методист.

Дмитрів Анжела Миколаївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету.

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК 541.1

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.М. Солтис

Фізична хімія (курс лекцій). Лекція 5. Термохімія

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Солтис Л.М. Фізична хімія (курс лекцій). Лекція 5: Термохімія. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 8 с.

Методична розробка містить наступні розділи: «Термохімія. Основні означення»; «Закон Гесса»: формулювання закону Гесса; застосування закону Гесса для розрахунку кількості енергії у формі тепла; «Розрахунок теплових ефектів»: розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій за теплом утворення сполук; тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану); тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення); тепло розведення розчину; тепло взаємодії кислоти та основи; розрахунок теплового ефекту хімічних реакцій за теплом згорання.

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Методична розробка адресується студентам класичного університету за спеціальностями: «хімія», «біологія», «біохімія», «агрохімія та ґрунтознавство».

Ключові слова: термохімія, закон Гесса, тепловий ефект хімічних реакцій.

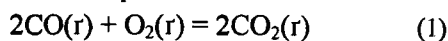
Методична розробка постуила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

I. Термохімія. Основні означення

1. Термохімія – розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого начала термодинаміки для різних хімічних і фізико-хімічних процесів, а саме:

- хімічних реакцій;
- фазових перетворень;
- кристалізації;
- твердіння і топлення;
- випаровування і конденсації;
- перегону (сублімації) і деперегону (десублімації);
- розчинення речовини;
- розведення розчинів;
- горіння;
- адсорбції тощо.

2. У процесі хімічних реакцій кількість моль вихідних речовин (n_1) може не дорівнювати кількості моль продуктів реакції (n_2): $n_1 \neq n_2$. Наприклад, для хімічної реакції:



з $n_1=3$ моль вихідних речовин утворюється $n_2=2$ моль продуктів реакції.

Або під час випаровування рідини змінюється концентрація розчиненої речовини у рідині.

3. Хімічні реакції та інші фізико-хімічні процеси протікають:

а) за сталого абсолютного тиску (p) та за сталої температури (T) $p, T = \text{const}$:

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + pdV, \quad (2)$$

де δQ – елементарна кількість енергії у формі тепла;

dU – диференціал внутрішньої енергії;

dV – диференціал об'єму;

$\delta L = pdV$ – елементарна кількість термодинамічної роботи розширення, сумарна кількість якої під час переходу термодинамічної системи із стану ($\cdot 1$) до стану ($\cdot 2$) дорівнює:

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T = p \Delta V, \quad (3)$$

де $\Delta n = |n_2 - n_1|$ – зміна кількості моль;

R_{μ} – універсальна газова стала.

Тоді, сумарна кількість енергії у формі тепла у термодинамічному процесі за $p, T = \text{const}$ під час переходу термодинамічної системи із стану ($\cdot 1$) до стану ($\cdot 2$) дорівнює:

$$Q_{p,T,1 \rightarrow 2} = \Delta U_k(\Delta T) + \Delta U_p(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T, \quad (4)$$

де $\Delta U_k = f(\Delta T)$ – зміна кінетичної частини внутрішньої енергії термодинамічної системи, яка залежить від зміни її абсолютної температури ΔT .

Так як $T = \text{const}$, то $\Delta T = 0$, звідки й $\Delta U_k = 0$ для реальних та ідеальних газів.

Тоді (4) для реальних газів набуде такого вигляду:

$$Q_{p,T,1\rightarrow 2} = \Delta U_p(\Delta V) + \Delta nR_p T, \quad (5)$$

де $\Delta U_p = f(\Delta V)$ – зміна потенціальної частини внутрішньої енергії термодинамічної системи, яка залежить від зміни її об'єму ΔV .

Для ідеальних газів:

$$Q_{p,T,1\rightarrow 2} = \Delta nR_p T; \quad (6)$$

б) за сталого об'єму та абсолютної температури $V, T = \text{const}$:

$$Q_{V,T,1\rightarrow 2} = \Delta nR_p T. \quad (7)$$

4. Якщо під час хімічної реакції (або іншого фізико-хімічного процесу) кількість моль $n = \text{const}$ і виконується робота розширення, то:

- за $V = \text{const}$ з першої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU; \quad (8)$$

$$Q_{V,1\rightarrow 2} = \Delta U. \quad (9)$$

- за $p = \text{const}$ з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dH, \quad (10)$$

$$Q_{p,1\rightarrow 2} = \Delta H. \quad (11)$$

У формулах (8)-(11) $\Delta U, \Delta H$ – теплові ефекти хімічних реакцій за $V = \text{const}$ і за $p = \text{const}$ відповідно.

5. Тепловим ефектом хімічної реакції та інших фізико-хімічних процесів називають кількість енергії, що виділяється або поглинається у формі тепла під час необоротного протікання хімічних реакцій або інших фізико-хімічних процесів, коли єдиною роботою є термодинамічна робота, а температура вихідних речовин і продуктів реакції однакові:

- для $V = \text{const}$, це є ΔU ;

- для $p = \text{const}$, це є ΔH .

- Для газів (r) ΔU і ΔH пов'язані співвідношенням:

$$H = U + pV, \quad (12)$$

тоді

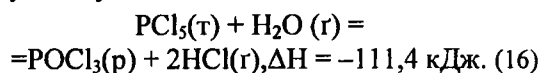
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ за } p, T = \text{const}, \quad (13)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \text{ за } V, T = \text{const}. \quad (14)$$

- Для конденсованих систем (p) і (τ):

$$Q_p \approx Q_V; \Delta H \approx \Delta U. \quad (15)$$

6. Для запису термохімічної реакції чи фізико-хімічного процесу вказують на агрегатний стан вихідних речовин і продуктів реакції та тепловий ефект реакції, наприклад, хімічну реакцію записують у такому вигляді:



При цьому знак «-» для ΔH говорить, що хімічна реакція відбувається з виділенням енергії у формі тепла, а «+» – з поглинанням енергії у формі тепла.

7. У зв'язку з тим, що у хімічних реакціях переважно $n_1 \neq n_2$, розмірність теплового ефекту хімічної реакції (процесу) записують у кДж, а не

кДж/моль.

8. У зв'язку з тим, що величини $\Delta H, \Delta U$ залежать від p, T та стану вихідних речовин і продуктів реакції, то, наприклад, тепло:

$$Q_c(\text{графіт}) \neq Q_c(\text{алмаз}); \quad (17)$$

$$Q_f(1M) \neq Q_f(0,1M) \text{ (розчину) тощо}, \quad (18)$$

де Q_c – тепло згоряння [c – combustion (англ. згоряння)];

Q_f – тепло утворення [f – formation (англ. утворення)].

9. Щоби стандартизувати (нормалізувати, табулювати) термодинамічні величини (параметри та функції), приймають ці величини за певного тиску p^0 і певної абсолютної температури T^0 та для певного агрегатного стану речовини, тобто термодинамічні величини приводять до певних умов $\Delta U^0, \Delta H^0$.

У термохімії за стандартні (нормалізовані) умови прийняті:

- стандартний (нормалізований) абсолютний тиск:

$$p^0 = 0,101325 \text{ МПа} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм (фіз.)} = 1,033 \text{ ат. (тех.)} = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 1,033 \text{ кгс/см}^2,$$

тобто тиск за н.ф.у.;

- стандартна (нормалізована) температура: $T^0 = 298,15 \text{ К} (t^0 = 25^\circ \text{C})$;

- стандартний агрегатний стан речовини – стабільна модифікація за даних умов. Наприклад, вуглець має стандартний стан – гексагональну модифікацію графіту за p^0, T^0 ; сірка – ромбічну модифікацію за p^0, T^0 ;

- стандартний розчин – розчин з концентрацією, в якому активність розчиненої речовини дорівнює одиниці за p^0, T^0 ;

- стандартний газ – ідеальний газ за p^0, T^0 і т. ін.

II. Закон Гесса

2.1. Формулювання закону Гесса:

1. Французький хімік Антуан Лоран Лавуазьє (Lavoisier) (1743-1794) і французький фізик П'єр Симон Лаплас (Laplace) (1749-1827) у 1780 р. формулюють закон, який у майбутньому названий законом Гесса: кількість тепла, що поглинається під час розкладу сполуки дорівнює кількості тепла, що виділяється у процесі її утворення за однакових умов.

2. Німецько-швейцарський вчений Герман Гесс (Hess) (1802-1850) у 1840 р. сформулював закон сталості сум теплот у сучасному трактуванні:

сумарний тепловий ефект хімічної реакції за сталого тиску ($p = \text{const}$) дорівнює зміні ентальпії (ΔH), а за сталого об'єму ($V = \text{const}$) – зміні внутрішньої енергії (ΔU) і залежить від начального і кінцевого стану термодинамічної системи, і не залежить від проміжних станів і шляхів переходу від начального до кінцевого стану.

У розвитку цих означень Гесс у 1842 р. сформулював правило термонеутральності, згідно з яким під час змішування солевих розчинів не відбувається виділення тепла.

3. Закон Гесса у сучасному означенні можна скорочено сформулювати так: тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів реакції і не залежить від шляху переходу між ними.

4. Всі три формулювання витікають з першого начала термодинаміки і є вислідом того, що ентальпія (H) і внутрішня енергія (U) є функціями термодинамічного стану: $H = f(p, T)$; $U = \psi(V, T)$.

5. Загальна схема, яка пояснює закон Гесса, приведена на рис. 1.

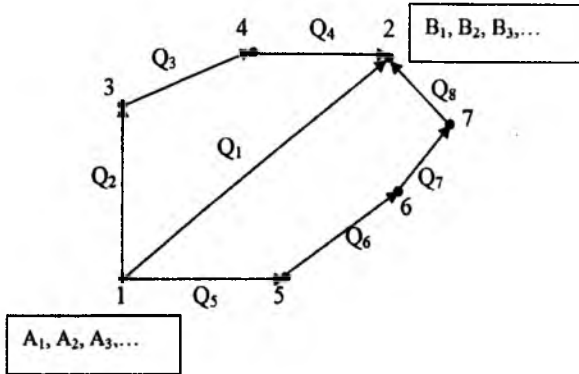


Рис. 1. Загальна схема теплових ефектів за законом Гесса за шляхами переходу системи із термодинамічних станів: 1→2; 1→3→4→2; 1→5→6→7→2.

На рис. 1 позначено: A_1, A_2, A_3, \dots – вихідні речовини хімічної реакції; B_1, B_2, B_3, \dots – кінцеві продукти хімічної реакції.

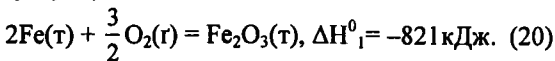
Тоді

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8. \quad (19)$$

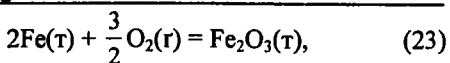
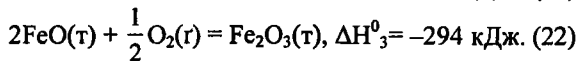
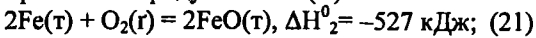
2.2. Застосування закону Гесса для розрахунку кількості енергії у формі тепла.

Закон Гесса широко використовується для розрахунку теплового ефекту хімічних реакцій та інших фізико-хімічних процесів на основі експериментальних даних, які відносяться до інших процесів, у тому числі і до таких, які не можливо реалізувати у певних умовах.

1. Приклад 1. Застосування закону Гесса для розрахунку тепла окиснення заліза:



Реакція (20) може бути здійснена з утворенням проміжних продуктів FeO (II):



$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = (-527) + (-294) = -821 \text{ кДж}. \quad (24)$$

2. Приклад 2. Застосування закону Гесса для розрахунку тепла утворення $\Delta H_f(\text{CO})$ з графіту.

За схемою (рис. 2), що ілюструє закон Гесса, тепло утворення CO $\Delta H_f(\text{CO})$ за $T = 298,15 \text{ К}$ можна розрахувати, знаючи, що тепло згоряння CO $[\Delta H_c(\text{CO})]$ і C $[\Delta H_c(\text{C})]$ до CO_2 за $T = 298,15 \text{ К}$ дорівнюють відповідно $(-282,99) \text{ кДж/моль}$ і $(-393,32) \text{ кДж/моль}$ відповідно. Розглянемо два шляхи утворення CO_2 : з графіту під час безпосереднього згоряння його і в процесі проміжного утворення CO (рис. 2).

За законом Гесса загальний тепловий ефект обох шляхів переходу (рис. 2) однаковий, тому знаходимо:

$$\Delta H_f(\text{CO}) = [\Delta H_c(\text{C})] - [\Delta H_c(\text{CO})] = -393,32 - (-282,99) = -110,33 \text{ кДж}. \quad (25)$$

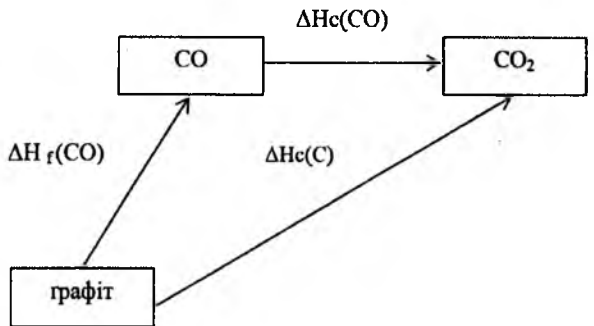


Рис. 2. Шляхи утворення CO_2 з графіту.

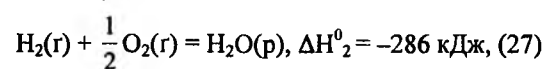
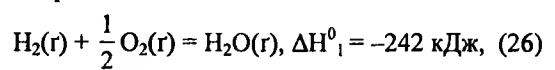
3. Обмеження застосування закону Гесса для розрахунку теплових ефектів:

А. Закон є точним лише для процесів $V = \text{const}$ (ΔU) або $p = \text{const}$ (ΔH).

Б. Закон є правдивим, якщо для кількох процесів (шляхів переходу) будуть однакові початкові та кінцеві стани, а саме:

- однаковий хімічний склад;
- однакові умови існування (p, T, \dots);
- однакові агрегатні і фазові стани: між (г) і (р) є різниця тепла на випаровування або конденсацію; між (г) і (т) є різниця тепла на перегін або деперегін; між (р) і (т) є різниця тепла на топлення або твердіння.

Наприклад:



Різниця на випаровування:

$$\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 = -(286 - 242) = Q_{\text{випар}} = -44 \text{ кДж}. \quad (28)$$

▪ для кристалічних тіл – однакова кристалічна модифікація;

▪ для високодисперсних тіл – однакова ступінь дисперсності;

▪ однаковий чистий вигляд у твердому стані чи в розчині.

III. Розрахунок теплових ефектів

3.1. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій за теплом утворення сполук.

1. Термохімія дозволяє зробити розрахунок теплових ефектів процесів – хімічних реакцій, розчинення, випаровування, перегону, кристалізації тощо.

2. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій на основі закону Гесса проводять за теплом утворення і теплом згоряння сполук.

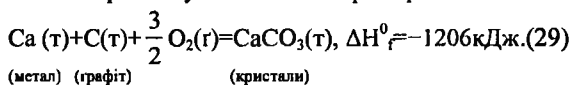
3. Теплом утворення називають тепловий ефект хімічної реакції утворення даної сполуки з простих речовин (1 моль сполуки як одиниці кількості речовини): ΔH_f .

4. При цьому тепло утворення простих речовин (N_2, H_2, O_2) приймають таким, що дорівнює нулю.

5. У зв'язку з тим, що тепловий ефект хімічних реакцій залежить від умов проведення (T, p), прості речовини розглядаються в тому агрегатному стані і у тій модифікації, в яких вони є стабільними за стандартних (нормованих) умов: певна модифікація, T°, p° тощо.

6. Тепло утворення, що розраховане для стандартних умов носить назву стандартного (нормованого).

Наприклад, стандартним теплом утворення кальцій карбонату є тепловий ефект реакції:



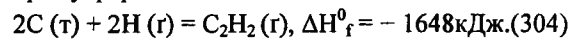
Тут ΔH_f^0 – тепло утворення $CaCO_3$ (т).

Такі хімічні реакції переважно практично не здійснені, але їх теплові ефекти застосовують як допоміжні під час розрахунків величин тепла утворення інших речовин. Тепло утворення можна віднести до будь-якої кількості речовини (моль, кг, m^3).

7. Необхідно розрізняти тепло утворення сполуки з простих речовин від атомарного тепла утворення сполуки. Утворення молекул з вільних атомів завжди супроводжується виділенням енергії.

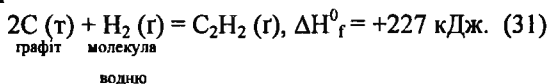
Під час утворення сполук з простих речовин енергія у формі тепла може виділятися або поглинатися, так як утворення вільних атомів з простих речовин вимагає витрат енергії.

Наприклад, утворення ацетилену з атомів Карбону і Гідрогену супроводжується виділенням енергії у формі тепла:



Карбону Гідрогену

Утворення ацетилену з графіту і молекули водню супроводжується поглинанням енергії у формі тепла:



Так як розклад молекули водню на атоми вимагає витрат енергії $+437$ кДж/моль, а для отримання вільних атомів вуглецю з графіту необхідно витратити $+719$ кДж/г-атом $= +719$ кДж/моль, то утворення вільних атомів вуглецю і водню в кількості, що необхідна для утворення 1 моль ацетилену, вимагає:

$$(+437) + 2 \cdot (+719) = +1875 \text{ кДж.} \quad (32)$$

Різниця між $+1875 + (-1648) = +227$ кДж відповідає (31).

8. Порівняно за невеликим числом стандартного тепла утворення сполук можна розрахувати теплові ефекти більшості хімічних реакцій.

Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла утворення продуктів реакції та сумою тепла утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{N_2} [v_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0] - \sum_{i=1}^{N_1} [v_{\text{вих.реч.}i} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.}i)}^0], \quad (33)$$

де ΔH^0 – стандартний тепловий ефект хімічної реакції;

$$\sum_{j=1}^{N_2} [v_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0] - \text{сума тепла утворення}$$

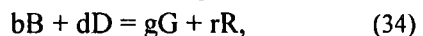
продуктів хімічної реакції;

$$\sum_{i=1}^{N_1} [v_{\text{вих.реч.}i} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.}i)}^0] - \text{сума тепла ут-}$$

ворення вихідних речовин (f – від formation – утворення);

$v(\text{прод.}j), v(\text{вих.реч.}i)$ – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції і вихідних речовин відповідно у рівнянні хімічної реакції.

Так, для довільної хімічної реакції:



де B, D – вихідні речовини;

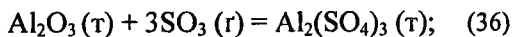
G, R – продукти хімічної реакції;

b, d, g, r – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів хімічної реакції.

Якщо $\Delta H_{f(B)}^0, \Delta H_{f(D)}^0$ – тепло утворення вихідних речовин, а $\Delta H_{f(G)}^0, \Delta H_{f(R)}^0$ – тепло утворення продуктів реакції відповідно, то тепловий ефект хімічної реакції за температури T° дорівнює:

$$\Delta H^0 = [g \Delta H_{f(G)}^0 + r \Delta H_{f(R)}^0] - [b \Delta H_{f(B)}^0 + d \Delta H_{f(D)}^0]. \quad (35)$$

Наприклад, отримання за $298,15 \text{ K}$ (25°C) $Al_2(SO_4)_3$ з кристалічного Al_2O_3 (т) і газу SO_3 за реакцією:



то, виходячи з тепла утворення, будемо мати:

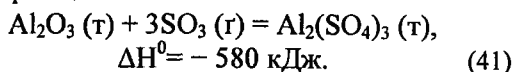
$$\Delta H_f^0(Al_2O_3) = -1672 \text{ кДж/моль}; \quad (37)$$

$$\Delta H_f^0(SO_3) = -396 \text{ кДж/моль}; \quad (38)$$

$\Delta H_f^0[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = -3440 \text{ кДж/моль}$, (39)
тоді отримаємо тепловий ефект хімічної реакції (36):

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] - [\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^0(\text{SO}_3)] = -3440 - [(-1672) + (-3 \cdot 396)] = -580 \text{ кДж}. \quad (40)$$

Схема термохімічних розрахунків (рис. 3) хімічної реакції:



9. Стандартне тепло утворення (ентальпія) сполуки є важливою енергетичною характеристикою її стійкості:

- якщо $\Delta H_f^0 < 0$, то речовина є стійкішою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;

- якщо $\Delta H_f^0 > 0$, то речовина є менш стійкою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;

- наприклад, у ряду сполук ZnO , CdO , HgO стандартне тепло їх утворення дорівнює: $\Delta H_f^0 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -350; -260; +90,9$ (відповідно), і в такій послідовності зменшується стійкість цих сполук.

3.2. Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану).

Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану дорівнює:

$$\Delta H_{f,l}^0 = \Delta H_{f(T)}^0 + \Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{f(p)}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0, \quad (42)$$

де $\Delta H_{f,l}^0$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки в іншому агрегатному стані;

$\Delta H_{f(T)}^0$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки у твердому стані;

$\Delta H_{f(p)}^0 = (\Delta H_{f(T)}^0 + \Delta H_{\text{топл.}}^0)$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки у рідкому стані;

$\Delta H_{\text{топл.}}^0$, $\Delta H_{\text{перегону}}^0$, $\Delta H_{\text{випар.}}^0$ – тепло топлення, тепло перегону, тепло випаровування одного моля хімічної сполуки, які пов'язані співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{\text{топл.}}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0. \quad (43)$$

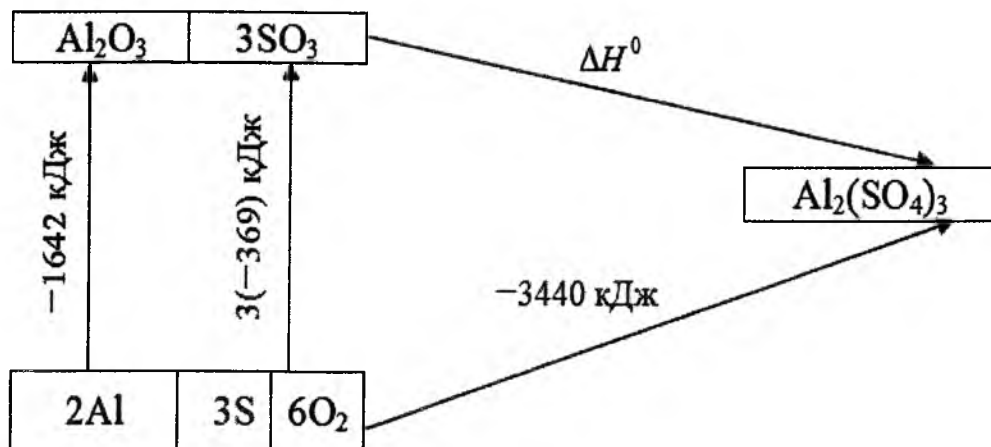


Рис. 3. Схема розрахунку теплового ефекту хімічної реакції (36).

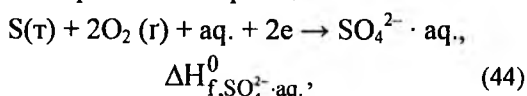
3.3. Тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення).

1. У процесі термохімічних розрахунків хімічних реакцій у розчинах необхідно враховувати тепловий ефект процесу розчинення сполуки в певному розчиннику.

2. Тепловий ефект утворення хімічної сполуки в розчині, яка дисоціює на йони, визначається за теплом утворення йонів у розчині.

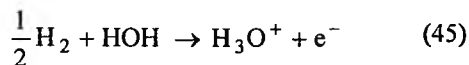
Наприклад:

а) тепло утворення йону SO_4^{2-} уявляє собою тепловий ефект хімічної реакції:

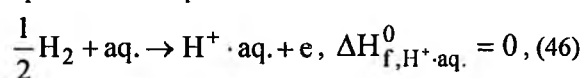


де ақ. (від лат. «aqua» – вода) означає, що реакція проводиться у розчині;

б) тепло утворення йону гідроксонію H_3O^+ за реакцією:



уявляє собою тепловий ефект реакції в термінах термохімічного рівняння:



де $\text{H}^+ \cdot \text{ақ.} \equiv \text{H}_3\text{O}^+$.

3. Згідно закону Гесса тепло утворення речовини у розчині дорівнює його теплу утворення плюс тепло розчинення:

$$\Delta H_{f, \text{ақ.}}^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_s^0, \quad (\text{s – від solution – розчинення}). \quad (47)$$

4. Інтегральним теплом розчинення називають енергію у формі тепла, яка поглинається або виділяється під час розчинення 1 моль сполуки у такій кількості розчинника, щоби утворився розчин з певною молярністю m .

5. Тепло розчинення твердої сполуки з йонною кристалічною ґраткою дорівнює сумі тепла руйнування кристалічної ґратки та тепла сольватації йонів молекулами розчинника.

6. Енергія у формі тепла руйнування кристалічної ґратки має знак «+» (тепло поглинається), а процес сольватації супроводжується виділенням енергії у формі тепла (знак «-»). Тоді, знак тепла розчинення може бути «+» або «-», наприклад, у процесі розчинення 1 моль кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у воді тепло розчинення дорівнює:

$$n = 8 \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = +3,35 \text{ кДж; } (48)$$

$$n = 12 \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = 0; (49)$$

$$n \rightarrow \infty \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = -17,67 \text{ кДж. } (50)$$

7. Тепло розчинення залежить від концентрації хімічної сполуки в розчині (рис. 4).

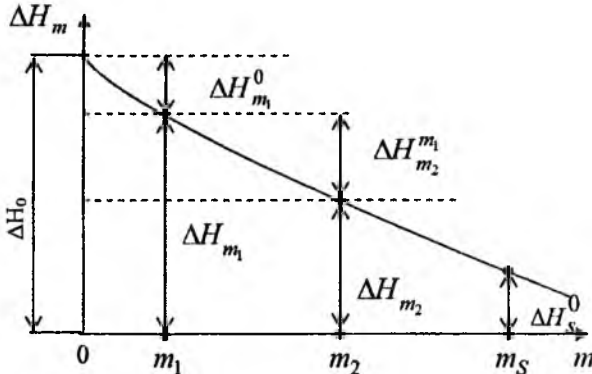


Рис. 4. Залежність інтегрального тепла розчинення (ΔH_m) від молярної концентрації розчину (m).

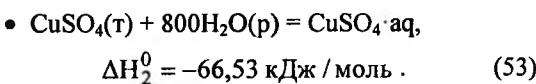
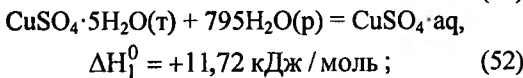
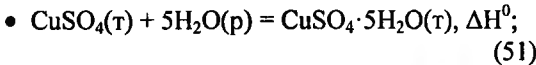
На рис. 4 показано залежність інтегрального тепла розчинення ΔH_m від молярності m розчину. На рис. 4 позначено:

ΔH_0^0 – перше інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту під час розчинення 1 моль речовини у безкінечно великій (∞) кількості розчинника ($m \rightarrow 0$) і визначається екстраполяцією кривої $\Delta H \sim f(m)$ до $m=0$;

ΔH_s^0 – повне інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту під час розчинення 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився насичений розчин.

Наприклад, необхідно, користуючись інтегральним теплом розчинення, розрахувати тепло утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з $\text{CuSO}_4(\text{т})$ і $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ за стандартних умов.

8. Розглянемо процеси, що здійснюються двома шляхами:



За законом Гесса запишемо:

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0, (54)$$

$$\text{звідки } \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, (55)$$

де ΔH_1^0 – інтегральне тепло розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ у воді;

ΔH_2^0 – інтегральне тепло розчинення безводної солі $\text{CuSO}_4(\text{т})$ у воді.

Розрахунок тепла утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$:

$$\Delta H^0 = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{ кДж/моль}, (56)$$

тобто утворення кристалогідрату йде із значним виділенням тепла.

3.4. Тепло розведення розчину.

1. Додавання розчинника до розчину також супроводжується тепловим ефектом – теплом розведення. Чим більше розведений розчин, тим тепло розведення менше. Тепло розведення розраховують за інтегральним теплом розчинення. Розрізняють інтегральне та проміжне тепло розведення (рис. 4):

2. Інтегральне тепло розведення $\Delta H_{d,m}^0$ – тепловий ефект, який спостерігається під час розведення розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, до безкінечного (∞) розведення ($m=0$):

$$\Delta H_{d,m,1 \rightarrow 0}^0 = \Delta H_{d,0} - \Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}^0 \text{ (рис. 4),} (57)$$

де $\Delta H_{d,0} = \Delta H_0$ (рис.4) – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини у необмеженій (∞) кількості розчинника (d – від dilution – розведений, diluted – розбавлений);

$\Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}$ – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини за m_1 -концентрації розчину.

3. Проміжне тепло розведення $\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0$

$= \Delta H_{m_2}^{m_1}$ (рис. 4) – тепловий ефект, який спостерігається під час розведення розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, від концентрації m_2 до m_1 ($m_2 > m_1$) і дорівнює різниці інтегральних теплот розчинення:

$$\begin{aligned} \Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 &= \Delta H_{d,m_1} - \Delta H_{d,m_2} = \\ &= \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2} \end{aligned} \text{ (рис.4). } (58)$$

4. Проміжним теплом розчинення називають тепловий ефект, який отримують під час концентрування розчину від m_1 до m_2 ($m_1 < m_2$):

$$\begin{aligned} \Delta H_{d,m_1 \rightarrow m_2}^0 &= \Delta H_{d,m_2}^0 - \Delta H_{d,m_1}^0 = \\ &= \Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} \end{aligned} \text{ (рис. 4). } (59)$$

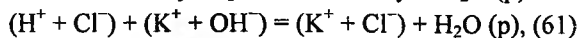
3.5. Тепло взаємодії кислоти та основи.

1. Під час взаємодії моль-еквівалентів сильної кислоти з сильною основою у розбавлених водних розчинах виділяється майже однакова кількість тепла:

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0 &= -55,9 \text{ кДж / моль} = \text{const} \\ (n - \text{від neutralization} - \text{нейтралізація}). \end{aligned} (60)$$

Сталість кількостей тепла нейтралізації пов'язана з тим, що під час взаємодії сильних кислот з сильними основами, які повністю дисоційовані у

розбавлених водних розчинах, з йонів H^+ (більш ймовірно йонів гідроксонію H_3O^+) кислоти та йонів OH^- основи утворюється молекула H_2O (р):



$$\Delta H_n^0 = -55,9 \text{ кДж / моль} -$$

- тепло утворення H_2O з йонів. (62)

2. Під час нейтралізації слабких кислот сильними основами або слабких основ сильними кислотами, що супроводжується дисоціацією слабого електроліту, тепло дисоціації $\Delta H_{\text{дис}}$ виділяється (знак «-») або поглинається (знак «+»).

Тепло дисоціації залежить від тепла, що поглинається під час розпаду молекули на йони (знак «+»), і тепла гідратації йонів молекулами розчинника (знак «-»), що виділяється.

Таким чином, тепло дисоціації може мати знак «+» або «-», а тепло нейтралізації:

а) слабких кислот сильними основами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (кислоти):

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_f(H_2O) + \Delta H_{\text{дис.слабк-ти}}^0 = \left[\text{кДж/моль} \right];$$

$$= (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слабк-ти}})$$

(63)

б) слабких основ сильними кислотами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (основи):

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_f(H_2O) + \Delta H_{\text{дис.слабоснови}}^0 = \left[\text{кДж/моль} \right].$$

$$= (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слабоснови}})$$

(64)

3. Під час точних розрахунків тепла нейтралізації необхідно враховувати два проміжних тепла розбавлення (розведення), так як у процесі змішування розчинів кислоти та основи відбувається зміна об'ємів як кислоти, так і основи.

3.6. Розрахунок теплового ефекту хімічних реакцій за теплом згоряння.

1. Теплом згоряння називають тепловий ефект реакції окиснення 1 моль даної сполуки за $p = \text{const}$ киснем до вищих оксидів відповідних елементів або сполук цих оксидів.

2. Для органічних сполук теплом згоряння називають тепловий ефект хімічної реакції повного згоряння даної сполуки і утворення з елементів C, H, N, S, Cl тощо CO_2 (р), H_2O (р), N_2 (р), SO_2 (р), HCl (р) та інших відповідних сполук.

3. Тепло згоряння таких кінцевих продуктів часто приймають за такі, що дорівнюють нулю.

4. Тепло згоряння сполук, що знайдені експериментально, приводять до стандартних умов [$T = 298,15 \text{ K}$ ($t = 25^\circ\text{C}$); $p^0 = 0,101325 \text{ МПа}$ ($1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$)].

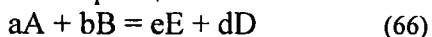
5. Тепло згоряння палива характеризує його теплотворну здатність.

6. Якщо відоме тепло згоряння всіх речовин, які беруть участь у хімічній реакції, то за ними можна розрахувати тепловий ефект самої реакції.

7. Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла згоряння вихідних речовин і сумою тепла згоряння кінцевих продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції:

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^N v_j \cdot \Delta H_{c,j}^0 - \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta H_{c,i}^0. \quad (65)$$

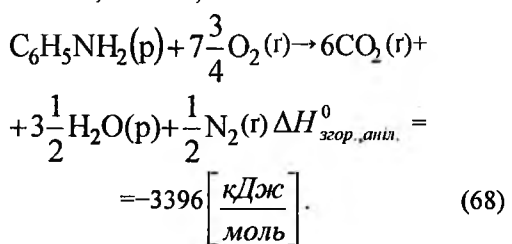
Так, для хімічної реакції:



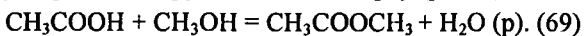
тепловий ефект дорівнює:

$$\Delta H^0 = (a\Delta H_{c,A}^0 + b\Delta H_{c,B}^0) - (e\Delta H_{c,E}^0 + d\Delta H_{c,D}^0) \quad (67)$$

8. Так, стандартне тепло згоряння аніліну (р) є тепловий ефект хімічної реакції за $p^0 = 0,101325 \text{ МПа}$; $T^0 = 298,15 \text{ K}$:



9. Приклад схеми розрахунків для реакції утворення естеру з кислоти і спирту (рис. 5):



Для H_2O , як кінцевого продукту реакції згоряння, приймають:

$$\Delta H_{c,H_2O}^0 = 0. \quad (70)$$

Тепловий ефект реакції (69):

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{c,CH_3COOH}^0 + \Delta H_{c,CH_3OH}^0 + \Delta H_{c,CH_3COOCH_3}^0; \quad (71)$$

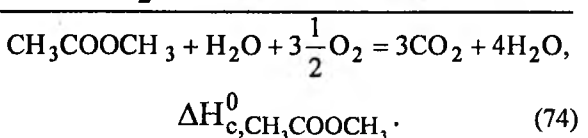
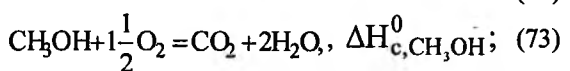
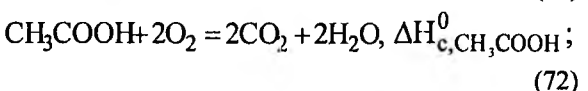


Схема цього хімічного процесу приведена на рис. 5.

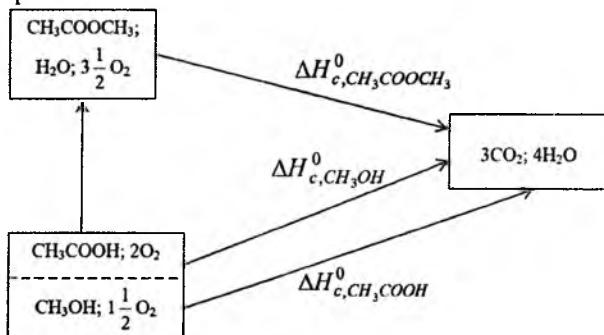


Рис. 5. Схема процесу згоряння з утворенням естеру з кислоти та спирту.

Використані літературні джерела інформації

1. С.А. Балезин, Практикум по физической и коллоидной химии (Просвещение, Москва, 1972).
2. О.В. Білий, Л.М. Біла, Фізична і колоїдна хімія (Вища школа, Київ, 1981).
3. В.М. Глазов, Основы физической химии (Высшая школа, Москва, 1981).
4. В.І. Гомонай, Фізична та колоїдна хімія. Підручник (Нова книга, Вінниця, 2007).
5. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов, Физическая химия (Издательство Московского университета, Москва, 1986).
6. К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова, Физическая и коллоидная химия (Высшая школа, Москва, 1990).
7. В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін., Фізична та колоїдна хімія (Прапор, Харків, 1999).
8. Л.І. Каданер, Фізична і колоїдна хімія (Вища школа, Київ, 1983).
9. В.А. Киреев, Курс физической химии (Химия, Москва, 1975).
10. Е.В. Киселева, И.В. Кудряшов, Сборник примеров и задач по физической химии (Высшая школа, Москва, 1970).
11. А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова, Фізична та колоїдна хімія. Навчальний посібник (Центр учбової літератури, Київ, 2008).
12. А.А. Равдель, А.М. Пономарев, Краткий справочник физико-химических величин (Химия, Ленинград, 1983).
13. Я.Й. Герасимов, Курс физической химии: В 2 т. (Химия, Москва, 1964).
14. В.І. Лебідь, Фізична хімія. Підручник (Фоліо, Харків, 2005).
15. П.М. Маршев, Практикум по физической и коллоидной химии (Высшая школа, Москва, 1967).
16. А.С. Мороз, А.Г. Ковальова, Фізична та колоїдна хімія (Світ, Львів, 1994).
17. Л.А. Николаев, В.А. Тулупов, Физическая химия (Высшая школа, Москва, 1967).
18. В.В. Буданов, Практикум по физической химии (Химия, Москва, 1986).
19. С.В. Горбачев, Практикум по физической химии (Высшая школа, Москва, 1974).
20. С.В. Горбачев, Практикум по физической химии (Химия, Москва, 1982).
21. И.В. Кудряшов, Практикум по физической химии (ВШ, Москва, 1986).
22. К.П. Мищенко, А.А. Равдель, Практические работы по физической химии (Химия, Ленинград, 1967).
23. К.В. Мищенко, Практические работы по физической химии (Химия, Ленинград, 1982).
24. А.Т. Стромберг, Д.П. Семченко, Физическая химия (Высшая школа, Москва, 1988).
25. К.В. Топчиева, Физическая химия в вопросах и ответах. Кинетика. Электрохимия (Изд-во Москв. ун-та, Москва, 1981).
26. Б.П. Никольский, Физическая химия (Химия, Ленинград, 1987).
27. Л.Б. Цветкова, Фізична хімія: теорії і задачі: Навч.посібник (Магнолія 2006, Львів, 2008).
28. В.Л. Чумак, С.В. Иванов, Фізична хімія. Підручник (Книжкове вид-во НАУ, Київ, 2007).
29. П. Эткин, Физическая химия (Мир, Москва, 1980).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

Хімія та технологія неорганічних волокон (курс лекцій). Лекція 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Хімія та технологія неорганічних волокон. Курс лекцій. Лекція 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 8 с.

Методична розробка містить наступні розділи: «Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон», «Взаємодія кисню з карбоном».

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Методична розробка адресується студентам класичного університету за спеціальністю «хімія».

Ключові слова: вуглецеві волокна, гідратцелюлозні матеріали, термообробка.

Методична розробка поступила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

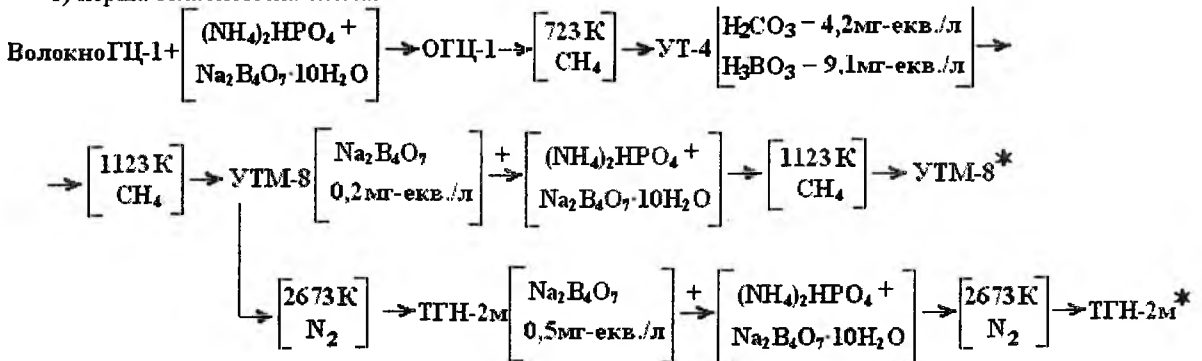
Вступ

Процес отримання карбонових волокон із гідратцелюлозних (ГЦ) має три стадії: піроліз, карбонізацію, графітизацію [1-3]. Під час процесу піролізу відбуваються три основні види хімічних реакцій: дегідратація, деполімеризація і більш глибока деструкція целюлози [4]. Термічну обробку на ранніх стадіях піролізу проводять в умовах, при яких переважно проходить дегідратація целюлози. Це досягається попереднім просочуванням її антипіренами, зокрема застосовують суміш $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Видалення або ні поверхневих проміжних сполук та золи здійснюють після часткової карбонізації.

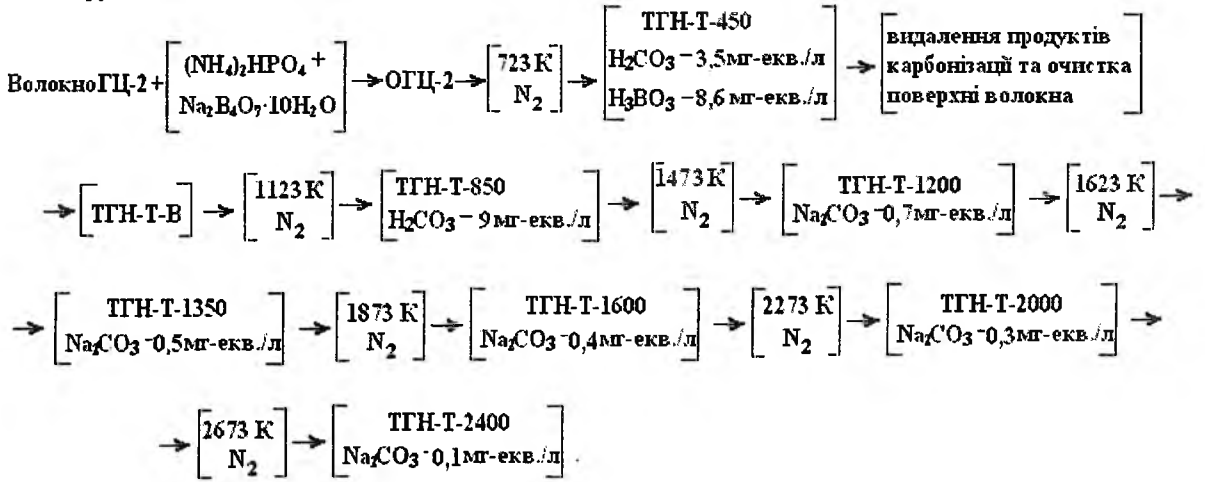
На стадії піролізу за 573-873 К проходять основні хімічні реакції, відбуваються найбільші втрати маси целюлози й утворюється вуглецевий залишок, що містить до 60-72% карбону [4]. Карбонізацію проводять за більш високих температур. За температури понад 623 К, поряд із деструкцією целюлози, відбуваються реакції поліконденсації і рекомбінації, що приводять до зародження карбонового скелету [2]. Ароматизація карбону проходить інтенсивно за температури понад 773-873 К з утворенням первинних турбостратних структур [2]. Перехідні форми карбону, що утворилися за 623-723 К, представляють певний науковий інтерес, тому що вони визначають структуру та властивості карбонізованих та графітованих волокон за більш високих температур відпалення.

Технологічні схеми одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів:

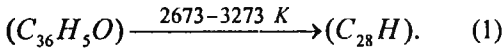
1) перша технологічна схема:



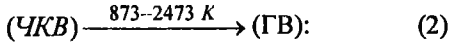
2) друга технологічна схема:



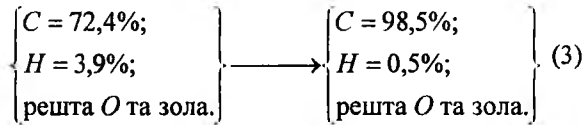
Під час термічного впливу відбуваються фізико-хімічні перетворення частинно-карбонізованих волокон у карбонізовані та графітовані за схемою [4]:



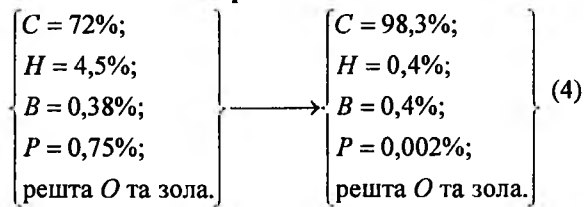
Процеси перетворення ЧКВ у ГВ під час нагріву волокна на основі ГЦ у печі зі швидкістю $30 \pm 5 \text{ K/хв.}$ у середовищі Аг від 873 до 2473 К привело до таких змін у складі карбонового волокна [4]:



а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації за 623 К:



б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації за 623 К:



При цьому, суттєво, що саме на стадії карбонізації від 873 до 1973 К спостерігаються значні фізико-хімічні перетворення: порядок хімічної реакції (n) та ефективна енергія активації (E), що визначені за ступенем перетворення водню за методом [4], не є сталими в межах температур 873-1473 К та 1473-1973 К [4]:

а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації: в інтервалі 873-1473 К: $n=0,5$; $E=0,335 \text{ кДж/моль}$; в інтервалі 1473-1973 К: $n=0,1$; $E=0,419 \text{ кДж/моль}$;

б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації: в інтервалі 873-1473 К: $n=2$; $E=62,802 \text{ кДж/моль}$; в інтервалі 1473-1973 К: $n=1$; $E=34,750 \text{ кДж/моль}$, а константа швидкості процесу перетворення (k) із зростанням

температури термообробки зменшується за лінійним законом [4], при цьому за температури $\sim 1500 \text{ K}$ спостерігається різке зменшення константи швидкості процесу перетворення карбонізованого волокна до самої межі початку графітації (1973-2073 К).

Це явище можна пояснити тим, що зростання ступеня перетворення карбонізованої структури зародкової турбостратної стає більш упорядкованою турбостратною, тобто збільшення температури приводить до якісних стрибків удосконалення речовини карбонового волокна і, як наслідок, змінюються і величини параметрів кінетичних характеристик протікання процесів перетворення, досягаючи максимуму за 1873-2073 К, при цьому, перетворення у карбонових волокнах, отриманих з частинно-карбонізованих, які піддані обробці антипіренами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в цьому температурному інтервалі набагато інтенсивніше, ніж для карбонових волокон без такої обробки. Це й забезпечує високу ступінь перетворень карбонових волокон у графітовані за 2473-2673 К з дійсно досконалою турбостратною структурою. До цього процес перетворень карбонових волокон характеризується: у ~ 188 раз на стадії 873-1473 К та у ~ 83 рази на стадії 1473-1973 К більшою ефективною енергією активації у присутності сполук В, Р, ніж без них. Таким чином, введення сполук В і Р у карбонове волокно значно збільшує ефективну енергію активації та максимальну ступінь перетворення на будь-якій температурній стадії, тому необхідний глибокий аналіз хімічних перетворень $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на поверхні карбонових волокон.

Таким чином, на процеси перетворення $\text{ЧКВ} \rightarrow \text{ГВ}$ впливають: природа та технологія отримання вихідних органічних волокон, умови частинної карбонізації [температура піролізу; природа газів захисного середовища; видалення або ні з поверхонь волокон золи та інших продуктів попереднього перетворення ЧКВ у КВ та ін., добавки сполук В, Р, Si, тяжких металів тощо]; умови карбонізації [температура карбонізації, швидкість руху тканини або волокна через піч – від 10 до

160 м/год. (час термообробки); природа газу захисного середовища; сила натягу та ступінь витяжки волокна тощо]; умови графітації [природа газу захисного середовища; температура графітації; швидкість руху тканини або волокна через піч (час термообробки); сила натягу волокна та ступінь витяжки волокна тощо].

Особливою властивістю карбонізованих волокон, у порівнянні з іншими волокнистими формами матеріалів, є збереження високих фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур [5, 6], що важливо при наповненні волокнами полімерної матриці.

Фізико-хімічні властивості проміжних плівок, які утворюються на поверхнях пари тертя метал – композит, визначаються властивостями карбонізованих волокон та твердих мастил. При цьому, роль рідини, пари та газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [7]. Але виявилось, що залишкові кількості пари та газів у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS_2 , але для графіту цей вплив значний [7].

У мас-спектрах вихідного графіту виявлені [8] маси $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(\text{C}_3\text{H}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$, $49(\text{C}_4\text{H}^+)$, а після відпалення за 3273 К в інертному газі ще й $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, але, після прогріву у вакуумній камері, маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого за 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені такі маси: $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, 17 , $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(\text{CO}^+)$ [8].

Таким чином, з точки зору механізму мастильної дії твердих мастил (особливо карбонізованих матеріалів), правильного вибору їх для створення пар тертя головною проблемою є виявлення взаємодії газового середовища з поверхнями твердих мастил, у першу чергу O_2 атмосфери з карбоном.

Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газівиділення у вакуумі можна очікувати для карбонізованих волокон як наповнювачів полімерів. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, при контакті з оточуючим середовищем та в процесах термомеханічної дії, розмелу, в процесах тертя та зношування тощо.

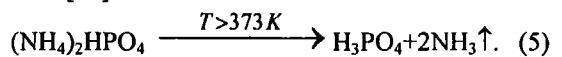
Процес отримання карбонізованих волоконних матеріалів (КВМ) із гідратцелюлози (ГЦ) складається з таких стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітація в інертному середовищі [2, 5]. За температурою кінцевої термообробки (T_k) карбонізовані матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ($T_k = 473\text{-}823\text{ К}$), які містять до 65 % карбону; карбонізовані ($T_k = 1123\text{-}1873\text{ К}$), які містять до 98 % карбону; графітовані ($T_k = 2073\text{-}3473\text{ К}$), які містять до 99,9 % карбону [6]. Час проведення карбонізації та графітації

коливається від декількох секунд до 2,5 год. [2, 6]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонізованого волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073-2173 К, виходячи з того, що за цих температур спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонізованого волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної (двовимірної) структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах [2]. Зокрема виявлено, що ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбонізовані волокна, а також під час тертя та зношування [9].

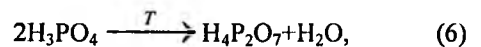
У низці робіт [9-18] вивчалось газівиділення з поверхні карбонізованих волокон у надвисокому вакуумі.

I. Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон

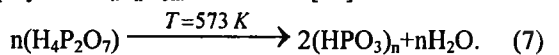
Використовуючи [19-21], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, що нанесені на поверхню вихідного волокна ГЦ-1, у процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонізованого волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [20]:



За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_T = 316\text{ К}$ [20]) вже втрачає $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [20] і за 473 К [21], 533 К [20] утворюється димер пірофосфатної кислоти [21] (температура топлення $T_T = 334\text{ К}$ [20]):



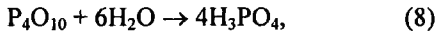
з якої за 573 К [20, 21] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$, де $n = 3\text{-}8$ [19]:



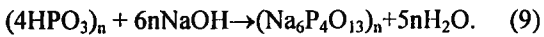
Полімери $(\text{HPO}_3)_n$ мають $T_T \sim 313\text{ К}$ і $T_{\text{крит.}} \sim 1073\text{ К}$ [20]. Під час подальшого підвищення температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна кислота $(\text{HPO}_3)_n$ при охолодженні досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетрадрів ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [21]. Під час подальшого підвищення температури полімер $(\text{HPO}_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [21]. Під час сильного нагріву полімер $(\text{HPO}_3)_n$ послідовно (частками) втрачає P_4O_{10} , утворюючи полімери $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_n$ і

далі $m[\text{H}_3\text{PO}_4]$, яка уявляє собою агрегати молекул із $m = 2 \dots 10^5$ атомів фосфору і $T_T = 315,5 \text{ К}$ [19, 20].

Соли метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т.ч. і фосфат бору $(\text{BPO}_4)_n$ ($T_T = 1723 \text{ К}$) у вигляді тривимірної сітки [21]. Поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на поверхні карбонового волокна фазу скла [19]. Під час гідратації циклічної $(\text{HPO}_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або під час контакту з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду [21]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти за кімнатної температури ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [19]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонового волокна УТМ-8, отриманого в присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за температури кінцевої термообробки $T_K = 1123 \text{ К}$ у середовищі CH_4 , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з AgNO_3 ; $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та яечним білком показали на йон $(\text{PO}_4)^{3-}$. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах водяних витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота, тому під час титрування фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:



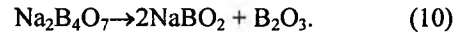
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [22], що бор під час високотемпературного піролізу волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном. За даними ІЧ-спектроскопії, під час піролізу фенол-формальдегідних смол за $T > 873 \text{ К}$ водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензенного кільця.

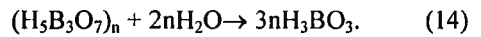
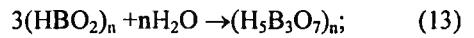
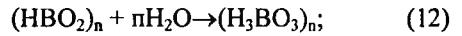
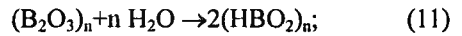
Аналогічно проходять процеси під час термообробки карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН-волокон. Ці процеси приводять до того, що за $T_K = 873\text{-}1073 \text{ К}$ утворюється активний карбон. Чим більше легких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення натрій тетраборату, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [19-21]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже за $T_K < 673 \text{ К}$ [20]. Тоді перетворення антипірену за $T_K > 673 \text{ К}$ слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_T = 1014 \text{ К}$ [20] і температуру розкладу $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848 \text{ К}$ [20]. За низьких температур (до $923\text{-}973 \text{ К}$) відбувається розклад

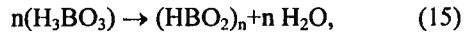
тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням бор оксиду:



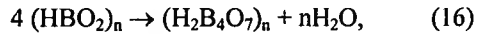
Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_m \sim 873 \text{ К}$, температура топлення кристалів $T_T \sim 567 \text{ К}$ [20], 573 К та 723 К [19], 738 К [20, 21] і температура кипіння $T_{\text{кип.}} = 2133 \text{ К}$ [20], 2523 К [19], тому під час термообробки за $T_K \geq 723 \text{ К}$ ГЦ-волокна з просоченням натрій тетраборатом, B_2O_3 будуть знаходитися у стопленому вигляді і під час охолодження будуть утворювати фазу скла [19]. B_2O_3 під час взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і за подальшого приєднання води утворюється ортоборна кислота з виділенням $76,5 \text{ кДж}$ тепла [19]:



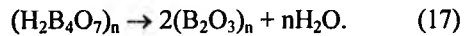
Оскільки реакції проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т-450 ($T_K = 723 \text{ К}$) дають у водяній витяжці $\text{pH} < 7$. Під час нагрівання H_3BO_3 починає розкладатися за $T > 343 \text{ К}$ і втрачає вже за 573 К 1,5 молекули H_2O [20], а під час подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується в метаборну [21]:



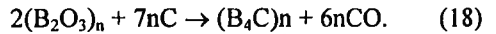
і далі – в тетраборну [21]:



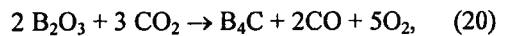
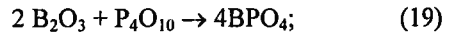
і в решті-решт – в борний ангідрид [21]:



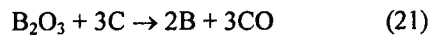
Автори [22] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за $1473\text{-}1573 \text{ К}$ (так, за 10 год. витримки за 1500 К утворюється 40-50% карбідів) за схемою [19]:



Окрім того, для кристалічного B_2O_3 ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса $G_{\text{Г}}^0 = -1194 \text{ кДж/моль}$ [19] (де $\Delta G_{\text{Г}}^0$ – зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) [19]:



і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном за надвисоких температур [19]. Так, для реакції:

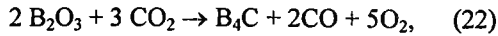


зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню [19]: $\Delta G_T^0 = 950 - 0,494T$ [кДж].

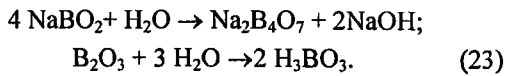
Тоді, за температури м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G_{873}^0 = +519 \text{ кДж}$, за температур топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G_{567}^0 =$

+670 кДж та $\Delta G_{738}^0 = +585$ кДж, а за температур кінцевої термообробки карбонового волокна $T_k = 723-1873$ К ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G_{723}^0 = +593$ до $\Delta G_{1873}^0 = +25$ кДж. І лише за $T_k = 2273-2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочинного (без витрат роботи або інших форм енергії) протікання хімічної реакції у прямому напрямку: $\Delta G_T^0 < 0$, тобто, ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G_{2273}^0 = -173$ до $\Delta G_{2673}^0 = -370$ кДж. Ці температури вищі за температури кипіння B_2O_3 за $p^0 = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G_{2133}^0 = -104$ кДж (викликає сумнів, що за таких температур придатне рівняння $\Delta G_T^0 = f(T)$, наведене в [19]).

За $T = 2573-2773$ К реакція:

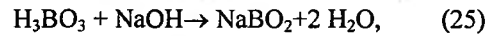
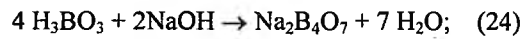


проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{кип}(B_2O_3) = 2133$ К, $T_{кип}(NaBO_2) = 1707$ К, то $NaBO_2$ частково випаровується за високих температур (1500-1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 за $T > 2140-2200$ К). Тому, водневий показник рН водяних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473$ К) має $pH > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку рН водяних витяжок зумовлений гідролізом $NaBO_2$ та B_2O_3 водою за схемою:



Під час нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(BO_3)^{3-}$, а кінцевим

продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [19]:



врахуємо при цьому, що водяні розчини $Na_2B_4O_7$, внаслідок гідролізу, дають лужну реакцію. Тому, вільного луку у витяжках із карбонових волокон не виявлено.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон, карбонізації і графітації карбонових волокон) $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термотривких сполук.

II. Взаємодія кисню з карбоном

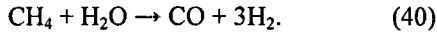
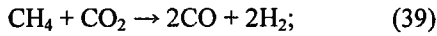
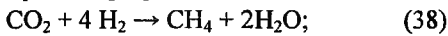
Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно O; H) з утворенням груп [23] за моделлю [5].

Взаємодія кисню з карбоном волокон ймовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утворення простих оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло ΔH^0 за стандартних умов ($T = 298$ К та тиску $p = 0,101325$ МПа), константи рівноваги K_p^0 (за $p = 0,101325$ МПа) за 1073 та 1573 К і відносна швидкість хімічних реакцій W за 1073 К та тиску $p = 0,10132$ МПа простих реакцій газо-графітових систем приведені в [23]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 1).

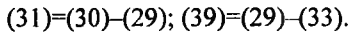
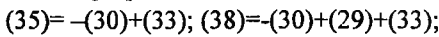
Таблиця 1
Тепло (ΔH_{298}^0), константи рівноваги (K_p^0) і відносна швидкість (W) простих хімічних реакцій газо-графітових систем [23]

№ реакції	Реакція	ΔH_{298}^0 , кДж	$\lg K_p^0$		W
			1073 К	1573 К	
(26)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(27)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(28)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	
(29)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(30)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(31)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	
(32)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	
(33)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$
(34)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	
(35)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	
(36)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	
(37)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

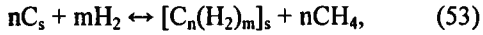
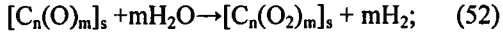
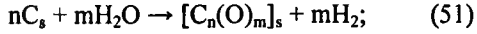
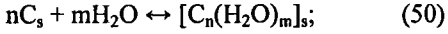
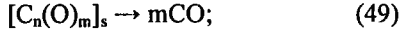
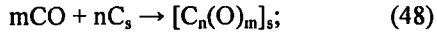
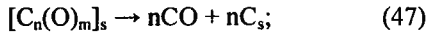
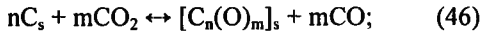
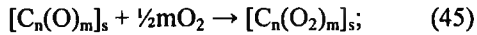
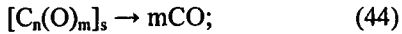
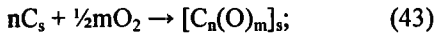
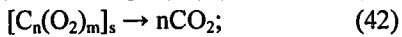
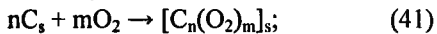
Можливі реакції [24]:



Більшість реакцій (26) – (29), (31), (33) – (37) екзотермічні. Реакція (27) на 5-8 порядків перевищує інші реакції. Згідно [23], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) за $T < 1500 \text{ K}$ практично не відбувається, тоді реакції (26) – (37) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей $\text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$ необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення CO та (або) CO_2 . Звідси можливі такі прості вторинні реакції C із H_2O , H_2 , CO_2 та інші: (29), (30), (31), (33), (35), (38), (39), при цьому лише реакції (29), (30), (33) є незалежними [23]:

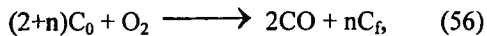
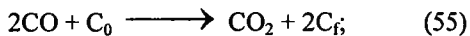
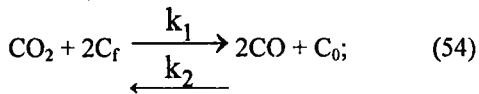


Враховуючи дані [23] та табл. 1, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах карбонових волокон C_s можна представити такими рівняннями:

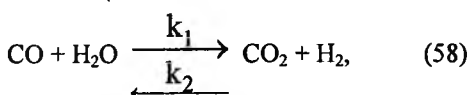
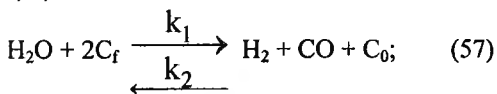


де $n > m$.

За [25], використовуючи [26], запишемо:

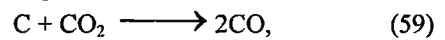


де $n=0, 1, 2$;

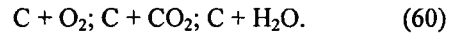


де C_0 – зайняті активні центри на поверхні вуглецевих волокон; C_f – вакантні активні центри на поверхні вуглецевих волокон. Некаталітичне окиснення поверхні карбонових волокон можна

звести до схеми реакції:



а каталітичне окиснення до взаємодій поверхні карбонових волокон з O_2 , CO_2 , H_2O :



Вода каталізує реакції (26) і (41). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією отримання та інтенсивним дробленням у високообертвовому пристрої МРП-1; дисмембраторі, дезинтеграторі), то можливе утворення комплексів $[\text{C}_3(\text{O})_2]_s$.

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагріву в певній ділянці температур із утворенням H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 та визначеної суміші CO/CO_2 . Молярне співвідношення CO/CO_2 не є сталим за різних температур і тисків, що пояснюється протіканням вторинних реакцій під час руйнування комплексів [27]. Так, за даними термогравіметричного аналізу в інертному середовищі для чотирьох карбонових волокон VYB , які містили більше 90% карбону, знайдено, що процес втрати маси починається за 825-845 K і максимальна втрата маси спостерігається за 1140-1150 K [22]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані за 823 K (виключено вплив вологості зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

Втрати маси автор [27] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону. За кривою розподілу Гавса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу [27] видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону CO і CO_2 у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO_2 тут становило 1,64). За відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії C , O_2 , CO_2 , H_2O у поверхневих шарах карбонових волокон є складним. У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO_2 , H_2 , H_2O між собою та з C_s із утворенням CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO і H_2O (табл. 2); CO і H_2 з утворенням $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ та CO , H_2 і C_nH_{2n} із утворенням $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ (табл. 3) [23].

Органічні продукти взаємодії за термічної, термомеханічної дії хімічно-активного середовища утворюють гідроперекиси і карбоперекиси, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли.

Первинний акт окиснення C_s (до 873 K) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H_2 , H_2O , CO_2 , CO . За даними [27] активні центри, які сорбують H_2O , займають ~2% поверхні графіту, а $(\text{CO}_2 + \text{CO})$ ~0,5%.

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хімічних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [23]

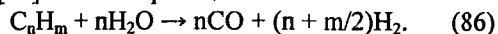
№ реакції	Реакція	300 K		1000 K	
		ΔH^0 , кДж	Lg K_p^0	ΔH^0 , кДж	Lg K_p^0
(61)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(62)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(63)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(64)	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(65)	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(66)	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(67)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(68)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 6\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-240	27,4	-280	1,4
(69)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(70)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(71)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+256	-	+256	-
(72)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	+676	-	+700	-
(73)	$\text{CO}_2 + \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}$	+146	-23	+144	-5,6
(74)	$\text{CO}_2 + 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{CO}$	+187	-35	+175	-13,0
(75)	$\text{CO}_2 + 4\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{CO}$	+360	-44	+353	2,1

Таблиця 3

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хімічних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [23]

№ реакції	Реакція	300 K		600 K	
		ΔH^0 , кДж	Lg K_p^0	ΔH^0 , кДж	Lg K_p^0
(76)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-91,9	-	-	-
(77)	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(78)	$3\text{CO} + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(79)	$4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(80)	$5\text{CO} + 10\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(81)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(82)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(83)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(84)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(85)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	-129,5	7,8	-132	-2,9

За [23] можлива реакція:



Під час термомеханічної дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до

реакції окиснення до комплексів. Під час подрібнення карбонових волокон або під час тертя та зношування в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [28]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону C_i^* , які є рухливі вже за 293 К, витискують із вузлів кристалічної ґратки неактивовані атоми карбону C_s у міжвузловій позиції C_i . Атоми C_i захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу $C_i^*C_s$, $C_i^*O_i$, $C_i^*O_iV_2$ та інші, де O_i – атом кисню в міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

У [29] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573-773 К, 873-1173 К і преципітації кисню за 973-1373 К. Ймовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється

преципітація кисню. При цьому виникають значні пружні напруження на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [30].

Можна допустити, що поруч із преципітацією кисню проходить процес утворення комплексів типу $[C_mO_n]$, з яких самими простими будуть комплекси типу $[C(O)]$, $[C(O)_2]$. Комплекси C_sO_i перетворюються у C_iO_i і далі $[C(O)_m]$, $[C_n(O)_m]$. Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів $[C(O)]$ та $[C(O)_i]$ і $[C(O)_2]$: $E[C_s(O)] = 1,1$ еВ [29]; $E[C_s(O)_i] = 0,8$ еВ; $E[C_s(O)_2] = 1,0$ еВ. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [28].

Використані літературні джерела інформації

1. А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Журнал Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 23 (3), 259 (1978).
2. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
3. В.С. Комбалов, Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа (Наука, Москва, 1971).
4. Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев, Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняскэ, Кишинёв, 1975).
5. Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никинов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Киев, 1978).
6. В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко, Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняскэ, Кишинев, 1975).
7. R.H. Savage, J. Appl.Phys., 19 (1), (1948).
8. Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Гаулин, Новое о смазочных материалах (Химия, Москва, 1967).
9. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Вопросы химии и химической технологии, 1, 134 (2004).
10. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Полімерний журнал, 26 (2), 93 (2004).
11. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Вопросы химии и химической технологии, 1, 130 (2005).
12. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 6 (4), 632 (2005).
13. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 274 (2006).
14. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (1), 140 (2007).
15. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 374 (2007).
16. Г.О. Сиренко, Л.Я. Мідак, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (3), 621 (2008).
17. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, V, 31 (2008).
18. Г.О. Сиренко, Л.Я. Мідак, М.Б. Складанюк, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 215 (2009).
19. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия (Химия, Москва, 1981).
20. Краткий справочник химика (Госхимиздат, Москва, 1954).
21. В.Б. Толстогузов, Неорганические полимеры (Наука, Москва, 1967).
22. Ю.Н. Медведев, Неорганические материалы, 10 (2), 2240 (1974).
23. Yu.M. Zhogov, Thermo-dynamics of Chemical Processes (MIR, Москва, 1987).
24. Н.Б. Демкин, Контактное шероховатых поверхностей (Наука, Москва, 1970).
25. С. Эрган, М. Ментсер, Химические и физические свойства углерода (Мир, Москва, 1969).
26. К.П. Бунин, А.А. Баранов, БСЭ, 7, 261 (1972).
27. J. Shapiro, 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ (Bechlenem, 1971), p. 83.
28. Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский, Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы, 21 (5), 739 (1985).
29. O. Lerouelle, Phys. status Solid (a), 67 (1), 177 (1981).
30. T.V. Tan, W.K. Tice, Phil. Mag., 34 (4), 615 (1976).

Сиренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Складанюк Марія Богданівна – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ

УДК 54(075.8); 546(075); 544(075.8)

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук

Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія неорганічна» (для студентів спеціальності «Біологія»)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Татарчук Т.Р., Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія неорганічна» (для студентів спеціальності «Біологія»). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 7 с.

Репрезентовано програму навчальної дисципліни «Хімія неорганічна», яка належить до циклу природничо-наукової підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр напряму підготовки 6.040101 «Біологія». Програма складається із двох частин: теоретичні основи неорганічної хімії та хімія елементів. Перша частина програми містить наступні розділи: основні поняття та закони хімії; будова атома; Періодична система хімічних елементів та Періодичний закон; класи неорганічних сполук; координаційні сполуки; розчини; хімічний зв'язок; основи термодинаміки та хімічної кінетики; оксидаційно-відновні реакції; основи електрохімії. Друга частина програми містить питання, які стосуються хімії елементів Періодичної системи та їх сполук.

Друкуються за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Програма навчальної дисципліни складена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки бакалавра напряму підготовки 6.040101 «Біологія». Літ. джерел 83.

Ключові слова: хімія, моль, атомна маса, атом, орбіталь, хімічний елемент, еквівалент, Періодичний закон, Періодична система елементів, електронегативність, валентність, ступінь оксидації, оксид, гідроксид, кислота, основа, сіль, хімічний зв'язок, гібридизація, комплексна сполука, хімічна термодинаміка, розчин, концентрація розчиненої речовини, водневий показник, буферний розчин, гідроліз, метал, неметал, Гідроген, Оксиген, Сульфур, Нітроген.

Навчальна програма поступила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

I. Теоретичні основи неорганічної хімії

1.1. Основні поняття та закони хімії.

Атомно-молекулярне вчення у сучасній хімії. Атом, молекула. Хімічний елемент. Відносна атомна маса. Відносна молекулярна маса. Моль. Молярна маса речовини. Проста та складна речовина. Алотропія. Хімічні формули: молекулярні, графічні, електронні, структурні. Хімічна реакція, її ознаки.

Стехіометричні закони. Закон збереження маси та енергії. Закон сталості складу. Стехіометричні та нестехіометричні сполуки. Закони газового стану: закон Авогадро та висновки з нього, рівняння Менделєєва-Клапейрона. Закон кратних відношень. Закон еквівалентів. Хімічний еквівалент елемента. Молярна маса еквіваленту простої та скла-

дної речовини. Молярна маса еквіваленту оксидника та відновника. Молярний об'єм еквіваленту.

1.2. Будова атома. Періодична система хімічних елементів та Періодичний закон.

Квантово-механічна модель атома. Будова ядра. Протон. Нейтрон. Ізотопи. Означення хімічного елемента. Корпускулярно-хвильовий дуалізм електрону. Хвильова функція. Квантові числа. Атомні орбіталі. Графічне зображення атомних орбіталей.

Структура електронних оболонок атомів. Порядок заповнення атомних орбіталей електронами у багатоелектронних атомах. Принцип Паулі. Правило Гунда. Правило Клечковського. Повні та скорочені електронні формули атомів хімічних елементів. Явище провалу електронів.

Періодичний закон, його сучасне формулювання. Довга та коротка форми Періодичної системи хімічних елементів. Класифікація елементів у Періодичній системі.

Радіус атомів та йонів. Зміна розміру атомів за Періодичною системою. Енергетичні характеристики хімічних елементів: енергія йонізації, енергія спорідненості до електрону, електронегативність.

Ступінь оксидації (СО) як фундаментальна величина в неорганічній хімії. СО хімічних елементів А-підгруп. СО хімічних елементів В-підгруп.

1.3. Класи неорганічних сполук. Координаційні сполуки.

Класифікація неорганічних сполук за їх складом, хімічними та функціональними ознаками. Номенклатура неорганічних сполук. Прості речовини. Metали і неметали в Періодичній системі. Границя Цинтля. Бінарні сполуки, їх склад і будова.

Оксиди. Типи оксидів: солетворні і несолетворні; основні, кислотні, амфотерні. Залежність хімічного характеру оксидів від положення елемента у Періодичній системі та від ступеня оксидації елемента. Способи отримання оксидів. Хімічні властивості оксидів.

Гідроксиди. Номенклатура гідроксидів. Типи гідроксидів. Кислотно-основний характер дисоціації гідроксидів залежно від положення елемента в Періодичній системі. Кислоти. Основність кислот. Класифікація кислот. Номенклатура кислот. Отримання та хімічні властивості. Основи. Кислотність основ. Номенклатура основ. Сильні основи (луги) і слабкі основи. Отримання основ. Хімічні властивості основ. Амфотерні гідроксиди. Номенклатура. Отримання амфотерних гідроксидів. Хімічні властивості амфотерних гідроксидів.

Солі оксигеновмісних і безоксигенових кислот. Типи солей: середні, кислі, основні (гідроксо- і оксосолі), подвійні, змішані та комплексні. Номенклатура солей. Отримання солей. Хімічні властивості солей.

Комплексні сполуки. Основні поняття координаційної хімії (комплексна сполука, центральна частинка, ліганд, донорний атом, координаційна сфера, координаційне число, дентатність). Чинники, які визначають здатність атомів і йонів виступати в ролі комплексоутворювачів. Розташування типових комплексоутворювачів у Періодичній системі. Зміна координаційних чисел атомів елементів за групами Періодичної системи.

Типи координаційних сполук. Сучасна номенклатура, просторова будова координаційних сполук. Катионні, аніонні та нейтральні комплекси. Класифікація комплексних сполук. Ліганди координаційних сполук. Хімічні та фізико-хімічні ознаки утворення комплексів у розчинах. Дисоціація комплексів. Константа стійкості – найважливіша характеристика комплексних сполук.

Застосування координаційних сполук. Роль комплексних сполук у природі (ферменти, хлорофіл, гемоглобін, комплексні сполуки мікроелементів у живленні рослин, ліки і отрути).

1.4. Розчини.

Розчини. Класифікація розчинів за агрегатним

станом їх компонентів: газові, рідкі, тверді розчини. Розчинення як фізико-хімічний процес. Теорії розчинів. Уявлення про «розчинник» і «розчинену речовину». Розчини насичені, ненасичені, перенасичені, концентровані та розбавлені.

Розчинність речовин. Коефіцієнт розчинності. Вплив природи розчиненої речовини і розчинника, температури і тиску на розчинність речовин.

Колігативні властивості розчинів. Явище осмосу, причини його виникнення. Осмотичний тиск розчину. Біологічна роль осмосу. Діаліз.

Способи вираження кількісного складу розчинів: масова частка розчиненої речовини, молярна частка розчиненої речовини, молярна концентрація речовини, молярна концентрація еквівалентів речовини (нормальність), титр, молярність. Визначення нормальності кислоти методом титриметричного аналізу. Принципи та техніка титриметричного аналізу.

Рівноваги в розчинах електролітів. Теорія електролітичної дисоціації. Сольватація (гідратація) йонів у розчині. Сильні та слабкі електроліти. Ступінь дисоціації і константа дисоціації електролітів. Чинники, які впливають на їх величини (природа електроліту, природа розчинника, температура, концентрація розчину, вплив однойменних йонів). Методи визначення ступеня електролітичної дисоціації. Сучасні погляди на процеси електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.

Вода як розчинник. Автопротоліз води. Константа дисоціації води. Йонний добуток води. Вплив температури на йонний добуток води. Водневий показник середовища (рН). Гідроксильний показник середовища (рОН). Методи вимірювання рН. Кислотно-основні індикатори. Розрахунок рН середовища для розчинів заданих концентрацій.

Обмінні реакції між йонами у водних розчинах. Загальні умови їх протікання до кінця (утворення малодисоційованої сполуки, утворення малорозчинної сполуки, утворення газоподібної сполуки). Повні та скорочені йонні рівняння.

Буферні розчини. Розрахунок рН буферної системи (на прикладі ацетатного та аміачного буферів). Механізм дії ацетатного буферу. Буферна ємність. Біологічні буферні системи.

Важкорозчинні електроліти. Рівновага між осадом і насиченим розчином. Добуток розчинності та розчинність речовин. Вплив однойменних йонів на розчинність речовин. Умови випадання та розчинення осаду.

Гідроліз солей. Гідроліз солей за катионом і за аніоном. Молекулярні та йонні рівняння гідролізу. Ступінчастий гідроліз багатозарядних йонів. Умови протікання реакцій гідролізу до кінця. Ступінь гідролізу. Вплив концентрації розчину, температури, рН середовища на ступінь гідролізу. Константа гідролізу та її зв'язок з константами дисоціації кислот і основ, які утворюють сіль. Умови пригнічення гідролізу.

1.5. Хімічний зв'язок.

Ковалентний зв'язок. Способи перекривання електронних орбіталей. σ -, π - та δ - зв'язки. Метод валентних зв'язків. Обмінний та донорно-акцепторний механізми утворення ковалентного зв'язку (на прикладах йонів NH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Прості типи гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 (на прикладі атомів Берилію, Бору, Карбону, Нітрогену, Оксигену). Переваги та недоліки методу валентних зв'язків. Енергія зв'язку. Довжина зв'язку. Кратність зв'язку. Полярність зв'язку. Дипольний момент молекул. Полярні і неполярні молекули. Напрявленість хімічних зв'язків. Опис ковалентного зв'язку методом молекулярних орбіталей (ММО). Енергетичні діаграми МО двоатомних молекул.

Йонний зв'язок. Умови утворення йонного зв'язку. Ненапрявленість і ненасиченість йонного зв'язку. Розміри позитивно і негативно заряджених йонів. Координаційне число йону в кристалі. Поляризує дію і здатність до поляризації йонів.

Водневий зв'язок. Енергія і довжина водневого зв'язку. Вплив водневого зв'язку на властивості речовин. Особливості гідрогенфлуориду, води, амоніаку, зумовлені водневими зв'язками. Утворення надмолекулярних структур за участю водневих зв'язків. Водневий зв'язок у білках.

Металічний зв'язок. Металічний стан і його особливості. Зонна теорія твердого тіла. Типи твердих тіл із позиції зонної теорії: метали, напівпровідники, ізолятори (діелектрики).

Міжмолекулярна взаємодія. Сили Ван-дер-Ваальса. Орієнтаційна, індукційна та дисперсійна взаємодія. Чинники, які визначають енергію міжмолекулярної взаємодії: величина дипольного моменту молекул, здатність молекул до поляризації, розміри молекул. Енергія вандерваальсового зв'язку. Ненасиченість та ненапрявленість вандерваальсового зв'язку. Вплив вандерваальсових взаємодій на властивості речовин.

1.6. Основи термодинаміки та хімічної кінетики.

1.6.1. Хімічна термодинаміка.

Основні поняття термодинаміки: термодинамічна система, параметри та функції стану, температура, внутрішня енергія, тепло, термодинамічна робота. Системи відкриті, закриті та ізольовані. Екстенсивні та інтенсивні властивості системи.

Перше начало термодинаміки, його зміст, математичне вираження. Ентальпія. Співвідношення ентальпії і внутрішньої енергії системи. Стандартний стан речовини. Стандартна ентальпія утворення речовини. Стандартна ентальпія хімічної реакції. Зміна ентальпії у ході реакції і напрям протікання реакції.

Тепловий ефект реакції та його експериментальне визначення. Термохімічні рівняння. Закон Гесса і його практичне використання. Наслідки із закону Гесса.

Друге начало термодинаміки. Напрямок процесів. Самовільні процеси. Поняття про ентропію.

Стандартна ентропія речовини. Вплив температури на величину ентропії. Стандартна зміна ентропії системи під час хімічних реакцій. Процеси, які супроводжуються збільшенням та зменшенням ентропії (приклади).

Об'єднання першого та другого начал термодинаміки. Енергія Гіббса як основний критерій напряму самовільних процесів. Співвідношення між енергією Гіббса, ентальпією і ентропією системи. Стандартна енергія Гіббса утворення речовини. Оцінка напряму та повноти протікання реакції за величиною і знаком зміни енергії Гіббса.

1.6.2. Кінетика хімічних реакцій.

Швидкість хімічної реакції. Закон дії мас Гульдберга-Вааге, його застосування для гомогенних і гетерогенних процесів. Молекулярність і порядок реакції. Лімітуюча стадія реакції. Константа швидкості хімічної реакції. Кінетичні криві для вихідних речовин і продуктів реакції. Методи визначення порядку реакції і константи швидкості. Вплив температури на швидкість хімічної реакції. Температурний коефіцієнт швидкості. Наближене правило Вант-Гоффа. Енергія активації. Рівняння Арреніуса.

Каталіз. Вплив каталізаторів на швидкість хімічної реакції. Гомогенні і гетерогенні каталітичні реакції. Механізм каталізу. Активні центри на поверхні каталізаторів. Автокатализ. Ферментативний катализ. Інгібування реакції. Приклади практичного використання каталізаторів для зміни швидкості реакцій.

Зворотні та незворотні хімічні реакції. Хімічна рівновага. Залежність положення рівноваги від температури, концентрації і тиску. Константа хімічної рівноваги та чинники, які визначають її величину. Зсув хімічної рівноваги під час зміни зовнішніх умов. Принцип Ле-Шательє.

1.7. Оксидаційно-відновні реакції. Основи електрохімії.

Відновники та оксидники. Залежність оксидаційно-відновних функцій атомів елементів від їх розташування у Періодичній системі. Електронні рівняння процесів оксидації та відновлення. Найголовніші сполуки в оксидаційно-відновних реакціях у лабораторіях та в промисловості. Оксидаційно-відновна двоїстість. Продукти відновлення калій перманганату та калій біхромату в залежності від рН середовища розчинів. Класифікація оксидаційно-відновних реакцій.

Складання оксидаційно-відновних реакцій за формальним принципом (електронний баланс) та за принципом йонно-електронних напіврівнянь. Значення оксидаційно-відновних процесів у природі та життєдіяльності людини.

Електрохімічні процеси. Рівновага на межі поділу фаз метал-розчин. Подвійний електричний шар. Стандартний водневий електрод. Електродні потенціали металів. Залежність електродного потенціалу від умов проведення реакції. Рівняння Нернста. Ряд стандартних електродних потенціалів.

лів (електрохімічний ряд напруг металів). Положення металів у ряді напруг і можливість їх взаємодії з водою; водними розчинами кислот і лугів; солями інших металів.

II. Хімія елементів

2.1. Загальна характеристика хімічних елементів. Поширеність у природі. Класифікація хімічних елементів. Закономірності зміни властивостей у групах неперехідних і перехідних елементів.

2.2. Гідроген. Будова атома. Ізотопи. Знаходження в природі, методи отримання водню у лабораторії і промисловості. Фізичні та хімічні властивості. Гідриди металів і неметалів. Застосування та біологічна роль Гідрогену.

2.3. Елементи VIIA групи. Електронна будова та властивості атомів. Знаходження в природі, методи отримання простих речовин у лабораторії і промисловості. Фізичні та хімічні властивості простих речовин. Взаємодія галогенів з водою.

Сполуки галогенів з Гідрогеном. Фізичні та хімічні властивості гідроген галогенідів. Гідрогенгалогенідні кислоти. Флуоридна та хлоридна кислоти, їх отримання і застосування. Галогеніди металів і неметалів.

Оксигенвмісні сполуки галогенів. Оксиди. Оксиокислоти Хлору, Броду та Іоду; їх кислотні та оксидційно-відновні властивості. Солі оксиокислот.

Застосування та біологічна роль галогенів та їх сполук.

2.4. Елементи VIA групи. Електронна будова та властивості атомів. Знаходження у природі, методи отримання простих речовин у лабораторії і промисловості. Фізичні та хімічні властивості простих речовин.

Оксиген. Розповсюдженість у природі. Кисень, озон. Оксиди металів (основні, амфотерні та кислотні) і неметалів (кислотні, несолетвірні). Отримання і застосування оксидів. Пероксиди та супероксиди. Вода та гідроген пероксид. Діаграма стану води. Застосування та біологічна роль Оксигену та його сполук.

Сульфур. Розповсюдженість у природі. Алотропні модифікації. Гідридні сполуки Сульфур, сульфіді і полісульфіді. Відновні властивості H_2S та сульфідів. Розчинність та гідроліз сульфідів. Отримання і застосування гідроген сульфід. Оксиди Сульфур, будова молекул. Сульфатна і сульфатна кислоти: отримання, кислотні та оксидційно-відновні властивості. Сульфати та гідрогенсульфати. Застосування та біологічна роль Сульфур та його сполук.

Селен, Телур. Гідридні сполуки. Вищі оксигенвмісні кислоти: формули сполук та зміна кислотності основних та оксидційно-відновних властивостей у ряду Сульфур-Селен-Телур. Застосування і біологічна роль Селену, Телуру та їх сполук.

2.5. Елементи VA групи. Електронна будова і

властивості атомів. Знаходження в природі. Фізичні та хімічні властивості простих речовин.

Нітроген. Сполуки Нітрогену з Гідрогеном. Амоніак. Будова молекули. Отримання, фізичні та хімічні властивості, застосування амоніаку. Амоніак як основа. Солі амонію.

Оксиди Нітрогену. Будова молекул. Фізичні та хімічні властивості. Нітритна та нітратна кислоти. Нітрити та нітрати. Їх оксидційні властивості. Одержання і застосування.

Застосування та біологічна роль Нітрогену та його сполук.

Фосфор. Алотропні модифікації: білий, червоний та чорний фосфор. Хімічні властивості білого фосфору: реакції з оксидниками, кислотами та лугами. Сполуки Фосфору із Гідрогеном. Оксиди Фосфору. Оксигенвмісні кислоти Фосфору (III, V): будова аніонів, кислотні та оксидційно-відновні властивості. Отримання, властивості та застосування ортофосфатної кислоти та ортофосфатів. Фосфатна буферна система. Поліфосфатні кислоти та поліфосфати. АТФ. Застосування та біологічна роль Фосфору та його сполук.

Арсен, Стибій і Бісмут. Фізичні та хімічні властивості. Сполуки Арсену, Стибію і Бісмуту: гідридні сполуки, вищі оксигенвмісні кислоти. Застосування та біологічна роль.

2.6. Елементи IVA групи. Електронна будова та властивості атомів. Зміна властивостей простих речовин у групі (діелектрики, напівпровідники, метали). Знаходження у природі. Фізичні та хімічні властивості. Сполуки елементів IVA групи з Гідрогеном.

Карбон. Алотропні модифікації. Оксиди Карбону, карбонатна кислота та її солі. Карбонатні буферні системи.

Силіцій. Оксид Силіцію і силікатні кислоти. Силікати в природі та промисловості. Силікагель, його адсорбційні властивості. Скло.

Германій, Станум, Плюмбум. Оксиди та гідроксиди Стануму та Плюмбуму: кислотно-основні та оксидційно-відновні властивості.

2.7. Елементи IIIA групи. Електронна будова та властивості атомів.

Бор. Розповсюдженість у природі. Фізичні та хімічні властивості. Сполуки бору: бориди, борани, бор оксид, боратні кислоти. Поліборати і бура.

Алюміній. Знаходження в природі, отримання і застосування алюмінію. Алюмотермія. Фізичні та хімічні властивості. Оксид і гідроксид Алюмінію. Солі. Комплексні сполуки.

2.8. Елементи IA групи. Лужні метали. Електронна будова і властивості атомів. Зміна властивостей простих речовин у групі. Знаходження в природі. Фізичні властивості. Хімічна активність лужних металів. Гідриди, оксиди, гідроксиди, пероксиди. Солі. Застосування та біологічна роль сполук Натрію і Калію. Забарвлення полум'я солями лужних металів.

2.9. Елементи ІІА групи. Берилій, Магній і лужноземельні метали. Електронна будова і властивості атомів. Знаходження в природі. Фізичні та хімічні властивості. Властивості гідридів, оксидів, пероксидів, гідроксидів і солей. Тимчасова та постійна твердість води, методи її визначення та усунення. Застосування та біологічна роль сполук Магнію і Кальцію. Забарвлення полум'я солями лужноземельних металів.

2.10. Елементи ІVВ групи: Титан, Цирконій, Гафній. Електронна будова та властивості атомів. Ступені оксидзації і їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Оксиди, гідроксиди та галогеніди металів ІVВ групи. Застосування та біологічна роль.

2.11. Елементи VВ групи: Ванадій, Ніобій, Тантал. Електронна будова та властивості атомів. Ступені оксидзації, їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Оксиди та гідроксиди: кислотно-основні та оксидацийно-відновні властивості. Катйонні і анійонні комплекси. Застосування та біологічна роль.

2.12. Елементи VІВ групи: Хром, Молібден, Вольфрам. Електронна будова і властивості атомів. Ступені оксидзації і їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Оксиди та гідроксиди: кислотно-основні та оксидацийно-відновні властивості. Ізо- і гетерополікислоти. Хромати і дихромати. Оксидацийні властивості калій дихромату у різних середовищах. Катйонні та анійонні комплекси Хрому. Застосування Хрому, Молібдену і Вольфраму. Біологічна роль Молібдену.

2.13. Елементи VІІВ групи: Манган, Технецій, Реній. Електронна будова і властивості атомів. Ступені оксидзації і їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Оксиди та гідроксиди металів VІІВ групи: стійкість, кислотно-основні та оксидацийно-відновні властивості. Оксиди Мангану. Перманганатна кислота та її солі. Комплекси Мангану. Біологічна роль.

2.14. Елементи VІІІВ групи. Електронна будова та властивості атомів.

Елементи тріади Феруму: Ферум, Кобальт, Нікол. Електронна будова і властивості атомів. Ступені оксидзації і їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Пірофорні властивості. Ферити. Феромагнетизм. Чавун і сталь. Оксиди та гідроксиди Феруму, Кобальту та Ніколу: кислотно-основні та оксидацийно-відновні властивості. Солі металів тріади Феруму. Координаційні сполуки металів тріади Феруму. Біологічна роль Феруму.

Благородні метали. Фізико-хімічні властивості Платини. Фізіологічно активні комплекси Платини, їх ізомерія.

2.15. Елементи ІВ групи: Купрум, Аргентум, Аурум. Електронна будова та властивості атомів. Ступені оксидзації і їх відносна стабільність. Фізичні та хімічні властивості. Оксиди та гідроксиди. Катйонні та анійонні комплекси. Сполуки Купруму (I) і (II). Біологічна роль Купруму.

2.16. Елементи ІІВ групи: Цинк, Кадмій, Меркурій. Електронна будова і властивості атомів. Фізичні та хімічні властивості. Особливі властивості ртуті. Оксиди, гідроксиди та солі. Комплекси сполуки. Застосування та біологічна роль.

Рекомендована література

1. Л. Кольдиц, Аноорганикум: В 2-х т. Т.1, 2 (Мир, Москва, 1984).
2. Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия (Академия, Москва, 2001).
3. В.П. Басов, В.М. Родіонов, Хімія (Каравела, Київ, 2005).
4. Л.О. Гоцуляк, О.О. Мардашко, С.Г. Єригова, Г.І. Кузьменко, А.В. Кузьміна, К.І. Жилінська, Біонеорганічна, фізколоїдна і біоорганічна хімія. Вибрані лекції (Одес. держ. мед. ун-т, Одеса, 1999).
5. Т.И. Рыбкина, Биологическое и токсическое действие химических элементов и их неорганических соединений на организм человека (НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, 1999).
6. Ф.М. Боднарюк, Загальна та неорганічна хімія. Част. I (НУВГП, Рівне, 2006).
7. Ф.М. Боднарюк, Загальна та неорганічна хімія. Част. II (НУВГП, Рівне, 2008).
8. О.П. Вдовенко, Загальна хімія (Нова книга, Вінниця, 2005).
9. А. Вест, Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. Т.1, 2 (Мир, Москва, 1988).
10. А.И. Волков, И.М. Жарский, Большой химический справочник (Современная школа, Минск, 2005).
11. В.В. Вольхин, Общая химия: Избранные главы (Пермь, 2002).
12. А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова, Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I – IV групп (Химия, Ленинград, 1988).
13. А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова, Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V – VIII групп (Химия, Ленинград, 1989).
14. М.О. Галушак, Б.М. Гуцуляк, О.Д. Мельник, Фізичні та хімічні величини і їх одиниці (Місто НВ, Івано-Франківськ, 2003).
15. Р. Гиллеспи, И. Харгиттай, Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул (Мир, Москва, 1992).
16. Н.Л. Глінка, Загальна хімія (Вища школа, Київ, 1982).
17. В.В. Григор'єва, Загальна хімія (Вища школа, Київ, 1991).
18. Ю.К. Делимарский, Неорганическая химия (Вища школа, Київ, 1973).

19. Д. Джонсон, Термодинамические аспекты неорганической химии (Мир, Москва, 1985).
20. Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт, Основные законы химии. Т.1, 2 (Мир, Москва, 1982).
21. А. Драго, Физические методы в химии. Т. 1, 2 (Мир, Москва, 1981).
22. О.В. Жак, Я.М. Калычак, Загальна хімія (Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2010).
23. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов, Загальна та неорганічна хімія у двох частинах, Частина II (Пед. преса, Київ, 2000).
24. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия (Москва, Химия, 1981).
25. О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чебатько, В.А. Копілевич, Загальна та біоорганічна хімія (Нова книга, Вінниця, 2003).
26. Дж. Кемпбел, Современная общая химия. Т.1-3. (Мир, Москва, 1975).
27. В.І. Кириченко, Загальна хімія (Вища школа, Київ, 2005).
28. Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик, Химия координационных соединений (Высш. шк., Москва, 1990).
29. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Основы современной химии: В 3 т. (Мир, Москва, 1979).
30. Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключева, Загальна та неорганічна хімія (Нова книга, Вінниця, 2003).
31. Р.А. Лидин, Андреева Л.Л., Молочко В.А., Константы неорганических веществ: справочник (Дрофа, Москва, 2006).
32. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева, Химические свойства неорганических веществ (Химия, Москва, 2000).
33. Д.Д. Луцевич, Довідник з хімії (Українські технології, Львів, 2005).
34. Э.И. Мингулина, Г.Н. Масленникова, Н.В. Коровин, Курс общей химии (Высшая школа, Москва, 1990).
35. Б.М. Михалічко, Курс загальної хімії. Теоретичні основи (Знання, Київ, 2009).
36. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин, Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии (ХНУ имени В.Н. Каразина, Харьков, 2009).
37. Б.В. Некрасов, Основы общей химии. Т. 1, 2 (Химия, Москва, 1973).
38. М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия: В 3 т. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии (Академия, Москва, 2004).
39. А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов, Неорганическая химия: В 3 т. (Под редакцией Ю.Д. Третьякова) Т.2: Химия непреходных элементов (Академия, Москва, 2004).
40. А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов, Неорганическая химия: В 3 т. (Под редакцией Ю.Д. Третьякова) Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 (Академия, Москва, 2007).
41. А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов, Неорганическая химия: В 3 т. (Под редакцией Ю.Д. Третьякова) Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 (Академия, Москва, 2007).
42. Р.Б. Николаева, Неорганическая химия. Часть 1. Теоретические основы химии (Сибирский Федеральный университет, Красноярск, 2007).
43. Р.Б. Николаева, С.В. Сайкова, Неорганическая химия: учебное пособие. Часть 2. Химия элементов и их соединений (Сибирский федеральный университет, Красноярск, 2007).
44. А.Б. Никольский, А.В. Суворов, Химия (Химиздат, Санкт-Петербург, 2001).
45. В.А. Новоженев, Введение в неорганическую химию (Изд-во Алт. госуд. ун-та, Барнаул, 2001).
46. Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан, Новые направления в химии твердого тела: Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов (Наука, Новосибирск, 1990).
47. Н.Н. Павлов, Неорганическая химия (Высш. шк., Москва, 1986).
48. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков, Физические методы исследования в химии (Мир, ООО «Издательство АСТ», Москва, 2003).
49. О.И. Полторац, Л.М. Ковба, Физико-химические основы неорганической химии (Изд-во МГУ, Москва, 1984).
50. Г. Реми, Курс неорганической химии, Т.1, 2 (Мир, Москва, 1963; 1966).
51. Р. Рипан, И. Четяну, Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1: Химия металлов (Мир, Москва, 1971).
52. Р. Рипан, И. Четяну, Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2: Химия металлов (Мир, Москва, 1972).
53. Н.В. Романова, Загальна та неорганічна хімія (Ірпінь: ВТФ «Перун», Київ, 2004).
54. Э.Н. Рэмсен, Начала современной химии (Химия, Ленинград, 1989).
55. В.В. Скопенко, В.В. Григор'єва, Найважливіші класи неорганічних сполук (Либідь, Київ, 1996).
56. В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский, Координационная химия (ИКЦ «Академкнига», Москва, 2007).
57. М.С. Слободяник, О.В. Гордієнко, М.Ю. Корнілов, В.О. Павленко, В.В. Пономарьова, Хімія (Либідь, Київ, 2003).
58. В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко, Неорганическая химия. Т. 1, 2 (Изд-во МГУ, Москва, 1991, 1994).
59. Справочник химика. Т.1-6 и дополнительный (Химия, Ленинград, 1965-1968).

60. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовских, С.В. Иванов, Загальна та неорганічна хімія. У 2-х ч. ч. II (Педагогічнапреса, Київ, 2000).
61. Дж.В. Стид, Дж.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия в 2 т. Т. 1, 2 (ИКЦ «Академкнига», Москва, 2007).
62. А.В. Суворов, А.Б. Никольский, Общая химия (Химия, Санкт-Петербург, 1997).
63. В.С. Телегус, О.І. Бодак, О.С. Заречнюк, В.В. Кінжибало, Основи загальної хімії (Світ, Львів, 2000).
64. Й. Опейда, О.Швайка, Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) (Наук. думка, Київ, 1997).
65. Н.Я. Турова, Неорганическая химия в таблицах (ВХК РАН, Москва, 1997).
66. Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс, Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований (Мир, Москва, 2002).
67. Я.А. Угай, Общая и неорганическая химия (Выш. шк., Москва, 1997).
68. А. Уэллс, Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 1 (Мир, Москва, 1987).
69. А. Уэллс, Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 2 (Мир, Москва, 1987).
70. А. Уэллс, Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 3 (Мир, Москва, 1988).
71. М. Фримантл, Химия в действии. Ч. 1,2 (Мир, Москва, 1991).
72. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1: А-Дарзана / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. (Сов. энцикл., Москва, 1988).
73. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.2: Даффа-Меди / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. (Сов. энцикл., Москва, 1990).
74. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.3: Меди-Полимерные / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. (Большая Российская. энцикл., Москва, 1992).
75. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.4: Полимерные-Трипсин / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл.ред.) и др. (Большая Российская. энцикл., Москва, 1995).
76. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.5: Три-Ятр / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл.ред.) и др. (Большая Российская. энцикл., Москва, 1998).
77. К. Сайто, Химия и периодическая таблица (Мир, Москва, 1982).
78. Дж. Хьюи, Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность (Химия, Москва, 1987).
79. Л.Б. Цветкова, Загальна хімія: теорія і задачі («Магнолія-2006», Львів, 2007).
80. Л.Б. Цветкова, О.П. Романюк, Неорганічна та органічна хімія (навчальний посібник) Ч. II («Магнолія-2006», Львів, 2007).
81. И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавий, Общая химия в формулах, определениях, схемах (Москва, 1990).
82. Д. Шрайвер, П. Эткинс, Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1, 2 (Мир, Москва, 2004).
83. В.Т. Яворський, Основи теоретичної хімії (Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», Львів, 2008).

Укладачі:

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Шийчук Олександр Васильович – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин

Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія аналітична» (для студентів спеціальності «Біологія»)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія аналітична» (для студентів спеціальності «Біологія»). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 10 с.

Репрезентовано програму навчальної дисципліни «Хімія аналітична», яка належить до циклу природничо-наукової підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр напряму підготовки 6.040101 «Біологія». Програма складається із наступних частин: теоретичні основи аналітичної хімії; якісний хімічний аналіз катйонів та аніонів; кількісний аналіз; фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Програма навчальної дисципліни складена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки бакалавра напряму підготовки 6.040101 «Біологія». Літ. джерел 83.

Ключові слова: якісний аналіз, кількісний аналіз, гравіметричний аналіз, титриметричний аналіз, метод нейтралізації, методи осадження, катйон, аніон, мас-спектроскопія, коливальна спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, світлорозсіяння, електронна ультрафіолетова спектроскопія, видима спектроскопія, нейтронне розсіяння, X-промінева спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія.

Навчальна програма постуила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

I. Теоретичні основи аналітичної хімії

1.1. Вступ до аналітичної хімії. Предмет і завдання аналітичної хімії. Короткі історичні відомості про розвиток аналітичної хімії. Роль аналітичної хімії в лабораторній діагностиці. Якісний та кількісний аналіз.

1.2. Термодинаміка та кінетика хімічних процесів. Швидкість хімічних реакцій. Хімічна рівновага. Вплив природи і концентрації реактантів на швидкість хімічних реакцій. Вплив температури на швидкість реакції. Закон діючих мас. Хімічна рівновага. Основні типи хімічних реакцій та рівноваг, які використовуються в аналітичній хімії.

1.3. Рівновага в розчинах електролітів. Електроліти, сильні і слабкі електроліти, стан сильних електролітів у розчинах. Кислотно-основні рівноваги. Розчини електролітів та їх значення. Теорія сильних електролітів. Електролітична дисоціація сильних і слабких електролітів. Йонний добуток води, рН середовища. Розрахунок величин рН розчинів сильних, слабких кислот та основ, солей. Вплив природи розчинника на силу електролітів. Теорії кислот і основ. Рівноваги в розчинах слабких кислот та основ. Гідроліз солей. Ступінь та константа гідролізу. Рівноваги в розчинах солей, які гідролізуються. Розрахунок кислотності (рН)

водних розчинів кислот, основ та солей. Амфотерність та її використання в аналітичній хімії. Буферні розчини. Рівноваги в буферних розчинах. Буферні системи, їх характеристики, означення буферної ємності. Буферна дія. Протолітичні рівноваги в буферних системах. Використання буферних розчинів у аналізі. Приготування буферного розчину із заданим рН. Рівноваги в розчинах амфотерних речовин. Використання амфотерності в аналітичній хімії.

1.4. Рівновага в гетерогенних системах. Гетерогенні системи. Гетерогенні рівноваги у розчині. Добуток розчинності як характеристика ступеня розчинності сполуки. Константа рівноваги гетерогенних реакцій. Типи осадів. Умови утворення і розчинення осадів. Вплив різних факторів на розчинність осаду (сторонні електроліти, рН, комплексоутворюючі реагенти). Визначення концентрації йонів у насиченому розчині над осадом.

1.5. Комплексні (координаційні) сполуки. Теорія утворення і будови комплексних сполук. Склад комплексних сполук. Природа хімічного зв'язку та ізомерія комплексних сполук. Добування, класифікація і номенклатура комплексних сполук. Циклічні та хелатні комплекси. Властивості комплексних сполук. Рівноваги в розчинах комплексних сполук. Константи нестійкості комплексів. Застосування методу комплексоутворення в хімічному аналізі.

1.6. Розчини. Характеристика розчинів. Спосіб вираження складу розчинів. Обчислення, пов'язані з приготуванням розчинів різної концентрації. Перехід від одного способу вираження складу розчину до іншого. Методики та формули розрахунку концентрацій. Типове лабораторне обладнання та прилади для базових хімічних процедур. Приготування розчинів хімічних сполук заданої концентрації.

1.7. Окисно-відновні реакції. Типи окисно-відновних реакцій. Реакції диспропорціонування. Окисно-відновний потенціал. Рівняння Нернста. Залежність величин редокс-потенціалів систем від різних чинників (ЕРС реакції, рН). Константа рівноваги окисно-відновної реакції. Значення окисно-відновних реакцій та їх застосування в аналітичній хімії. Теоретичні основи окисно-відновних реакцій. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Кількісні характеристики і напрямленість окисно-відновних реакцій.

II. Якісний хімічний аналіз катйонів та аніонів

2.1. Основні означення якісного аналізу. Предмет та завдання якісного аналізу. Методи якісного аналізу. Дробний та систематичний аналіз. Аналітичні реакції та їх характеристика. Способи виконання якісних реакцій. Умови виконання та чутливість аналітичних реакцій. Обладнання і техніка якісного аналізу. Правила роботи в аналітичній лабораторії і техніка безпеки. Загальні правила. Техніка безпеки. Перша допомога в разі нещасних випадків. Визначення аналітичної групи катйонів та аніонів. Аналітична група. Якісний аналіз катйонів. Аналітичні класифікації катйонів. Кислотно-основна та сірководнева класифікація катйонів. Групові реагенти для визначення аналітичної групи катйонів. Зв'язок аналітичних властивостей катйонів з положенням у періодичній системі відповідних елементів.

2.2. Перша аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і медичне застосування сполук. Аналітичні реакції катйонів I аналітичної групи: Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ . Систематичний аналіз суміші катйонів першої аналітичної групи.

2.3. Друга аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи та біологічна роль катйонів. Груповий реагент на II аналітичну групу катйонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катйонів II аналітичної групи: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Систематичний аналіз суміші катйонів другої аналітичної групи.

2.4. Третя аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і медичне застосування сполук. Груповий реагент на III аналітичну групу катйонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катйонів III ана-

літичної групи: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Систематичний аналіз суміші катйонів третьої аналітичної групи.

2.5. Четверта аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і значення сполук катйонів IV групи для медицини. Груповий реагент на IV аналітичну групу катйонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катйонів IV аналітичної групи: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Систематичний аналіз суміші катйонів четвертої аналітичної групи.

2.6. П'ята аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і медичне застосування сполук. Груповий реагент на V аналітичну групу катйонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катйонів V аналітичної групи: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Аналіз суміші катйонів п'ятої аналітичної групи.

2.7. Шоста аналітична група катйонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і значення сполук катйонів VI аналітичної групи для медицини. Груповий реагент на VI аналітичну групу катйонів, особливості його застосування. Аналітичні реакції катйонів VI аналітичної групи: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg_2^{2+} . Аналіз суміші катйонів шостої аналітичної групи дробним методом. Систематичний аналіз суміші катйонів шостої аналітичної групи.

2.8. Аналіз суміші катйонів першої – шостої аналітичних груп. Систематичний аналіз катйонів I-III аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією. Систематичний аналіз катйонів IV-VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.

2.9. Якісні реакції аніонів. Аналіз невідомої речовини та вмісту деяких домішок у ній. Класифікація аніонів на групи. Аналіз аніонів. Групові реагенти, особливість застосування групових реагентів під час аналізу суміші аніонів.

2.10. Перша аналітична група аніонів. Загальна характеристика групи. Біологічна роль і медичне застосування сполук. Якісні реакції аніонів SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ та умови їх виконання.

2.11 Друга аналітична група аніонів. Загальна характеристика групи, біологічна роль і медичне застосування сполук. Якісні реакції аніонів Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ та умови їх виконання.

2.12. Третя аналітична група аніонів. Загальна характеристика групи, біологічна роль і медичне застосування сполук. Якісні реакції аніонів NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ та умови їх виконання.

2.13. Реакції аніонів органічних кислот. Особливі випадки в аналізі аніонів. Аналіз суміші аніонів I-III груп.

2.14. Визначення ймовірних елементів, катйонів, аніонів у неорганічній сполуці на основі попереднього випробування зразку. Алгоритм попереднього випробування неорганічної сполуки з

метою її подальшої ідентифікації. Аналіз сполуки невідомого складу. Аналіз сумішей сухих солей. Випробування на чистоту і визначення деяких домішок у лікарських препаратах.

2.15. Методи розділення та концентрування. Екстракція. Закони розподілу. Константа екстракції. Коефіцієнт розподілу. Коефіцієнт абсолютно-го концентрування. Ступінь вилучення. Класифікація екстракційних процесів. Умови екстракції органічних та неорганічних сполук. Визначення коефіцієнту розподілу речовини між водною та органічною фазами.

III. Кількісний аналіз

3.1. Предмет і завдання кількісного аналізу. Класифікація та характеристика методів кількісного аналізу. Вимоги до реакцій. Стандартні речовини та стандартні розчини. Похибки в кількісному аналізі. Класифікація похибок. Математична обробка результатів аналізу.

3.2. Гравіметричний (ваговий) аналіз. Суть гравіметричного аналізу. Принципи гравіметричного аналізу. Класифікація методів гравіметричного аналізу. Хімічний гравіметричний аналіз. Аналітичні терези. Демпферні терези і зважування на них. Аналітичні терези системи ТЛР-200. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу. Важливі операції гравіметричного аналізу. Техніка гравіметричного аналізу. Алгоритм визначення вмісту речовин гравіметричним методом. Застосування гравіметричного аналізу. Приклади визначень методом гравіметрії. Гравіметричне визначення фосфатів.

3.3. Титриметричні методи аналізу. Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу. Вимоги до реакцій, які використовують у титриметричному аналізі. Теоретичні основи титриметричних методів аналізу. Характеристика і класифікація методів титриметрії. Загальні положення титриметрії. Розчини, які використовують у титриметрії. Приготування робочих (титрованих) розчинів. Методи титрування і обчислення в титриметричному аналізі. Розрахунки концентрацій у різних одиницях виміру. Концентрація. Способи вираження концентрацій розчинів: молярна концентрація, масова частка, нормальність, титр. Еквівалент. Формули перерахунків концентрацій. Розрахункові формули в титриметричному аналізі. Титрант, точка еквівалентності, точка кінця титрування, індикатор, його характеристики та вимоги до нього. Одиниці виміру титранту. Визначення кількості титранту в точці еквівалентності під час титрування. Техніка титрування. Вимірювання об'ємів. Мірний посуд. Точність аналізу. Класифікація хімічних сполук. Вибір методу титриметрії для певних хімічних сполук.

3.4. Метод нейтралізації (кисотно-основне титрування). Загальна характеристика методу. Теоретичні основи та класифікація методів кислотно-основного титрування. Кислотно-основні

індикатори. Теорії індикаторів. Криві титрування методу нейтралізації і правила вибору індикаторів за кривими титрування. Похибки кислотно-основного титрування. Можливості кислотно-основного титрування. Вибір індикаторів за продуктами реакції. Техніка титрування. Кислотно-основне титрування у неводних середовищах. Класифікація розчинників. Вибір розчинника для титрування. Титранти методу. Індикація кінцевої точки титрування. Застосування в аналізі. Методи визначення концентрації кислот у розчині. Приклади алкаліметричних і ацидиметричних визначень. Методи визначення карбонат-іонів у розчині. Визначення вмісту натрій карбонату методом ацидиметричного титрування. Визначення вмісту оцтової кислоти методом алкаліметричного титрування. Алкаліметричне титрування та типові індикатори.

3.5. Методи оксидиметрії (окисно-відновне титрування). Теоретичні основи та класифікація методів окисно-відновного титрування. Рівняння Нернста. Вплив різноманітних факторів на швидкість окисно-відновної реакції та значення рівновагового редокс-потенціалу. Способи титрування. Фіксування кінцевої точки титрування в методах окисно-відновного титрування. Редокс-індикатори. Криві окисно-відновного титрування. Розрахунок фактора еквівалентності та стехіометричного співвідношення. Перманганатометрія. Суть методу перманганатометрії. Приготування робочого розчину калій перманганату та встановлення його концентрації. Перманганатометричне титрування та особливості індикатору. Приклади визначень у перманганатометрії. Перманганатометричне визначення вмісту феруму (II). Методи кількісного визначення відновників. Йодометрія. Теоретичні основи методу йодометрії. Приготування титрованих розчинів. Приклади визначення відновників і окисників. Йодометричне визначення вмісту кисню у розчині. Йодометричне титрування та його застосування для визначення концентрацій різних сполук (зокрема кисню, аскорбінової кислоти). Крохмаль як специфічний індикатор при йодометрії. Нітритометрія, броматометрія та бромометрія. Хімічні реакції, на яких засновані методи. Титранти, їх приготування і стандартизація. Індикатори методів. Визначення лікарських речовин у медичних препаратах. Хроматометрія. Дихроматометрія. Йодхлорометрія. Цериметрія.

3.6. Методи осадження (осаджувальне титрування). Сутність титриметричних методів осадження. Теоретичні основи та класифікація методів осаджувального титрування. Вимоги до реакцій. Криві методів осаджувального титрування. Індикатори осаджувального титрування. Методи аргентометрії. Способи визначення кінцевої точки титрування: безіндикаторні та індикаторні способи. Класифікація аргентометричних методів залежно від обраного індикатору. Визначення хлоридів методом Мора: титрант, його приготування та стандартизація, індикатор, умови визначення, за-

стосування в аналізі. Визначення хлоридів методом Фаянса-Ходакова (метод адсорбційних індикаторів): адсорбційні індикатори, механізм їх дії; умови визначення, застосування в аналізі. Метод зворотного титрування за Фольгардом (роданометрія): пряме і зворотне титрування; титранти, їх приготування і стандартизація, індикатор, умови визначення, застосування в аналізі. Приклади визначень методом аргентометрії. Меркурометрія: сутність методу, титрант, його приготування і стандартизація, індикатори, умови визначення, застосування в аналізі.

3.7. Комплексонометрія (комплексометричне титрування). Теоретичні основи методу комплексонометрії. Загальна характеристика комплексометричних методів аналізу. Приклади визначення катіонів металів методом комплексонометрії. Меркуриметрія. Комплексонометрія (трилонометрія). Комплексонометричне визначення сумарного вмісту солей кальцію та магнію. Комплексонометричне титрування та його застосування під час визначення вмісту біогенних елементів та важких металів. Металохромні індикатори.

IV. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу

Вступ. Загальна характеристика фізичних методів дослідження речовини. Пряме і зворотне завдання методів. Спектроскопічні методи дослідження. Дифракційні методи. Оптичні та інші методи дослідження. Значення фізичних методів дослідження речовини для теоретичної та прикладної хімії. Сучасний рівень та перспективи розвитку фізичних методів дослідження речовини.

4.1. Термічний аналіз.

Основні означення.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА). Суть методу. Термічні криві «час-температура»: пряий і диференціальний запис. Прилади, що застосовують у ДТА. Термопарі. Схеми простої та диференціальної термопар. Комбінована термопара. Матеріали для термопар. Дзеркальні гальванометри. Характеристики пірометрів. Тиглі. Зразок та еталон. Теоретично можливі криві топлення та твердіння зразка. Приклади термограм утворення та розкладу твердих розчинів та хімічних сполук. Діаграми стану подвійних та потрійних конденсованих систем у координатах «температура – час».

Термогравіметричний аналіз (ТГА). Ізотермічний гравіметричний аналіз (ІТГА). Динамічний термогравіметричний аналіз (ДТГА). Характеристичні точки термогравіметричної кривої. Загальні закономірності термічного розкладу речовини. Механізми і кінетика термічного розкладу речовини.

Термоволюметричний аналіз.

4.2. Методи мас-спектроскопії.

Основні принципи мас-спектроскопії. Процеси йонізації. Утворення мас-спектру. Йонізація атомів і молекул. Процес йонізації та типи йонів.

Методи йонізації. Джерело йонів. Мас-аналізатор. Реєструючий пристрій (детектор йонного струму). Система введення речовини, яка аналізується, в йонне джерело. Явище сорбції та «пам'яті» в мас-спектрометрії.

Принципові схеми мас-спектрометрів. Магнітний мас-спектрометр. Динамічні мас-спектрометри. Спектрометр йон-циклотронного резонансу. Аналітичне застосування електронів низької енергії.

Вакуум. Фізичний вакуум. Вакууметрія. Вакуумна техніка. Вакуумна система мас-спектрометра. Вакуумна арматура. Вакуумні помпи: механічні, струменні, сорбційні, йонні, конденсаційні (криогенні). Ділянки вакууму та дії різних вакуумних pomp. Вакуумні оливи. Вакуумні матеріали.

Обладнання для мас-спектрометрії. Мас-спектрометри з простим фокусуванням. Методи введення зразків, які застосовуються в мас-спектрометрії. Мас-спектрометри високого розв'язання. Квадрупольні мас-спектрометри.

Апаратура та методика піролітичної мас-спектрометрії. Піролізна комірка. Введення продуктів деструкції в мас-спектрометр. Електронударна піролітична мас-спектрометрія. Йонізація в електричному полі. Лазерна піролітична мас-спектрометрія. Атомно-йонна мас-спектрометрія. Поєднання піролітичної газової хроматографії з мас-спектрометрією. Мас-спектрометрія з електрогидродинамічною йонізацією.

Методи аналізу даних піролітичної мас-спектрометрії. Отримання та використання мас-термограм. Визначення кінетичних характеристик. Встановлення структури продуктів деструкції за мас-спектрами.

Застосування мас-спектрометрії. Ідентифікація та встановлення будови речовин. Визначення потенціалів йонізації молекул та появи йонів. Мас-спектральні термодинамічні дослідження. Мас-спектрометрія в хімічній кінетиці.

Застосування мас-спектрометрії для характеристики та аналізу органічних речовин. Якісний аналіз, ідентифікація та встановлення структури органічних сполук. Кількісний аналіз. Кількісний аналіз продуктів деструкції високомолекулярних сполук. Мас-спектри вуглеводнів, спиртів, оксигенвмісних сполук, галогенвмісних сполук, сульфурвмісних сполук, нітрогенвмісних сполук, силіційвмісних та інших сполук.

4.3. Методи визначення електричних дипольних моментів молекул.

Теоретичні основи методів. Електричний дипольний момент молекули. Енергія молекули в зовнішньому електричному полі. Орієнтаційна поляризація молекул. Ефект Штарка і квантово-механічний підхід до виведення орієнтаційної поляризації молекул. Діелектрик в електричному полі.

Експериментальні методики та застосування даних за електричними дипольними моментами в хімії. Перший метод Дебая – визначення електрич-

ного дипольного моменту пари речовин. Другий метод Дебая – визначення електричних дипольних моментів молекул речовин у розбавлених розчинах. Відхилення молекулярного пучка в неоднорідному електричному полі. Метод електричного резонансу. Використання даних за дипольними моментами в хімії.

4.4. Методи визначення геометричної будови молекул.

Мікрохвильовий метод дослідження оберտальних спектрів молекул. Обертальні спектри поглинання молекул. Методика експерименту в мікрохвильовій обертальній спектроскопії. Методи розрахунку геометричних параметрів молекул. Визначення електричних дипольних моментів молекул. Дослідження внутрішнього обертання та інверсії молекул. Деякі результати мікрохвильових досліджень.

Чисто обертальні спектри комбінаційного розсіяння (КР). Теоретичні основи методу. Методика експерименту обертальної спектроскопії КР. Визначення геометрії молекул.

Метод газової електроннографії.

1. Розсіяння електронів атомами. Пружне розсіяння електронів атомами. Непружне розсіяння електронів атомами. Повна інтенсивність атомного розсіяння.

2. Розсіяння електронів молекулами. Молекулярна складова інтенсивності розсіяння. Перетворення Фур'є в газовій електроннографії. Двоатомні молекули. Принципова схема електроннографа. Мікрофотометрування. Виділення молекулярної складової інтенсивності розсіяння.

3. Розшифрування електроннограм. Вплив внутрімолекулярних коливань на конфігурацію молекул, яку визначають методом газової електроннографії. Можливості методу газової електроннографії. Визначення геометрії молекул під час сумісного використання електроннографічних та спектроскопічних даних. Деякі стереохімічні результати електронно-графічних досліджень.

4.5. Методи коливальної спектроскопії. Методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння (КР) світла.

Теоретичні основи коливальної спектроскопії. Квантомеханічне представлення коливальних спектрів. Основи класичної теорії коливальних спектрів. Практичний розрахунок коливальних спектрів.

Симетрія молекул і нормальних коливань. Загальні уявлення про симетрію молекул. Якісні уявлення про симетрію коливань. Результати теоретико-групового аналізу коливань. Резонанс Фермі. Ефекти кристалічності.

Аналіз та інтерпретація спектрів. Визначення симетрії і структури молекул. Висліди із співставлення ІЧ та КР спектрів. Поляризація смуг у спектрах КР. Контури обертальної структури смуг. Групові або характеристичні частоти. Ізотопні ефекти.

Інше застосування коливальних спектрів. Визначення силових полів молекул. Кореляція силових сталих молекул з іншими властивостями. Крутильні коливання та потенціальні перешкоди внутрішнього обертання. Використання фундаментальних частот для розрахунку коливальних вкладів у термодинамічні функції. Ідентифікація сполуки та якісний аналіз сумішей. Кількісний аналіз. Дослідження рівноваг. Комплекси з водневими зв'язками. Кінетичні дослідження. Коливальна спектроскопія високомолекулярних сполук.

Прилади та експериментальна техніка.

1. Техніка та методики ІЧ-спектроскопії. Принципи будови та дії ІЧ-спектрометрів. Двопроменевий спектрометр. Оптичні матеріали для ІЧ-спектроскопії. Поводження з оптичними матеріалами, які використовуються в ІЧ-спектроскопії, та їх зберігання. Підготовка зразків різного типу. Методика приготування зразків: тверді полімери, ізотропні плівки, орієнтовані плівки. Вирізання полімерних зразків. Видалення із спектрів плівкових зразків інтерференційних смуг. Зменшення розсіяння від поверхні зразків. Приготування зразків полімерних гелів для спектроскопічних досліджень. Приготування волокон для спектроскопічних досліджень. Мікроспектроскопія окремих волокон. Спектроскопія пучків волокон. Рідкі полімери. Розчини. Багатопродіні кювети. Додаткові прилади. Дослідження зразків спеціального призначення. Якісний аналіз в ІЧ-спектроскопії. Визначення ступеня кристалічності полімерів методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервона спектроскопія поверхні полімерних кристалів. Вимірювання мікродзеркального відбивання. Спектроскопія внутрішнього відбивання. Інфрачервона відбивально-абсорбційна спектроскопія. Інфрачервона фур'є-спектроскопія. Близня інфрачервона спектроскопія. Дальня інфрачервона спектроскопія.

2. Порушене повне внутрішнє відбивання.

3. Техніка спектроскопії КР. Спектральна апаратура та зразки. Резонансне та інверсійне КР. Методи нелінійної спектроскопії КР.

Коливання карбон-карбонівих та карбон-гідрогенових зв'язків: валентних, деформаційних та карбонівого ланцюга алканів, алкенів, алкінів та алленів, ароматичних сполук.

Коливання карбон-оксигенових та оксиген-гідрогенових зв'язків: валентних, міжмолекулярних, внутрішньомолекулярних та деформаційних зв'язків спиртів, фенолів, етерів, пероксидів, галогенвмісних сполук, карбонатів, альдегідів, кетонів, карбонівих кислот, естерів.

Коливання карбон-нітрогенних та нітроген-гідрогенових зв'язків: валентних та деформаційних коливань амідів, білків та поліпептидів, аміно- та амідокислот, амінів, гетероциклічних ароматичних сполук.

Коливання між елементами структури зв'язків сполук, що містять Фосфор, Галогени, Силіцій, Сульфур та інші елементи.

4.6. Методи електронної ультрафіолетової (УФ) та видимої спектроскопії.

Основи теорії електронних спектрів молекул. Загальна характеристика властивостей електронних станів. Номенклатура та символіка електронних станів. Класифікація електронних переходів, їх відносне положення. Правила відбору та інтенсивність переходів.

Застосування електронних спектрів. Структурно-спектральні кореляції: органічні сполуки, неорганічні та комплексні сполуки. Аналітичні застосування: якісний аналіз та ідентифікація речовин, кількісний аналіз.

Техніка, прилади, методики електронної спектроскопії. Апаратура абсорбційної спектроскопії. Прилади для електронної спектроскопії. Двопроменевий спектрометр. Кювети для зразків та кювети порівняння. Кювети високого тиску для оптичних досліджень. Розчинники для ультрафіолетової спектроскопії. Підготовка зразків. Спектроскопія з диференціюванням, спектроскопія різниці (відмінності) та двоххвильова спектроскопія. Спектри люмінесценції: теоретичні основи, практичне застосування та техніка люмінесцентної спектроскопії.

4.7. Емісійна спектроскопія.

Ексимери та експлекси.

Флуоресценція. Прилади для флуоресцентної спектроскопії: флуоресцентні спектрофотометри. Методи вимірювання тривалості флуоресценції. Метод рахунку окремих фотонів. Осцилографічний імпульсний метод. Метод, пов'язаний із зсувом фаз.

Поляризована флуоресценція. Вивчення молекулярної рухливості флуоресцентним методом.

Фосфоресценція. Прилади для фосфоресцентної спектроскопії: фосфоресцентні спектрофотометри. Вимірювання тривалості фосфоресценції.

Імпульсна кінетична спектроскопія.

Наносекундна імпульсна спектроскопія.

Хемілюмінесценція і термолюмінесценція.

Застосування емісійної спектроскопії для дослідження полімерів.

4.8. Аналіз нейтронного розсіяння.

Властивості нейтронів.

Прилади для аналізу нейтронного розсіяння: джерела нейтронів, спектрометри розсіяння нейтронів. Детектори нейтронів. Приготування зразків.

Застосування аналізу нейтронного розсіяння для вивчення структури полімерів.

4.9. Аналіз анігіляції позитронів.

Властивості позитронів.

Експериментальні методи.

Прилади для аналізу анігіляції позитронів: джерела позитронів, гамма-сцинтиляційні лічильники. Система вимірювання часу життя позитрона. Приготування зразків.

Застосування аналізу анігіляції позитронів для дослідження структури полімерів.

4.10. Методи Х-променевої і фотоелектронної спектроскопії.

Фізичні основи методів та експериментальна техніка.

1. Загальні принципи.

2. Параметри і структура фотоелектронних спектрів. Хімічний зсув. Спін-орбітальний зв'язок у молекулах та деякі інші ефекти. Коливальна структура фотоелектронних спектрів. Інтенсивність фотоелектронних піків. Глибина виходу фотоелектронів.

3. Техніка і методика експерименту. Апаратура. Стандарти для обліку зарядки зразків і калібрування спектрометрів. Комплексні установки та методики. Х-променевофлуоресцентні спектрометри.

Застосування методів фотоелектронної спектроскопії в хімії.

1. Структурно-аналітичне застосування. Елементний аналіз і ідентифікація сполук. Структурна інформація. Кількісний аналіз.

2. Теоретичне моделювання та пояснення хімічних зсувів.

3. Деякі закономірності та кореляції хімічних зсувів. Зв'язок із ефективним зарядом та ступенем окиснення. Адитивність хімічних зсувів. Кореляція хімічних зсувів з даними інших методів.

4. Адсорбція, каталіз та інші галузі застосування.

4.11. Методи ядерного магнітного та параманітного резонансу.

Основи ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Основи фізичної теорії спектроскопії ЯМР. Ядерний спіні. Система координат, що обертається (СКО). Імпульсне збудження ядерних спінів. Частотне і часове представлення сигналу ЯМР. Позарезонансні ефекти. Параметри спектрів ЯМР. Хімічні зсуви. Спін-спінова взаємодія (ССВ). Хімічний зсув і спіні-спінова взаємодія. Екранування ядер електронами, хімічні зсуви сигналів ЯМР. Спін-спінова взаємодія і мультиплетність спектрів ЯМР. Інтенсивність сигналів. Поведінка в СКО хімічних зсувів та розщеплень. Імпульсні послідовності. Релаксація спінів. Спін-спінова взаємодія з квадрупольним ядром. Методи розв'язки (декаплінгу) ядерних спінів. Фізичні основи декаплінгу. Гомоядерний декаплінг. Зсуви Блоха-Сігерта. Ядерний ефект Овергавзера (ЯЕО). Стационарні ЯЕО. ЯЕО у двоспіновій системі. ЯЕО і молекулярний рух. ЯЕО і відстані між спінами. Гетероядерні ЯЕО. ЯЕО в багато спінових системах. Додаткові шляхи релаксації. Визначення міжспінових відстаней. Непрямі ефекти і дифузія спінів. Перенесення насичення. Перенесення поляризації. Дія імпульсних градієнтів поля на поперечну намагніченість.

Фізичні принципи методу. Магнітний момент ядра та його взаємодія з магнітним полем. Умови ядерного магнітного резонансу. Реалізація умов магнітного резонансу.

Застосування і техніка експерименту.

1. Застосування в структурних дослідженнях.
2. Фізико-хімічні застосування.
3. Динамічний ЯМР.
4. Техніка та методика експерименту. Спектрометри ЯМР.

4.1. Спектрометр ЯМР. Імпульсне збудження. Детектування сигналу. Відбір точок спаду вільної індукції (СВІ). Квадратурне детектування. Фазові цикли, селекція сигналів. Згладжувальні функції (функції аподизації). Фазова корекція. Підготовка зразка. Підготовка спектрометра. Калібрування спектрометра.

4.2. Спектр ЯМР на ядрах ^1H . Кореляції будови структурних фрагментів молекул з хімічними зсувами в спектрах на ядрах ^1H . Кореляції структурних фрагментів з виглядом сигналів у спектрах ПМР. Аналіз спектру чистої сполуки з неспівпадаючими сигналами. Аналіз спектру сполуки, що містить домішки. Аналіз складних спектрів ПМР. Знаходження спектральних параметрів. Зв'язок величин константи спінової взаємодії (КССВ) на ядрах ^1H зі структурою хімічних сполук. Кореляції хімічних зсувів ядер ^{13}C зі структурою молекули. Константи спінової взаємодії ядер ^{13}C - ^1H . Адитивні схеми обчислення хімічних зсувів ядер ^{13}C . Аналіз вуглецевого спектру сполуки. Основні закономірності спектрів ^{19}F . Програми обробки спектрів. Динамічні ефекти в ЯМР.

4.3. Одномірні методики ЯМР. Оптимізація одноімпульсного експерименту. Вимірювання спектрів ядерного ефекту Овергавзера. Кількісне вимірювання ЯЕО. Застосування спектрів ЯЕО. Використання ароматичних розчинників для спрощення спектру ЯМР. Придушення сигналу розчинника. Гетероядерний декаплінг. Редагування спектрів ^{13}C за допомогою спінової луни. Визначення квадрупольних ядер.

4.4. Двомірна спектроскопія ЯМР. Подвійний резонанс. Зразки, розчинники, стандарти. Генерація двомірних спектрів. Вступ до двомірних методик. Генерація другого виміру. Методи графічного подання двомірних спектрів. Тонка структура піків. Інтерпретація структури мультиплетів. Ускладнення, що виникають при інтерпретації спектрів.

Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

1. Теоретичні основи методу: умови ЕПР. Положення резонансного сигналу та g-фактор. Електрон-ядерна взаємодія і тонка структура спектрів ЕПР анізотропних систем. Інтенсивність, ширина і форма лінії.

2. Додатки спектроскопії ЕПР. Структурні дослідження. Кінетичні та інші дослідження.

3. Техніка та експериментальні методики спектроскопії ЕПР. Загальні відомості. Методи подвійного резонансу. Хімічна поляризація ядер та електронів.

4.12. Методи ядерного квадрупольного резонансу та ядерного гамма-резонансу.

Ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР).

1. Основи теорії. Загальні відомості. Електростатична взаємодія квадрупольного ядра з електричним полем. Квадрупольні рівні енергії та переходи. Інтенсивність, ширина і мультиплетність сигналу.

2. Додатки та інтерпретація спектрів ЯКР. Частоти ЯКР. Структурні додатки. Інтерпретація градієнту неоднорідного електричного поля на ядрі. Кореляції спектральних параметрів ЯКР з іншими фізико-хімічними характеристиками.

3. Техніка і методи експерименту.

Мессбауерівська та імпедансна спектроскопія.

1. Загальна характеристика та теоретичні основи методу.

2. Параметри мессбауерівських спектрів. Ізомерний (хімічний) зсув. Квадрупольне розщеплення. Надтонка структура магнітних взаємодій.

3. Застосування в хімії. Емпіричні кореляції і структурні дослідження. Динамічні ефекти.

4. Техніка та методи експерименту.

4.13. Методи дослідження оптично-активних речовин.

Оптичні методи.

1. Властивості електромагнітного випромінювання.

2. Спектроскопічні методи для дослідження полімерів. Абсорбційна спектроскопія.

3. Неспектроскопічні оптичні методи дослідження полімерів. Поляризоване випромінювання.

4. Оптичні матеріали.

5. Джерела світла. Дейтерієві джерела світла. Жарівки на інертному газі. Ртутні дугові жарівки.

6. Лазери. Гелієво-неоновий лазер. Аргонний йонний лазер. Рубіновий лазер. Лазери на органічних барвниках.

7. Оптичні детектори. Фотопровідні і фотоелектричні детектори. Теплові детектори. Фотоплівка.

Показник заломлення.

1. Визначення інкременту показника заломлення.

2. Автоматичний диференціальний рефрактометр.

3. Визначення питомого об'єму розчиненої речовини за показником заломлення розчину.

Дисперсія оптичного обертання (ДОО). Лінійно поляризоване випромінювання. Кругова поляризація світла. Квантомеханічний розгляд оптичної активності та спіральна модель молекули. Симетрія молекул та оптична активність. Криві ДОО. Ефект Коттона. Принципова схема експерименту.

Круговий дихроїзм (КД). Поглинання променів з різною круговою поляризацією. Зв'язок кругового дихроїзму та обертальної сили переходу. Схема експерименту. Формування променів з круговою поляризацією.

Застосування спектрополяриметрії в хімії. Загальні питання застосування методів ДОО та

КД. Емпіричні закономірності. Правила Брюстера та октантів.

4.14. Світлорозсіяння.

Ширококутове розсіяння світла. Розсіяння маленькими частинками у розчині. Визначення молекулярної маси маленьких часточок методом світлорозсіяння. Розсіяння розчинами макромолекул. Визначення середньомасової молекулярної маси методом світлорозсіяння. Метод асиметрії. Метод Зімма. Визначення другого віріального коефіцієнта методом світлорозсіяння. Визначення середньоквадратичної відстані між кінцями полімерного ланцюга методом світлорозсіяння. Прилади для вимірювання світлорозсіяння. Приготування зразків для вимірювання розсіяння світла. Застосування світлорозсіяння для дослідження полімерів.

Імпульсно-індуковане критичне розсіяння.

Малокутове лазерне світлорозсіяння.

Спектроскопія відбиття світла.

Спектроскопія Релея-Бріллюена. Інтерферометри Фабрі-Перо.

4.15. Методи вивчення поляризованості та магнітної оптичної активності.

Релеєвське розсіяння світла. Релеєвське розсіяння світла в газах та розчинах. Схема та умови експерименту.

Ефект Керра. Закон Керра. Методика експерименту. Теорія ефекту Керра. Застосування методу релеєвського розсіяння світла та ефекту Керра: визначення головних значень еліпсоїда поляризованості молекул; визначення головних значень еліпсоїда поляризованості хімічного зв'язку та групи атомів; вивчення конформацій і внутрішнього обертання молекул.

4.16. Ефект Фарадея.

Явище Фарадея. Схема експерименту.

Теорія ефекту. Зв'язок з ефектом Зеємана.

Магнітний круговий дихроїзм (МКД) і дисперсія магнітного оптичного обертання (ДМОО).

Застосування ефекту Фарадея в хімії. Адитивні властивості сталої Верде. Вивчення електронних переходів у комплексних сполуках за допомогою МКД. Аналітичне застосування ефекту Фарадея.

4.17. Аномальне розсіяння X-променів. Метод визначення абсолютної конфігурації.

Абсолютна конфігурація молекул у декартовій системі координат.

Нормальне розсіяння і закон Фріделя.

Розсіяння X-променів у ділянці поглинання атома.

Аномальне розсіяння та визначення абсолютної конфігурації молекул.

4.18. Метод гамма-спектроскопії.

Метод гамма-спектроскопії. Фізична суть методу. Джерела гамма-випромінювання. Характеристика гамма-випромінювання. Гамма-радіоактивні ізотопи. Характеристика сцинтиляційного гамма-спектрометра. Підготовка проб до аналізу. Омолітичний апарат оцінки результатів. Чутливість та відтворюваність результатів. Різновидності гамма-спектроскопії. Обмеження методу. Галузі використання методу.

4.19. Метод нейтронно-активаційного аналізу.

Фізична суть нейтронної активації. Основний принцип методу. Розрахунок числа радіоактивних атомів. Основні стадії методу. Чутливість методу. Лабораторне обладнання. Принцип будови ядерних (атомних) реакторів. Будова реактора ІР-100. Характеристика нейтронних потоків. Експериментальні канали. Геометрія зразків для дослідження. Система обчислення гамма-спектрів досліджуваного речовини. Підготовка проб до аналізу. Структура програмного пакету. Аналітична система LABSOCS та її переваги. Фізичні та хімічні обмеження нейтронно-активаційного аналізу. Застосування нейтронно-активаційного аналізу.

4.20. Методи атомної емісійної спектроскопії.

Фізична суть емісійних процесів. Види спектроскопії: атомна, ядерна, суб'ядерна. Прикладні аспекти аналізу: лазерна, ядерна (атомна) енергетика. Атомна емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною аргонною плазмою. Склад плазми та особливості її використання в аналітичній хімії. Атомний емісійний спектрометр Плазмоквант PQ-110. Будова спектрометра. Основні модулі структури PQ-110. ІСП-модуль. Спектрометр, система управління приладом. Допоміжні модулі: система охолодження, гідридна система. Система автоматичної подачі проб. Програмне забезпечення для управління і обробки результатів дослідження. Основні ознаки і переваги пакету програм. Чутливість, точність та відтворюваність результатів. Основні галузі застосування атомно-емісійних спектрометрів.

Рекомендована література

1. Ю.В. Агибалов, Н.Г. Будковская, А.Б. Цыпин, БМЭ: Микроскоп (Сов. энциклопедия, Москва, 1981).
2. А.П. Аверина, А.М. Григорьев, Л.П. Хавкин, БСЭ: Вакуумметрия (Сов.энциклопедия, Москва, 1971).
3. Б.В. Айвазов, Практическое руководство по хроматографии (Высш. шк., Москва, 1968).
4. С.И. Аксенов, В.И. Крутских, БМЭ: Ядерный магнитный резонанс (Сов. энциклопедия, Москва, 1986).
5. Р.А. Алиев, Ю.А. Сапожников, С.Н. Калмыков, Гамма-спектрометрический анализ. Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиоэкологии" (Химический ф-ет МГУ, Москва, 2004).
6. Д.Н. Астров, БСЭ: Термопара (Сов. энциклопедия, Москва, 1976).
7. А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко, Фотометрический анализ: Методы определения неметаллов (Химия, Москва, 1974).
8. А.В. Балицкий, БСЭ: Вакуумная арматура (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).

9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; Под ред. Ю.А. Пентина с издания: *The infra-red spectra of complex molecules* by L.J. Bellamy. – London: Methuen and co.LTD; New York: John Wiley and Sons, Inc. (Издательство, Москва, 1963).
10. К. Бенуэлл, Основы молекулярной спектроскопии (Москва, 1985).
11. Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко, Органічна хімія: Підручник (Перун, Київ-Ірпінь, 2005).
12. В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін., Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз: Навчальний конспект лекцій (Нова книга, Вінниця, 2011).
13. М.И. Булатов, И.П. Калинин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа (Химия, Ленинград, 1976).
14. БСЭ: Вакуумная спектроскопия (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
15. В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова, Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач (Дрофа, Москва, 2003).
16. В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина, Практикум по аналитической химии (Химия, Москва, 2000).
17. Ю.М. Воловенко, О.В. Туров, Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студентів вищих навчальних закладів (Перун, Київ – Ірпінь, 2007).
18. С.В. Вонсовский, БСЭ: Ферромагнитный резонанс (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
19. С.В. Вонсовский, БСЭ: Ферромагнетизм (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
20. С.В. Вонсовский, БСЭ: Ферромагнетики (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
21. В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцев, Т.В. Посухова, Н.Е. Сергеева, Электронно-зондовые методы изучения минералов (Издательство Московского университета, Москва, 1987).
22. Дж. Грассели, М. Снайвили, Б. Балкин, Применение спектроскопии КР в химии (Москва, 1984).
23. Р.Л. Гроб, Хроматографический анализ окружающей среды (Химия, Москва, 1979).
24. Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова, Задачи и вопросы по аналитической химии (Мир, Москва, 2001).
25. D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste, Neutron activation analysis (L., 1972).
26. М.А. Ельяшевич, БСЭ: Фотоэлектронная спектроскопия (Сов. энциклопедия, Москва, 1977).
27. Л.Л. Жуков, БСЭ: Константан (Сов. энциклопедия, Москва, 1973).
28. Л.Л. Жуков БСЭ: Манганин (Сов. энциклопедия, Москва, 1974).
29. Е.И. Зайцев, Ю.П. Сотсков, Р.С. Резников, Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы (Москва, 1978).
30. А.Д. Зимон, Н.Ф. Леценко, Физическая химия: Ученик (Химия, Москва, 2000).
31. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева [и др.], Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения (Высш. шк., Москва, 1999).
32. Г.С. Попова, Л.И. Тарутина, Л.Н. Пирожная и др., Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ: Атлас ИК-спектров (Химия, Ленинград, 1969).
33. В.П. Карнаухов, В.М. Смольянинов, БМЭ: Микроспектральный анализ (Сов. энциклопедия, Москва, 1981).
34. Х. Хэллэм, Дж. Тернер, И. Битти и др., Колебательная спектроскопия: Современные воззрения. Тенденции развития (Мир, Москва, 1981).
35. В.П. Колотов, Многоэлементный нейтронно-активационный анализ с субстехиометрическим выделением: ил РГБ ОД 61:85-2/34.
36. БСЭ: Копель (Сов. энциклопедия, Москва, 1973).
37. М.Я. Корн, В.А. Варшавский, Я.Е. Хесин, БМЭ: Люминесцентная микроскопия (Сов. энциклопедия, Москва, 1980).
38. П.Г. Костюк, Ю.В. Агибалов, А.Б. Цыпин, БМЭ: Микроэлектродный метод исследования (Сов. энциклопедия, Москва, 1981).
39. С.М. Кочергин, Г.А. Добренков, В.Н. Никулин и др., Краткий курс физической химии: Учеб. пособ. / Под ред. С.Н. Кондратьева (Высш. шк., Москва, 1978).
40. А.П. Крешков, Основы аналитической химии: в 3 т. (Химия, Москва, 1980).
41. Р.А. Кузнецов, Активационный анализ (Москва, 1974).
42. У. Кунце, Г. Шведт, Основы качественного и количественного анализа (Мир, Москва, 1997).
43. Р.Р. Лидеман, В.И. Билькевич, БМЭ: Фотометрия (Сов. энциклопедия, Москва, 1985).
44. Р.Р. Лидеман, Н.П. Матвеева, БМЭ: Люминесценция: Методы анализа и приборы (Сов. энциклопедия, Москва, 1981).
45. Б.Л. Литвин, А.Л. Романюк, Фізичні методи дослідження органічних речовин: навч-метод. Посібник (Прикарп. нац. ун-т. ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, 2003).
46. Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська, Аналітична хімія: Підручник. 2-е вид., перероб. і доп. (Медицина, Київ, 2009).
47. А.Я. Потапенко, Ю.В. Новиков, В.А. Пеккель, В.В. Томилини, БМЭ: Люминесценция (Сов. энциклопедия, Москва, 1980).

48. Е.Н. Мартинсон, БСЭ: Вакуумное масло (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
49. Е.Н. Мартинсон, Е.Г. Плещенко, БСЭ: Вакуумные материалы (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
50. В.А. Муминов, С. Мухаммедов, Ядернофизические методы анализа газов в конденсированных средах (Таш., 1977).
51. Nondestructive activation analysis, ed. by S. Amiel, Amst.-[a. o.], 1981.
52. В.П. Павлов, БСЭ: Вакуум физический (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
53. С. Паркер, Фотолюминесценция растворов / Пер. с англ. Н.Л. Комисаровой, Б.М. Ужинова: под ред. Р.Ф. Васильева (Мир, Москва, 1972).
54. В.С. Пауков, А.К. Кранчев, С.М. Клименко, БМЭ: Электронная микроскопия (Сов. энциклопедия, Москва, 1986).
55. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков, Физические методы исследования в химии: Учебник для вузов (Мир, АСТ, Москва, 2003).
56. Н.К. Пермяков, Г.М. Могилевский, БМЭ: Микроскопические методы исследования (Сов. энциклопедия, Москва, 1981).
57. С.А. Погодин, БСЭ: Термический анализ (Сов. энциклопедия, Москва, 1976).
58. А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии (Химия, Ленинград, 1972).
59. А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий, Введение в масс-спектрометрию органических соединений / Под ред. А.А. Петрова (Химия, Москва-Ленинград, 1966).
60. В.Я. Аносов, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов, Практическое руководство по физико-химическому анализу: конденсированные неметаллические системы (Изд-во Каз. ун-та, Казань, 1971).
61. П.Ю. Плечов, Электронная версия учебника по изучению расплавных включений (<http://www.info.geol.msu.ru/LECTURES/index.html>), 1999.
62. Я. Рабек, Экспериментальные методы в химии полимеров. – В 2-х ч. – Ч. 1 / Пер с англ. Я.С. Выгодского; под ред. В.В. Коршака (Мир, Москва, 1983).
63. И.С. Рабинович, БСЭ: Вакуумный насос (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
64. И.С. Рабинович, БСЭ: Вакуумная техника (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
65. Л.С. Рейшахрит, Электрохимические методы анализа (Изд-во Ленинград. Ун-та, Ленинград, 1970).
66. М. Робертс, Ч. Макки, Химия поверхности раздела металл-газ (Мир, Москва, 1981).
67. А.М. Родин, БСЭ: Вакуум (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
68. Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков, Радиоактивность окружающей среды: Теория и практика: Учеб. пособие для вузов. (Методы в химии) (Бином, Москва, 2006).
69. Ю.А. Сапожников, С.Н. Калмыков, Р.А. Алиев, Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиоэкологии" (МГУ: Химический факультет, Москва, 2003).
70. И.Я. Слоним, А.Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах (Химия, Москва, 1966).
71. В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов [и др.], Основы аналитической химии. Практическое руководство (Высш. шк., Москва, 2001).
72. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко, Физическая химия: Учебник (Высш. шк., Москва, 1999).
73. К.Н. Тимофеев, БМЭ: Электронный парамагнитный резонанс (Сов. энциклопедия, Москва, 1986).
74. В.С. Тюрин, БМЭ: Электронный микроскоп (Сов. энциклопедия, Москва, 1986).
75. К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др., Физическая химия: Учебник. В 2-х кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика (Высш. шк., Москва, 2001).
76. К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др., Физическая химия. В 2-х кн., 3-е изд., испр. (Высш. шк., Москва, 2001).
77. Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.], Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів (Нова Книга, Вінниця, 2012).
78. Дж. Фритц, Г. Шекк, Количественный анализ (Мир, Москва, 1978).
79. Р.А. Хмельницкий, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродский, Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений (Химия, Москва, 1980).
80. БСЭ: Хромель (Сов. энциклопедия, Москва, 1978).
81. В.В. Цукрук, В.В. Шилов, Структура полимерных жидких кристаллов (Наук. думка, Київ, 1990).
82. Г.Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах: Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах (Химия, Москва-Ленинград, 1964).
83. А.Л. Шпицберг, БСЭ: Алюмель (Сов. энциклопедия, Москва, 1970).

Укладачі:

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Розширена анотація: обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та праве – 2 см, лівє – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

Таблиці: повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

Рисунки: приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.orj) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

1. А. Анго, Математика для електро- і радіоінженерів (Наука, Москва, 1965).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються абрєвіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

2. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimia>

E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com.

Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.

ЗМІСТ

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

В.С. Бушкова. Електромагнітні властивості магнієвих і ніколевих наноферитів з діамагнітним заміщенням та їх композитів на основі барій титанату.....4

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ

Д.О. Мельник, О.Д. Мельник. Синтез енамінів на основі дімедону та амінокислот і квантово-хімічні розрахунки їх електронної та просторової будови.....14

МЕДИЧНА ХІМІЯ

О.Я. Мельник, О.С. Ястребова, Д.О. Мельник, А.О. Стецьків. Дослідження цитотоксичної активності енаміну та діоксодекагідроакридину на основі тесту Allium сера.....19

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

І.Ю. Костів, Я.І. Артус. Одержання кристалогідрату магній хлориду з хлоридмагнієвих розчинів калійного виробництва.....25

І.Ю. Костів, Я.І. Артус. Фізико-хімічні основи добування бішофіту ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) з природних та техногенних магнійхлоридних розчинів.....30

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, Р.О. Дзумедзей. Механізми дефектоутворення в кристалах системи Pb-Tl-Te.....34

Р.І. Никируй. Використання методу газодинамічного потоку пари для осадження сполук PbS та ZnS.....45

Р.І. Никируй. Технологічні чинники газодинамічного осадження наноструктурованих конденсатів CdS та ZnS.....50

Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, І.Ю. Старко. Модель механізму формування шпінельної структури в системі $MgO - Al_2O_3$55

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Н.Є. Шолух. Піноматеріали на основі неорганічного зв'язуючого.....62

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

О.О. Дудік, Т.В. Кулик, Б.Б. Паляниця, С.С. Тарнавський. Адсорбція та хімічні перетворення дециламіну на поверхні кремнезему.....66

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин. Одержання, будова та електрохімічні властивості наночастинок оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм.....	72
Ю.В. Кланічка. Деградація структури та фізичних властивостей плівок AlVbVI під впливом зовнішніх чинників.....	86

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Т.Р. Татарчук, І.Ю. Старко, М.В. Мислін. Використання системи характеристичних йонно-атомних відстаней для розрахунку кристалохімічних параметрів шпінельних сполук $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	96
---	----

ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

М.Я. Магун, С.А. Гурський, О.М. Верста, Р.В. Зіньков, О.Є. Забільська, Н.В. Магун. Сучасні технології регенерації та знешкодження відпрацьованих бурових промивальних рідин.....	101
--	-----

ІСТОРІЯ ХІМІЇ

Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, І.Ю. Старко. Хронологія відкриттів, пов'язаних із Гідрогеном. Частина 1. Відкриття XVI – XVIII століть.....	106
Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Ляковська. Оксиген: хронологія історичних відкриттів. Частина 1. Триразове відкриття Оксигену та хімічна революція.....	118

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХІМІЇ

Н.О. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rare-Oil.....	130
--	-----

МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

І.Д. Сиротинська. Лекція як спосіб мотивації до вивчення дисципліни «Медична хімія» для студентів-стоматологів.....	137
А.О. Стецьків, Л.В. Стецьків, А.М. Дмитрів. Методика проведення практичних занять з неорганічної хімії на фармацевтичному факультеті.....	141

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.М. Солтис. Фізична хімія (курс лекцій). Лекція 5. Термохімія	144
--	-----

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк. Хімія та технологія неорганічних волокон (курс лекцій). Лекція 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору.....	152
--	-----

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія неорганічна» (для студентів спеціальності «Біологія»).....	160
Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Хімія аналітична» (для студентів спеціальності «Біологія»).....	167
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	177

CONTENT

PHYSICS AND CHEMISTRY OF COLLOIDAL SYSTEMS

V.S. Bushkova. Electromagnetic Properties of Magnesium and Nickel Nanoferrites with Diamagnetic Substitution and their Composites based on Barium Titanate.....4

BIOORGANIC CHEMISTRY

D.O. Melnyk, O.D. Melnyk. Synthesis of Enamines from Dimedone and Amino Acids and its Quantum-Chemical Calculations of Electronic and Dimensional Structure.....14

MEDICAL CHEMISTRY

O.Ya. Melnyk, O.S. Yastrebova, D.O. Melnyk, A.O. Stetskiy. Cytotoxic Activity of Enamines and Dioxodecahydroacridines Investigation based on Allium Cepa Test.....19

CHEMICAL TECHNOLOGY

I.Yu. Kostiv, Ya.I. Artus. Getting Hydrated Magnesium Chloride from Magnesiumchloride Solutions of Potassium Production.....25

I.Yu. Kostiv, Ya.I. Artus. Physico-Chemical Basis of Getting Bishofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) from Natural and Technogenic Magnesiumchloride Solution.....30

CHEMISTRY OF SOLID STATE

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, R.O. Dzumedzei. Mechanisms of Defect Formation in Crystals of Pb-Tl-Te System.....34

R.I. Nykyruy. Gas-Dynamic Stream of Steam for PbS and ZnS Deposition.....45

R.I. Nykyruy. Technology Factors of Gas-Dynamical Deposition of the Nanostructure Condencates CdS, ZnS.....50

T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin, I.Yu. Starko. The Model of the Formation Mechanism of the Spinel Structure in the System $MgO - Al_2O_3$55

COMPOSITE MATERIALS

N.Ye. Sholukh. Foam Materials on the basis of an Inorganic Binding Agent.....62

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE

O.O. Dudik, T.V. Kulyk, B.B. Palyanytsya, S.S. Tarnavskiy. Adsorption and Chemical Transformations of Decylamine on Silica Surface.....66

V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk. Obtaining, Structure and Electrochemistry Nanoparticles of Titania, Magnesia and its Hydrated Forms.....72

Yu.V. Klanichka. Degradation of Structure and Physical Properties of AIVBVI Compounds Films under the Influence of External Factors.....	86
--	----

INORGANIC CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, I.Yu. Starko, M.V. Myslin. Using the Characteristic Ion-Atomic Distances to Calculate the Crystallochemical Parameters of $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ Spinel Compounds.....	96
---	----

ECOLOGICAL CHEMISTRY

M.Ya. Magun, S.A. Gurskyy, O.M. Versta, R.V. Zinkov, O.Ye. Zabilska, N.V. Magun. Modern Technologies of Reprocessing and Disposal of Depleted Drilling Fluids.....	101
--	-----

HISTORY OF CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.Yu. Starko. Timeline of Discoveries Related to Hydrogen. Part 1. Discoveries of the XVI – XVIII Centuries.....	106
T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska. Oxygen: Chronology of Historical Discoveries. Part 1. Thrice Discovery of Oxygen and Chemical Revolution.....	118

MATHEMATICAL METHODS IN CHEMISTRY

H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil.....	130
--	-----

METHODS OF CHEMISTRY TEACHING

I.D. Syrotynska. Lecture as a Method Motivation to Learn Subject «Medical Chemistry» Dental Students.....	137
A.O. Stetskiv, L.V. Stetskiv, A.M. Dmytriv. Teaching Methods of Practical Classes in Inorganic Chemistry at the Pharmaceutical Department.....	141

APPLIANCES

H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.M. Soltys. Physical Chemistry (course of lectures). Lecture 5. Thermochemistry.....	144
H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk. Chemistry and Technology of Inorganic Fibers (course of lectures). Lecture 7. Physics and Chemistry of Surfaces of Carbon Fibers Received from Cellulose Hydrate Materials in Heat Treatment in the Presence of Phosphorus and Boron Compounds.....	152

CURRICULUMS

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, O.V. Shyichuk. Curriculum of Deep Study of Course «Chemistry Inorganic» (for Students of Specialty «Biology»).....	160
H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn. Curriculum of Deep Study of Course «Chemistry Analytical» (for Students of Specialty «Biology»).....	167
RULES FOR AUTHORS	177

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск XVII. 2013.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).

Тел. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University
Series Chemistry. Number XVII. 2013.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

Tel. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна.

E-mail: gen.sirenko@gmail.com

Correspondence

Department Inorganic and Physical Chemistry,
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine.

E-mail: gen.sirenko@gmail.com

Головний редактор: Сіренко Г.О.

Старший редактор: Головчак В.М.

Відповідальний редактор: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Коректор: Гриців Н.



Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
має Міжнародний стандартний номер серіальних видань ISSN 2310-1288 (Print).

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 30.09.2013 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 2718 від 12.12.2006.