

Повышение качественных характеристик обеспечено за счет введения колеманита и волластонитового концентрата, а также рациональным соотношением компонентов сырьевой глазурной композиции.

Сравнение декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств разработанных покрытий и производственного аналога показало, что по значениям показателя белизны, термостойкости и химической устойчивости разработанная глазурь не отличается, а по блеску и микротвердости превосходит производственную, выгодно отличаясь от них отсутствием в шихтовых композициях чрезвычайно и высоко опасных компонентов (углекислый барий, цинковые белила), без использования которых в составе сырьевых композиций качественные глазурные покрытия в настоящее время не производятся.

УДК 541.182:546.7

Исследование процесса дегидратации полигидратов оксида хрома

Студентка 5 к. гр. 6 ф-та ХТиТ Махрова Е. В.

Научный руководитель – Ещенко Л. С.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Полигидраты оксидов металлов – широко распространенный класс соединений, физические и химические характеристики которых допускают использование их для гибкого управления течения электрочувствительных сред в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, влажности и т. п.), в качестве сорбентов, неорганических ионитов и т.д. Согласно [1] частицы полигидратов оксидов металлов имеют нанометровые размеры, различаются фазовым составом, формой частиц и обладают специфическими свойствами, отличными от других соединений, способны адсорбировать на поверхности ионы с высокой диэлектрической проницаемостью. В связи с этим особый интерес представляют полигидраты оксида хрома, характеризующиеся разнообразием состава, свойств и содержанием различных форм воды. Согласно [2], применительно к полигидратам оксида хрома различают два типа воды – структурную в форме ОН-групп и неструктурную в виде молекул H_2O , адсорбированных на поверхности, а также межслоевых, локализованных в межслоевом пространстве. Отмечено [3], что неструктурная вода может являться активатором электрореологического эффекта в суспензиях, в которых дисперсной фазой являются полигидраты оксидов металлов. Это позволяет сделать предположение о возможности использования полигидратов оксида хрома в качестве дисперсной фазы электрореологических суспензий (ЭРС).

Исходя из вышесказанного, целью данной работы явилось исследование процесса дегидратации полигидратов оксида хрома, полученных осаждением из раствора сульфата хрома аммиаком. Осаждение проводили из 1 М раствора $Cr_2(SO_4)_3$ 25,5 мас. % раствором NH_3 при рН 9,3 и комнатной температуре. Полученную суспензию подвергали старению при температуре 100°C в течение 16–18 часов. Осадки отделяли на вакуум-фильтре от жидкой фазы, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на SO_4^- и сушили сначала на воздухе, а затем при температуре 70°C до постоянной массы. Термические свойства образца изучали с помощью дифференциально-термического анализа на приборе «Paulik-Paulik-Erdey Q-1500».

Показано, что в результате гидролиза соли хрома в системе соль металла – основание – вода образуются рентгенаморфные осадки, которые остаются аморфными даже после старения при температуре 100 °С в течение 16 – 18 часов. Согласно химическому анализу продукта, высушенного при 70°C до постоянной массы в образце

содержится мас. %: Cr_2O_3 – 40,0, H_2O – 33,9 и SO_3 – 7,7, что соответствует брутто-составу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4,9\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{SO}_3$. Наличие в продукте SO_3 может свидетельствовать о содержании в качестве примеси основных солей хрома. Исходя из состава соединения $\text{Cr}(\text{OH})_3$, количество структурной H_2O составляет 3 моль на 1 моль Cr_2O_3 , т.е. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тогда на долю неструктурной H_2O в образце приходится 1,9 моль H_2O на 1 моль Cr_2O_3 .

Для установления температурного интервала, в котором удаляется структурная и неструктурная вода был изучен процесс дегидратации образца состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4,9\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{SO}_3$. Согласно дериватограмме, при термообработке полигидрата оксида хрома вода удаляется в широком температурном интервале, при этом четко проявляется несколько эндотермических эффектов: I-ый в температурном интервал 70 – 200°C, II-ой – 200 – 450°C, III-ий – 450 – 750°C. Согласно термогравиметрической кривой, в области I-го, II -го, III -го эндозффектов удаляется 1,3, 2,9, 0,7 моль H_2O , соответственно. В сумме это составляет 4,9 моль H_2O . Согласно приведенным данным, основное количество воды удаляется в области II-го эндозффекта в интервале температур 200 – 450°C. Можно предположить, что в этой области удаляется неструктурная и частично структурная вода, т.к. при более высоких температурах количество удаляемой воды составляет 0,7 моль. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа, образование кристаллической фазы, которая соответствует Cr_2O_3 , наблюдается только при температуре термообработки выше 550°C. Потеря массы образцов в области 550–800°C может быть связано как с отщеплением остаточных прочно связанных OH -групп, так и с разложением основного сульфата хрома, присутствующего в продукте. Неструктурная, слабосвязанная или, согласно классификации Лыкова [4], осмотически связанная вода находящаяся в порах и между порами материала, удаляется в области I-го эндотермического эффекта, в области II -го, очевидно, отщепляется неструктурная абсорбционно-связанная вода, прочно удерживаемая силами межмолекулярного взаимодействия на поверхности пор материала в виде монослоя или нескольких слоев. Количество такой воды может находиться на уровне 1 моль на моль Cr_2O_3 .

Для исследования влияния температуры на скорость удаления неструктурной воды изучен процесс сушки при температурах 100–150°C в изотермических условиях. Исследования проводились с помощью анализатора влажности МА 30 «Sartorius», толщина слоя твердого материала составляла $1 \pm 0,5$ мм, отсчет времени начинался при достижении им заданной температуры. Данные о потере массы образцами приведены в таблице.

Таблица – Результаты потери массы образцов полигидрата оксида хрома, термообработанных в интервале температур 100–150°C в изотермических условиях

Время термообработки, мин	Температура, °C											
	100		110		120		130		140		150	
	Потеря массы											
	мас.%	моль	мас.%	моль	мас.%	моль	мас.%	моль	мас.%	моль	мас.%	моль
5	6,7	0,33	8,7	0,42	10,7	0,52	10,8	0,53	13,3	0,65	6,2	0,30
10	13,0	0,63	13,1	0,64	13,1	0,64	16,7	0,78	17,1	0,84	18,3	0,90
15	13,5	0,66	13,6	0,67	13,7	0,67	17,3	0,85	17,5	0,86	20,7	1,01
20	14,3	0,70	14,5	0,71	14,6	0,72	17,7	0,87	17,8	0,87	21,2	1,03
25	14,2	0,70	14,6	0,72	14,6	0,72	17,8	0,87	17,8	0,87	21,2	1,03

Как следует из таблицы, при 100°C удаляется 0,7 моль H_2O , при повышении температуры до 110°C количество удаленной воды увеличивается до 0,72 моль. Характерно, что при температуре 120°C удаляется такое же количество моль воды. Повышение температуры до 130 – 140°C увеличивает потерю массы образцами на 0,15 моль, т.е. до 0,87 моль, в то же время термообработка при 150°C способствует удалению свыше 1 моля H_2O . Исходя из этого можно полагать, что осмотически

связанная вода, количество которой составляет 0,7 – 0,72 моль удаляется при температуре ниже 120°C, а адсорбционно связанная вода начинает удаляться при температуре выше 120°C. Как следует из данных таблицы, при 150°C в изотермических условиях удаляется только 54,2% неструктурной воды от общего ее количества, что может свидетельствовать о прочной связи молекул H₂O с поверхностью оксида хрома.

Литература

- 1 Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Навук. думка, 1972. – 154 с.
- 2 Роде, Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т. В. Роде. – М: АН СССР, 1962. – С. 98.
- 3 Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е. В. Коробко [и др.] //Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 201–205.
- 4 Электрореологический эффект / Под ред. А. В. Лыкова. – Минск: Наука и техника, 1972. – 176 с.

УДК 547.621

Синтез новых веществ ряда трифторацетилбифенилов – перспективных сольватирующих добавок для карбоксилат анионов

Студент 10 гр. 4 к. ф-та ХТиТ Моисеев К.Г.
Научный руководитель – Ковганко В.Н.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Одной из актуальных задач современной аналитической химии является создание новых высокоселективных сенсоров и методик определения карбоксилат-ионов. Для эффективного определения иона в растворе в присутствии посторонних ионов перспективно использование ионселективных электродов (ИСЭ). Основным рабочим элементом ИСЭ является ионселективная мембрана. Однако не для всех ионов возможно создание эффективных мембран, а значит и электродов. Так, высокоосновные анионы органических кислот (карбоксилаты) значительно лучше сольватируются водой, чем гидрофобной поверхностью мембраны из органического материала. Поэтому в процессе создания карбоксилатселективных электродов перспективным является введение в состав мембраны специальных добавок, которые за счет специфической сольватации способствуют переходу карбоксилат-ионов в фазу мембраны.

В качестве сольватирующих добавок для мембран карбоксилат-селективных электродов предложено использовать замещенные трифторметиларилкетоны. При этом подавляющее большинство предложенных материалов относится к ряду замещенных трифторметилфенилкетонов. Особенно хорошие сольватирующие свойства были обнаружены у соединений, содержащих электроноакцепторные группы в бензольном цикле.

Нами предположено, что новые эффективные сольватирующие добавки группы трифторметиларилкетонов могут быть синтезированы на основе бифенила. В общем виде вещества данной группы могут быть изображены структурной формулой I.