

восстанавливает следующий слой минерала. Данный процесс постадийно протекает до полного восстановления всех частиц минералов, находящихся на поверхности электрода.

С целью определения энергии активации процесса восстановления порошковых минералов малахита, азурита и хризоколлы в щелочной среде потенциодинамические измерения проводили в интервале температур 25-55⁰С. Обработка катодных поляризационных кривых температурно-кинетическим методом Горбачева [6] оказалась затруднительной из-за смещения потенциала восстановления в более положительную область. Для расчета энергии активации нами был применен метод А.Баешова [7]. Полученные величины энергии активации равны соответственно для малахита 27,69 кДж/моль, для азурита 21,21 кДж/моль, для хризоколлы 11,90 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном режиме поляризации.

Таким образом, впервые в потенциодинамических условиях изучено катодное поведение окисленных минералов меди малахита, азурита и хризоколлы на твердых электродах из титана, меди и нержавеющей стали в растворах гидроксида натрия. Установлено, что электрохимическое восстановление окисленных минералов может происходить как через стадию восстановления Cu^{2+} , образовавшихся при диссоциации этих соединений, так и через непосредственный электронный разряд твердых частиц. Поверхность всех вышеуказанных электродов в месте контакта с исследуемой навеской при снятии вольтамперной кривой покрывается красным осадком элементной свежобразованной меди.

Литература:

1. Чантурия В.А. Научные основы электрохимической технологии процессов обогащения минерального сырья // Вестник АН СССР. –1985. –№9. – С. 39-47.
2. Чантурия В.А. Видергауз В.Е. Электрохимическая интенсификация флотации сульфидных руд. Фундаментальные науки – народному хозяйству. –М.: Наука, 1990. –С. 376-378.
3. Баешова А.К., Баешов А., Угорец М.З., Букетов Е.А. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроксида натрия на твердых электродах // ЖПХ. –1980. –Т. 53. –Ч. 2. –С. 2122-2125.
4. Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензии труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – № 2. – С. 323-342.
5. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М.: Химия, 1967. – 85бс.
6. Горбачев С. В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Четвертое совещания по электрохимии. Сб. научных трудов – М.:АН СССР, 1959. – С. 61-71.
7. Бейбитова А.Д. Электрохимическое поведение кислородсодержащих соединений селена и теллура в водных растворах: автореф. дисс. ... канд.хим.наук(ДСП). –Караганда, 1989. –36с.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Sm^{3+} ОБРАЗОВАНИЕМ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ержанова Ш.А., магистрант; Амерханова Ш.К., д.х.н., профессор;
Уали А.С., к.х.н., доцент

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

Высокая склонность к комплексообразованию лантоноидов обусловлена значительными величинами ионных радиусов и льюисовской кислотностью, а также наличием незаполненных 5d и 6s – орбиталей [1].

Ионы редкоземельных элементов благодаря высоким координационным числам (КЧ 8, 9) характеризуются способностью образовывать смешанные комплексы, содержащие два различных лиганда. Подобные реакции позволяют выявить координационные возможности лантоноидов, а также дентатности хелатного и дополнительного лигандов.

Нами были получены данные по взаимодействию в системе Me-L-BMC, где Me- Sm^{3+} , L–родамин 6G, BMC-поливиниловый спирт (ПВС). Значения термодинамических констант реакций образования комплексов редкоземельного металла с родамином 6G приведены в таблице 1.

Исследование проводили путем рН-метрического титрования по методу Бьеррума [2].

Таблица 1 Термодинамические характеристики взаимодействия родамина 6G с ионами Sm^{3+}

	$-\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{328}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{338}^0$, кДж/моль
0	-685,46	-494,79	-304,11	-113,44	77,24
0,25	-552,07	-398,5	-244,93	-91,36	62,21
0,5	-418,67	-302,21	-185,75	-69,29	47,17
0,75	-285,28	-205,92	-126,57	-47,21	32,14
I	$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{328}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{338}^0$, кДж/моль
0	-17,26	-12,31	-7,36	-2,41	-2,55
0,25	-17,43	-13,51	-9,58	-5,65	-1,72
0,5	-17,61	-14,7	-11,8	-8,89	-5,99
0,75	-17,78	-15,9	-14	-12,1	-10,3
I	$-\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{328}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{338}^0$, Дж/(моль·К)
0	-2242,29	-1592,34	-963,49	-354,74	234,88
0,25	-1794,07	-1270,61	-764,14	-273,85	201,02
0,5	-1345,85	-948,87	-564,78	-192,96	167,17
0,75	-897,63	-627,13	-365,42	-112,07	133,32

Из данных 1 таблицы следует, что органический краситель практически не взаимодействует с редкоземельными элементами и при увеличении ионной силы раствора наблюдается уменьшение поглощения тепла. Возможно, это связано с дестабилизирующим действием «фонового» электролита, который взаимодействует с ионом металла и образует более устойчивые комплексы, а также влияет на процесс диссоциации родамина 6G.

Из-за наличия одноименных зарядов, как на ионе металла, так и молекуле лиганда процесс образования комплекса для ионов самария практически невозможен. Так как присутствие же нитрат-ионов смещает равновесие еще больше влево, за счет образования солеподобных соединений с металлом.

Были получены константы устойчивости комплексов самария с поливиниловым спиртом (рисунок 1).

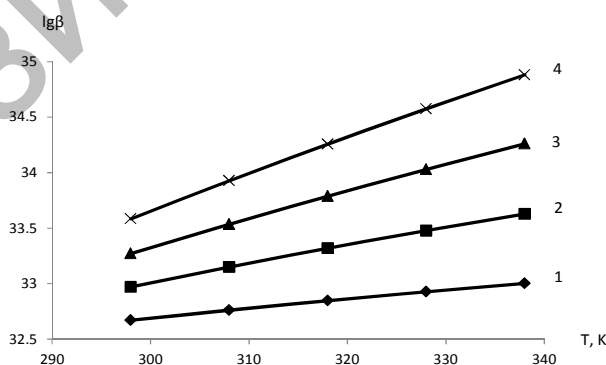


Рисунок 1 Изменение констант устойчивости комплексов ионов самария с поливиниловым спиртом 1 – 0 I, 2 – 0,25 I, 3 – 0,5 I, 4 – 0,75 I

Из полученных данных, представленных на рисунке 1 видно, что возрастание ионной силы приводит к повышению интенсивности воздействия температуры на термодинамическое равновесие системы. Поэтому, нитрат-ионы формируют в ближайшем окружении комплексного соединения отрицательно-заряженную оболочку, обладающую стабилизирующей функцией.

Высокие значения констант устойчивости комплексов служат подтверждением максимальной комплексообразующей способности иона самария, а увеличение последних с ионной силой – о возрастании вероятности связывания металла полимером за счет экранирования макромолекулярных цепей.

Следовательно, наиболее благоприятными условиями для формирования комплексов являются ионная сила 0,75 моль/л, температура 338 К.

Термодинамические параметры процессов связывания ионов самария полимером приведены в таблице 2.

Таблица 2 Термодинамические параметры процессов связывания ионов самария полимером

	$-\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{328}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{338}^0$, кДж/моль
0	-16,02	-16,02	-16,02	-16,02	-16,02
0,25	-31,71	-31,71	-31,71	-31,71	-31,71
0,5	-45,82	-46,80	-47,77	-48,75	-49,72
0,75	-59,60	-61,14	-62,67	-64,21	-65,75
I	$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{328}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{338}^0$, кДж/моль
0	186,41	193,20	199,99	206,79	213,58
0,25	188,12	195,50	202,87	210,25	217,63
0,5	189,84	197,77	205,72	213,71	221,73
0,75	191,62	200,08	208,58	217,14	225,74
I	$-\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{328}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{338}^0$, Дж/(моль·К)
0	679,29	679,29	679,29	679,29	679,29
0,25	737,67	737,67	737,67	737,67	737,67
0,5	790,82	794,04	797,16	800,18	803,11
0,75	843,02	848,09	853,01	857,77	862,38

Из таблицы 2 с термодинамическими параметрами видно, что формирование комплексов протекает с поглощением тепла, количество которого возрастает по мере добавления фонового электролита.

Значения констант устойчивости комплексов ионов самария с поливиниловым спиртом и родамином 6G (рисунок 2) служат подтверждением максимальной комплексообразующей способности ионов самария.

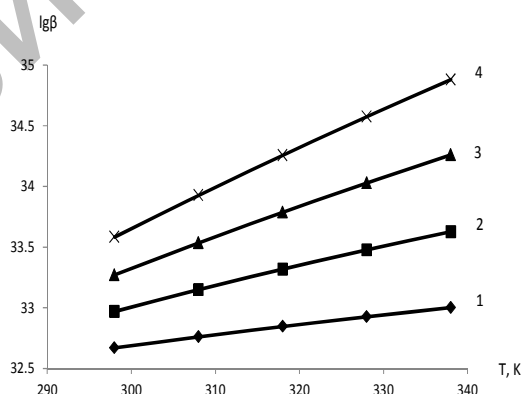


Рисунок 2 Изменение констант устойчивости комплексов ионов самария с родамином 6G в присутствии поливинилового спирта: 1 – 0 I, 2 – 0,25 I, 3 – 0,5 I, 4 – 0,75 I

Увеличение констант устойчивости комплексов с ионной силой свидетельствует о возрастании вероятности связывания низкомолекулярного комплекса металла полимером за счет экранирования макромолекулярных цепей.

Также был проведен расчет температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энергии Гиббса, результаты показаны в таблице 3.

Таблица 3 Температурно-зависимые и температурно-независимые характеристики процессов взаимодействия ионов Sm (III) с родамином 6G в присутствии поливинилового спирта

I	Sm ³⁺ + 3L = SmL ₃				
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r G_{H3}^o = -\Delta_r H_{H3}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
0	154,72	-54,86	303,09	-703,29	39928,73
0,25	167,57	-59,41	317,64	-761,67	43243,21
0,5	179,26	-63,56	331,06	-814,82	46260,76
0,75	190,74	-67,63	344,32	-867,02	49224,37

Исходя из результатов исследований температурно-зависимых и температурно-независимых вкладов в термодинамику образования комплексов самария выявлено, что связь металл - лиганд носит электростатический характер. С другой стороны наличие фонового электролита оказывает существенное влияние на природу связей, а именно повышает ионность связей, в целом путем координирования с ионом металла, так и с поливиниловым спиртом, которое проявляется в экранировании, появлении развернутых структур, а также образовании локальных ассоциатов с растворителем, находящимся в полостях макромолекулярной сетки, в тоже время нитрат ионы могут выполнять стабилизирующую функцию как по отношению к молекулам красителя, обладающих положительным зарядом, ионам металла, так и к поливинилового спирту. Высокие отрицательные значения температурно-зависимой составляющей энтропии позволяют судить об увеличении числа частиц в ходе реакции, а именно молекул воды вытесненных из гидратной сферы иона металла, лиганда и полимера. В таблице для сравнения приведены термодинамические составляющие для реакции между родамином 6G и поливиниловым спиртом, как видно из данных краситель также образует адсорбционные комплексы электростатического характера, за счет взаимодействий атома кислорода карбонильной группы, атомом водорода имино-группы и гидроксогруппами поливинилового спирта [3].

После проведения анализа ИК-спектров Родамина 6G – ПВС – Sm³⁺ в соответствии с рисунком 3, оказалось, что происходит увеличение интенсивности при 1094 см⁻¹, следовательно, ионы РЗЭ связываются с макромолекулой ПВС.

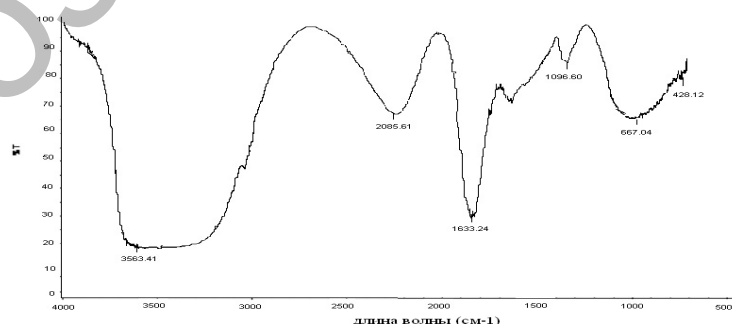


Рисунок 3 ИК-спектр Родамина 6G – ПВС – Sm³⁺

По мере роста концентрации ПВС в водном растворе происходило уменьшение поверхностного натяжения до определенного значения концентрации, отвечающего насыщению поверхностного слоя молекулами ПВС. При дальнейшем увеличении концентрации ПВС в объеме раствора происходит образование мицелл, однако в отличие от обычных ПАВ в растворах ПВС может наблюдаться другой тип взаимодействия, характеризуемый критической концентрацией, при которой происходит взаимодействие между макромолекулами ПВС и растворителя [3].

В результате проведенной работы, мы пришли к выводу, о том, что органический краситель практически не взаимодействует с редкоземельными элементами, благоприятными условиями для формирования комплексов являются ионная сила 0,75 моль/л, температура 338 К. Анализ термодинамических параметров показал, что формирование комплексов протекает с поглощением тепла. Полученные результаты можно использовать для создания оптически-активных материалов.

Литература:

- 1 Ермоленко И.Н., Савастенко Г.Н., Комарь В.В. Светочувствительные материалы на основе полимеров с кислотными группами. М.: Наука и техника. -1988. -264 с.
- 2 Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами (Пер. с англ.).- М.: Мир, 1989. - 413 с.
- 3 Белеванцев В. И., Рыжих А. П. Подходы к изучению и описанию связывания катионов металлов на функциональных фрагментах высокомолекулярного вещества в водных системах// Изв. акад. наук. Сер.хим. – 2005.- № 2. – С. 275-289.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ермагамбет Б.Т., директор д.х.н., профессор; Касенова Ж.М., зам. директора, магистр;
Нурғалиев Н.У., снс к.х.н; Касенов Б.К., снс д.х.н., профессор;
Бижанова Л.Н., мнс, магистр;
Букетаев А.С., мнс, бакалавр; Дауылбаев М.Д., мнс, бакалавр
ТОО «Институт химии угля и технологии»
г. Астана, Республика Казахстан

В данной работе с использованием термического анализа изучено влияние скорости нагрева и фракционного состава угля Шубаркольского месторождения на кинетические параметры процесса термической деструкции ОМУ. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на температуру и скорость процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ.

Ключевые слова: уголь, термодеструкция, кривые ДТГ, кинетические параметры, стадии разложения, скорость нагрева.

Изучение процессов, протекающих в температурном интервале основного разложения органической массы угля (ОМУ), позволяет понять как общие закономерности, так и специфику разложения твердых топлив.

Этот температурный интервал используется для расчета кинетических параметров процесса, которые несут важную информацию как о характере структурно-химических превращений, так и о структуре и направлении термодеструкции ОМУ. При этом, состав и свойства продуктов термической переработки углей зависят не только от их структурно-химических характеристик, природы различных химических добавок, температуры, давления, состава среды, но и от размера угольных частиц и характера нагрева (медленный, скоростной) [1].

В данной работе проведено исследование кинетики процесса термодеструкции угля Шубаркольского месторождения. Эксперименты проводили на дериватографе «Thermoster Eltra» (Германия) при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град/мин и фракциях углей с размерами гранул $d=0,2-5$ мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 30-900 °С в инертной среде азота. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Для характеристики исследуемого процесса выбраны следующие показатели: потери масс образцов в различных температурных интервалах; температуры T_{max} , скорости v_{max} , константы скорости k_{max} , соответствующие наибольшей скорости потери массы, т.е. максимумам основного разложения на кривых DTG в точках перегиба; предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации $E_{акт}$, относящиеся к стадиям основного термического разложения угля. В силу многообразия и сложности физико-химических превращений данные кинетические параметры описывают не определенные реакции, а суммарные процессы термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики [1].

Математическую обработку дериватограмм проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений