

где $\Delta h (H_2)$, $\Delta h (O_2)$ – разница высот столбика опустившейся воды под действием газов, между начальным и конечным уровнем за две минуты, [мм].

$\Delta V(H_2)$, $\Delta V(O_2)$ – количество выделившихся водорода и кислорода, [мл].

$V(H_2)$ погл., мл – количество поглощенного водорода, [мл].

$V(H_2)$ погл., моль/л - количество поглощенного водорода, приведенное к нормальным условиям, [моль/л].

Литература

1. Кирилус И.В. Электрокаталитическое гидрирование. - Алма-Ата : Наука, 1981. - 134 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. - 672 с.
3. Магзумова А.К., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др. Synthesis and investigation of copolymers of unsaturated polyester resin with vinyl monomers Известия Высших учебных заведений.- Серия Химия и химическая технология. – 2012. – Т 55 (7) – С. 60–64.
4. Буркеев М.Ж., Магзумова А.К.,Тажбаев Е.М., Хамитова Т.О. и др. Влияние внешних факторов на набухание гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами // Журнал Прикладной химии, – 2013. Т. 86. № 1. – С.68–73.

УДК 546.4+546.55+519.242.7+519.233.4

А.Т. ДЮСЕКЕЕВА, В.Н. ФОМИН, С.К. АЛДАБЕРГЕНОВА,
А.А. ДРЕМАЛИН, И.К. УМАНОВА, Ю.Ю. КИМ*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ Cu, Sr, Ba и Cd

Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан
E-mail: vitfomin@mail.ru

In the article a dependences of the yield and composition of the Cu, Ba, Sr and Cd oxalates mixtures on conditions the carrying out of process are considered. For receiving mathematical models of the considered systems the stochastic determinated design of experiment (SDDE) is used. In the form of the empirical equations the mathematical model of oxalates co-precipitation process is received.

В настоящее время во всем мире интенсивно изучаются многоэлементные оксиды – соединения, содержащие кислород и два или более других элемента. Среди этих соединений часто обнаруживаются вещества, обладающие ценными электрофизическими свойствами: высоким значением диэлектрической проницаемости, уникальными магнитными свойствами, сверхпроводимостью при сравнительно высоких температурах, различными видами люминесценции и др.

Свойства оксидной керамики зависят не только от химического состава, но и от размера кристаллов и режима термической обработки. В связи с этим при установлении взаимосвязи ценных свойств с составом и способом получения материала оказывается нетривиальной задачей, вероятно, не имеющей общего решения.

Среди существующих методов получения многоэлементных оксидов особое место занимает высокотемпературный синтез в твердой фазе. Этот метод позволяет получать поликристаллические материалы и управлять их свойствами путем варьирования режима термической обработки. Основная трудность при проведении синтеза в твердой фазе – получение гомогенной шихты с высокой степенью дисперсности компонентов. Классический способ гомогенизации шихты, совместное механическое истирание компонентов, имеет существенные недостатки: низкий КПД мельниц, загрязнение образца посторонними примесями и др.

Один из альтернативных путей получения гомогенной шихты – совместное химическое осаждение компонентов из общего раствора. В ряде работ, к примеру [1-4], рассматривается синтез сверхпроводящих купратов методом соосаждения оксалатов и последующего их термического разложения.

Существенной проблемой, которую приходится решать при получении смесей заданного состава химическим соосаждением, является неполный переход целевых компонентов раствора в осадок. Следствием неполного осаждения является неточность стехиометрических соотношений в конечном продукте. Получить осадок заранее заданного состава можно, если использовать при постановке эксперимента заранее полученную эмпирическую математическую модель. В этой статье рассматриваются математические модели совместного осаждения оксалатов Cu, Sr, Ba и Cd, полученные с использованием ВДПЭ.

Планирование эксперимента осуществляли с использованием пятифакторного плана с четырьмя уровнями варьирования фактора. В качестве факторов в плане выступали три концентрации солей металлов. Концентрация меди в растворе была постоянной. Позиции четвертого и пятого факторов оставлялись вакантными. Результаты экспериментов обрабатывали по методикам, принятым в рамках ВДПЭ, для получения частных аппроксимирующих функций. По максимальному значению коэффициента нелинейной множественной корреляции выбирались частные зависимости, описывающие экспериментальные данные наиболее точно. Частные функции сводились в обобщающее уравнение с учетом способа усреднения. Качество полученных математических моделей оценивали по значениям коэффициента нелинейной множественной корреляции и его значимости [5].

Зная концентрации элементов в осадке не трудно вычислить молярное соотношение металлов в образцах. Для решения основной задачи получение осадка заранее заданного состава необходимо вычислить соотношения

молярных концентраций с учетом начальных концентраций в реакционной смеси и конечных соотношений в шихте.

Оценивая массу и состав осадка, следует учесть, что в рассматриваемой системе оксалаты не являются единственными малорастворимыми продуктами. Кадмий склонен к образованию комплексных солей, которые могут выпадать в виде гидроксидов, молекулярная масса которых меньше молекулярной массы соответствующих оксалатов. Кроме того следует учитывать, что медь образует растворимые аммиачные комплексы. Отсюда следует, что высокое соотношение молярных концентраций в образцах свидетельствует о полном переходе металлов из раствора, тогда как низкое соотношение не свидетельствует о неполном переходе металлов в осадок. Химические реакции, протекание которых возможно в рассматриваемой системе представлены ниже:

Экспериментальные данные, которые были получены при постановке опытов, подверглись математической обработке, последующему выявлению частных зависимостей, коэффициентов корреляции (R) и их значимости (t_R). Все полученные аппроксимирующие функции были объединены в итоговое уравнение. Прежде чем приступить к дальнейшим расчетам, все данные усреднялись тремя способами: арифметическим, геометрическим и гармоническим. Из итоговых уравнений было выбрано уравнение с наибольшим коэффициентом нелинейной множественной корреляции. Получение и последующее решение этих математических моделей и было одной из задач данной работы, т.к. данное уравнение показывает силу влияния выбранных факторов на степень перехода соосажденных элементов в осадок. Решение итоговых уравнений позволило установить целевые соотношения компонентов для проведения процесса совместного осаждения.

Для каждой из изученных систем элементов были получены по 3 уравнения, которые и составляют искомую математическую модель. Так, к примеру, математическая модель частной зависимости молярного соотношения Cu/Sr для системы Cu-Sr-Ba-Cd имеет вид:

$$Y = \frac{3.993 \cdot 10^{-12} e^{1344 X_1} X_1^{-3.843} * \frac{1}{2.573 - 1.302 X_2} * (0.724 + 0.9184 X_3) * 0.3696 e^{1.647 X_4} X_4^{-2.902}}{5.6626}$$

Коэффициент нелинейной множественной корреляции R и его значимость t_R для полученной математической модели соответственно составила: R=0.9906; $t_R=175.5831$.

На рисунке 1а представлена частная зависимость молярного соотношения Cu/Sr в осадке от начальной концентрации меди, которая проходит через минимум, что свидетельствует о смене механизма влияния. Зависимость молярного соотношения Cu/Sr от Cu/Sr является нечетким (рис.1б), что говорит о влиянии неучтенного фактора. Вероятнее всего это рН-среды.

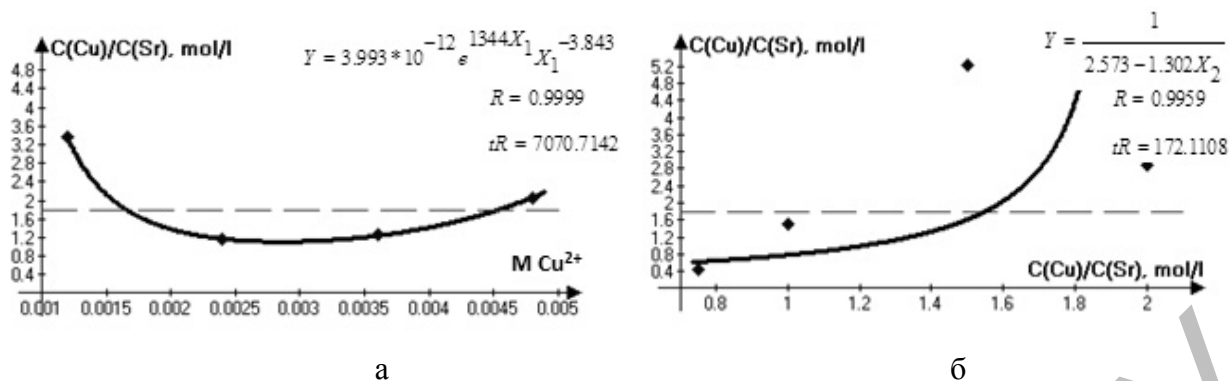


Рисунок 1 – Частные зависимости влияния факторов на молярное соотношение Cu/Sr в реакционной смеси системы Cu-Ba-Sr-Cd

На молярное соотношение Cu/Ba в полученных продуктах эксперимента в данной системе существенное влияние оказывает изначальное молярное соотношение концентраций Cu/Cd, что свидетельствует о возможности протекания самого процесса совместного осаждения.

Обобщающая математическая модель данной зависимости имеет вид:

$$Y = \frac{2765e^{-7.523X_2} X_2^{9.088} * \frac{1}{1.583 - 89.02X_1} * 0.1943 * 3.213 X_3 * (1.857X_4^2 - 4.791X_4 + 3.739)}{0.7271}$$

КНМК данного математического уравнения (R) и его значимость (tR) составляют 0.6751 и 4.1141 соответственно

На молярное соотношение концентраций Cu/Cd в продуктах экспериментов, как и в предыдущей зависимости, значимость имеет молярное соотношение концентраций Cu/Ba и Cu/Cd в реакционных смесях (рисунок 2 а, б). Такая зависимость позволяет с большой уверенностью утверждать, что процесс совместного осаждения компонентов данной системы был успешно осуществлен и эксперимент поставлен, верно.

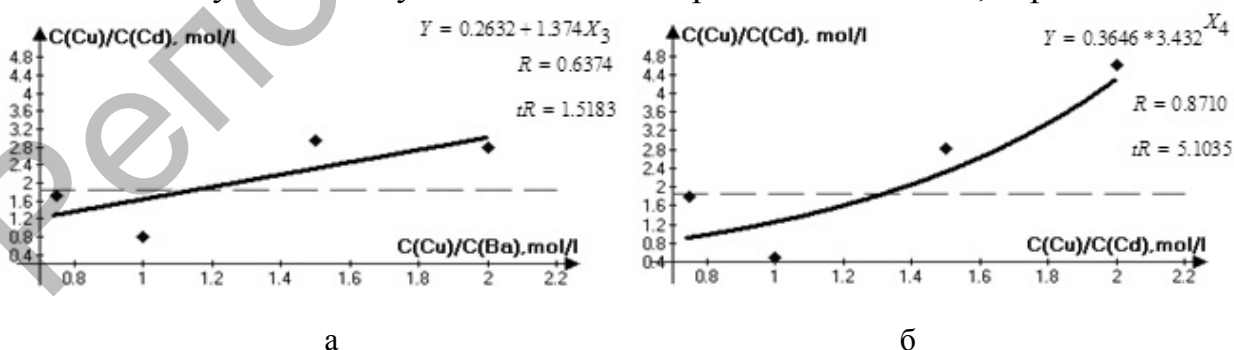


Рисунок 2 – Частные зависимости влияния факторов на молярное соотношение Cu/ Cd в реакционной смеси системы Cu-Ba-Sr-Cd

Математическую модель данной зависимости выглядит следующим образом:

$$Y = \frac{0.3646 * 3.432^{X_4} * \frac{1}{0.6835 - 27.68X_1} * \frac{1}{-0.1754 + 0.616X_2} * (0.2632 + 1.374X_3)}{6.2204}$$

Коэффициент нелинейной множественной корреляции для данной модели $R=0.9754$ и его значимость $tR=3.7101$

Математическая модель частной зависимости молярного соотношения концентраций Cu/Sr в исследуемых образцах представляется, как:

$$Y = \frac{14.55e^{-2.755X_3} X_3^{4.181} * (-2.262 - 0.5433LnX_1) * (1.556 - \frac{0.702}{X_2}) * 0.1181e^{1.874X_4} X_4^{-2.043}}{0.7613}$$

Коэффициент нелинейной множественной корреляции R и его значимость t_R для полученной математической модели соответственно составила: $R=0.8211$ $tR=8.3589$

Математическую модель зависимости молярного соотношения концентраций Cu/Sr от варьирования установленных факторов можно показать в данном виде:

$$Y = \frac{2.986e^{-0.6591X_2} X_2^{1.089} \frac{1}{0.5987 + 22.72X_1} * 0.7936e^{0.6157X_3} X_3^{-0.628} * 1.309X_4^{0.8912}}{3.8536}$$

При этом уравнении $R=0.3567$; $tR=1.3555$.

Расчеты на основе полученной модели показали, что степень перехода меди в осадок не зависит от концентраций других катионов реакционной смеси и видимо определяется неучтенным фактором, вероятнее рН среды. Наиболее оптимальные соотношения для процесса совместного осаждения компонентов для системы CuSrBaCd равны 0,00278М: 1,436М: 1,273М: 1,0075М

Литература

1. Abboudi M., Messali M., Kadiri N., Ben A.A., Moran E. Synthesis of CuO, La₂O₃ and La₂CuO₄ by the thermal-decomposition of oxalates precursors using a new method //Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.-2011.-Vol. 41, Issue 6.- P. 683-688.
2. Grivel J.-C., Flükiger R. Formation of the (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} phase: reaction mechanism and kinetics. // Superlattices and Microstructures 1999. - Vol. 25, Issue 3. - P. 527-531.
3. Grader G.S., Yossefov P., Reisner G.M., Shter G.E. Synthesis of Nd123 superconducting powder via oxalate coprecipitation // Physica C: Superconductivity.-1997.-Vol.290, Issue 1-2.- P. 70-88.
4. Bapat L., Natu G.N., Bhide M., Kher J. Reactivity of oxalates of La(III), Ba(II) and Cu(II) in ternary mixtures //Journal of thermal analysis.- 1997, Vol. 48, Issue 4. - P. 819-834.
5. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента.- Алматы: Наука. – 1981. – 115 с.