

– установлен режим термодеструкции оксалатного прекурсора, позволяющий получать нанодисперсный порошок титаната стронция при температуре 900°C.

Найденные закономерности термодеструкции оксалатных прекурсоров могут быть использованы для синтеза нанодисперсных порошков титанатов щелочноземельных элементов и свинца.

### Литература

1. **Kamba S., Samoukhina P., Kadlec F., Pokorny J., Petzelt J., Reaney I.M., Wise P.L.** Composition dependence of the lattice vibrations in  $\text{Sr}_{n+1}\text{TiO}_{3n+1}$  Ruddlesden–Popper homologous series. // *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2003. — № 23. — P. 2639–2645.
2. **Durán A., Martínez E., Díaz J. A., and Siqueiros J. M.** Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped  $\text{SrTiO}_3$ . // *J. Appl. Phys.*, 2005. — V. 97. — № 10. — P. 4109–4114.
3. **Howard Christopher J. and Zhang Zhaoming.** Structures and phase transition in the layered perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ : a new orthorhombic structure solved from high-resolution diffraction in combination with group theoretical analysis. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003. — № 15. — P. 4543–4553.
4. **Bobnar V., Bernard J., and Kosec M.** Relaxorlike dielectric properties and history-dependent effects in the lead-free  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – $\text{SrTiO}_3$  ceramic system. *American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.1779947], 2004.
5. **Лучинский Г.П.** Химия титана. — М.: Химия, 1971. — 472 с.
6. **Лимарь Т.Ф., Мохосоев М.В., Кривобок В.И.** Химия редких элементов. Ч II. Титанаты, цирконаты, гафнаты. — Донецк: ДонГУ, 1973. — 176 с.

*Ó Погибко В. М., Приседский В. В., 2008*

УДК 543.226:66.043.3

**Александров В. Д., Щebetовская Н. В., Самойлова Е. Э., Фролова С. А.**  
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

### АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ НЕПРЕРЫВНОГО НАГРЕВАНИЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ ОТ ВОДНОГО ДО БЕЗВОДНОГО АЦЕТАТА НАТРИЯ

*Методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и циклического термического анализа проведен всесторонний анализ тепловых эффектов, характеризующих различные переходы, происходящие в ацетате натрия: плавление и кристаллизацию исходного водного ацетата натрия, его превращения в безводное состояние, а также плавление и кристаллизацию безводного ацетата натрия. Установлены температуры и энтальпии этих превращений в условиях непрерывного нагревания одних и тех же образцов. Выявлены условия кристаллизации водного и безводного ацетата натрия.*

Ацетат натрия изучается как перспективное вещество для получения на его основе теплоаккумулирующего материала (ТАМ) [1–5]. Однако в литературе имеется немало расхождений по таким фундаментальным характеристикам, как температуры и теплоты плавления водного и безводного ацетата натрия, теплота и интервал температур дегидратации, величины переохлаждений при кристаллизации и время самопроизвольной и вынужденной кристаллизации.

Например, в работах [1, 3–5] даются значения энтальпий плавления трёхводного ацетата натрия в пределах от 220 до 290 Дж/г.

Для эффективного использования данного материала в качестве ТАМ необходима достоверная информация о процессах, происходящих при непрерывном нагревании и охлаждении в широком интервале температур с сопровождающими их тепловыми эффектами. С этой целью нами были проведены экспериментальные исследования ацетата натрия от его состояния в виде трёхводного кристаллогидрата  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до безводного в интервале температур от  $-60^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и циклического термического анализа (ЦТА). В работе в качестве исходного материала использовался кристаллогидрат ацетата натрия трёхводного (АН-3) марки ЧА.

При ДСК-анализе использовался термоаналитический комплекс Du Pont 9900 в условиях линейного повышения температуры со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Метод ДСК [6] основан на нагревании (охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью (при сохранении их температур одинаковыми) и измерении компенсирующего теплового потока от температуры, а в изотермических опытах — от времени. Измерение температуры в этом методе используется для регулирования компенсирующего потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца. Площадь под ДСК-пиком пропорциональна суммарному изменению энтальпии. В установке Du Pont 9900 производится автоматический подсчёт теплового эффекта и интервала температур, а информация наносится на ДСК-граммы.

Для термогравиметрии использовали термогравиметрический анализатор ТГА-951 термоаналитического комплекса Du Pont 9900. ТГА состоит из трёх основных узлов: печь, весы и шкаф. Печь в установке Du Pont 9900 представляет собой работающее от электросети устройство мощностью 500 Вт с низкой теплопроводностью, обеспечивающее быстрый нагрев и охлаждение. Контрольная термопара Platinel II в стенке печи контролирует температуру. Устройство весов состоит из корпуса, контрольной камеры и отсека для образца, помещённого в платиновые чашки. ТГА-951 работает по принципу нулевого баланса. Навеска АН-3 помещалась на чашку весов и нагревалась со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , при этом непрерывно отмечался вес исследуемого вещества.

Для изучения обратимых (необратимых) превращений вблизи температур плавления и кристаллизации трёхводного и безводного ацетата натрия, нами использован метод циклического термического анализа ЦТА, апробированного нами при изучении широкого класса веществ [7–8]. Сущность метода ЦТА заключается в термоциклировании образцов в заданном интервале температур в автоматическом режиме. Образцы ацетата натрия массой 2 г помещали в стеклянные пробирки. Хромель–копелевые термопары размещали в жидкие образцы АН-3 при температуре  $65^\circ\text{C}$ , затем охлаждали. Таким образом, термопары находились в непосредственном контакте с образцом. Для изучения эффектов плавления и кристаллизации трёхводного ацетата натрия термоциклирование проводили в интервале температур от  $-10^\circ\text{C}$  до  $+70^\circ\text{C}$ , а безводного ацетата натрия — в интервале от  $240^\circ\text{C}$  до  $+380^\circ\text{C}$ . Запись термограмм в координатах температура  $T$  — время  $\tau$  осуществлялась с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 на диаграммную ленту. Температуру дополнительно контролировали цифровым вольтметром В7-38. Диапазон температур изменяли потенциометром ПП-63.

В каждом из перечисленных методов исследовали от 5 до 10 образцов. Погрешность измерения температуры составляла  $0,5^\circ\text{C}$ , а тепловых эффектов

— в пределах 3–6%. Достоверность и надёжность полученных данных подтверждалась воспроизводимостью результатов на основании многочисленных термоциклов как на одном образце, так и на остальных, близостью реперных точек эталонных и испытываемых веществ справочным данным (температурам и теплотам плавления), математической обработкой результатов и погрешностей измерений.

Рассмотрим наиболее характерные примеры ТГА, ДСК и ЦТА-грамм.

На рис. 1 показан результат термогравиметрического анализа при нагревании исходного трёхводного ацетата натрия в интервале от комнатной температуры до 250°C.

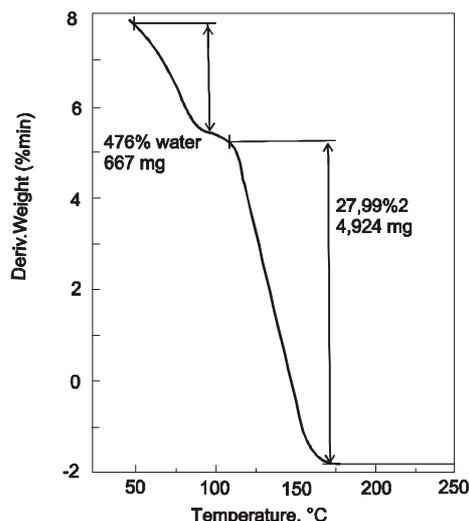


Рис. 1. Термогравиметрический график нагревания АН-3

График характеризует медленную дегидратацию кристаллогидрата  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до безводного  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и испарение 9,476% кристаллизационной воды в интервале температур от ~50°C до 100°C с последующим интенсивным испарением и выпариванием основной массы 27,99% кристаллизационной воды в интервале от ~100°C до 170°C. Расчёты показывают, что при температуре ~170°C образуется практически безводный ацетат натрия. Действительно, из пропорции

$$m(3\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot M(3\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O})},$$

где  $m(3\text{H}_2\text{O})$  — масса всей кристаллизационной воды;  $m(\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 17,595$  мг — масса кристаллогидрата, использованного в методе ТГА;  $M(3\text{H}_2\text{O}) = 54$  г/моль,  $M(\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 136$  г/моль — молярные массы кристаллизационной воды и АН-3. Получаем  $m(3\text{H}_2\text{O}) = \frac{17,595 \cdot 54}{136} = 6,986$  г, что составляет ~39,8% от общей массы кристаллогидрата.

Из данных ТГА на рис. 1 следует, что потеря массы воды составляет в целом 1,667 мг + 4,924 мг = 6,591 мг или 37,5% от общей массы кристаллогидрата.

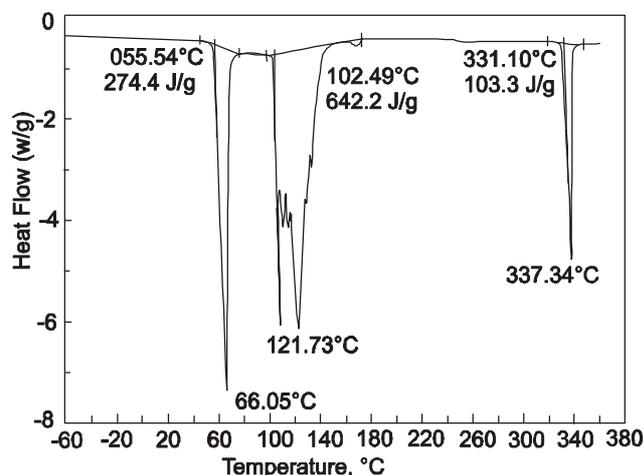


Рис. 2. Эндотермические эффекты при нагревании АН-3, полученные методом ДСК

Как видим, метод ТГА с достаточной надёжностью в ~2,3% совпадает с расчётными по молярным массам компонентов АН-3.

На рис. 2 приведена запись эндотермических эффектов при нагревании ацетата натрия от водного до безводного в интервале температур от -60°C до +400°C методом ДСК. Согласно данным, приведённым на этом рисунке, плавление (или растворение)  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в собственной кристаллизационной воде начинается при 55,54°C и заканчивается при температуре

66,05°C. Касательная к линии эндотермии пересекает ось температур на отметке ~58°C, что совпадает со справочным значением [3–4, 8]. Энтальпия плавления образца  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , представленного на рис. 1, составила  $\Delta H_L(\text{АН-3}) = 274,4$  Дж/г.

Энтальпия плавления  $\Delta H_L$  достаточно чувствительна к условиям эксперимента и состоянию кристаллогидрата ацетата натрия. В наших опытах на различных образцах величина  $\Delta H_L$  (АН-3) колебалась от 273,5 до 289,0 Дж/г.

Следующий эндотермический эффект, показанный на рис. 2, соответствует термогравиметрическому эффекту потери кристаллизационной воды в интервале от 100°C до + 175°C (рис. 1). Тепловой эффект испарения кристаллизационной воды составил при этом 642,2 Дж/г.

И наконец, на том же рис. 2 виден тепловой эффект плавления безводного ацетата натрия, который начинается при температуре 324°C и заканчивается при температуре 337°C. Температура 324°C соответствует справочному значению температуры плавления ацетата натрия [9], энтальпия плавления  $\Delta H_L(\text{АН}) = 103$  Дж/г, что меньше энтальпии плавления водного ацетата натрия в 2,66 раза. Максимальное поглощение теплоты имеет место при 331°C при скорости нагрева 10°C/мин.

Результаты термоциклирования методом ЦТА приведены на рис. 3 и 4 в виде схематических термограмм нагрева и охлаждения в соответствующих интервалах на основании многочисленных термоциклов. На рис. 3 дана схематическая термограмма нагрева и охлаждения трёхводного ацетата натрия массой 2 г в интервале температур от 0°C до + 80°C, характеризующая плавление и кристаллизацию кристаллогидрата.

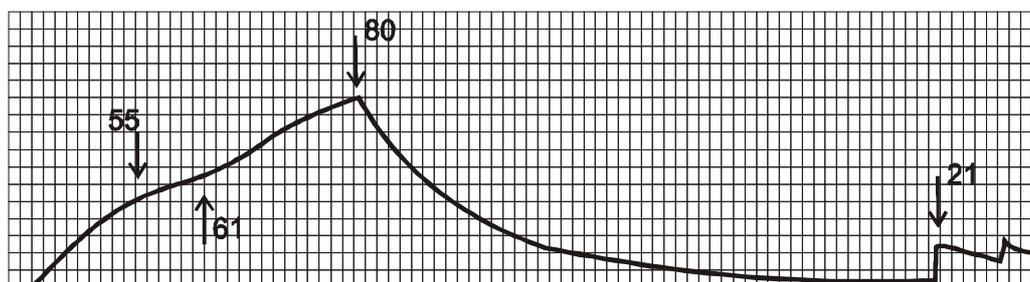


Рис. 3. Схематическая термограмма нагрева АН-3

Из этого рисунка видно, что плавление кристаллогидрата происходит в интервале температур ~55–61°C со средним значением 58°C, а тепловой эффект плавления (по площади заштрихованной области) примерно соответствует энтальпии плавления  $\Delta H_L(\text{АН}) \approx 280$  Дж/г, близкому к значениям  $\Delta H_L$ , полученному методом ДСК.

Кристаллизация образовавшегося водного раствора ацетата натрия с стехиометрическим составом воды и соли, соответствующему формульному составу  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , происходит при значительном переохлаждении при температуре ~0°C после продолжительной выдержки раствора при данной температуре. Последующая кристаллизация происходит либо самопроизвольно в два этапа, либо после введения собственной затравки. В последнем случае кристаллизация происходит сразу в момент введения затравки.

Экзотермический эффект кристаллизации  $\Delta H_S(\text{АН-3})$  по заштрихованной области в месте термограмм, характеризующей процесс затвердевания, оказался примерно равным эндотермическому эффекту плавления. Двухэтапный экзотермический эффект затвердевания водного раствора, по-

видимому, характеризует эффект выпадения на дне безводной соли с некоторым содержанием воды  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  с последующим замерзанием оставшейся кристаллизационной воды. Это видно визуально при наблюдении затвердевания раствора в прозрачной пробирке, когда на первом этапе образуется на дне белый желеобразный осадок с прозрачной жидкостью в верхней части образца. При полном затвердевании образуется цельная кристаллическая структура  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , о чём свидетельствуют результаты последующего цикла нагревания, когда образец вновь плавится при температуре плавления того же кристаллогидрата. Очевидно, что в процессе вторичного затвердевания желеобразный осадок впитывает оставшуюся кристаллизационную воду до формулярного состава по схеме  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (желе) +  $(3 - x) \text{H}_2\text{O}$  (кристаллизационная вода) =  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (кристаллогидрат), где  $0 \leq x \leq 3$ . Величина  $x$  в данном случае характеризует не стехиометрический коэффициент химической формулы, а концентрацию соли в кристаллизационной воде.

На рис. 4 дана термограмма нагревания и охлаждения безводного ацетата натрия массой 2 г в интервале температур от 240 до 376°C. Скорость нагревания составила 17,71°C/мин, а охлаждения — 11,8°C/мин.

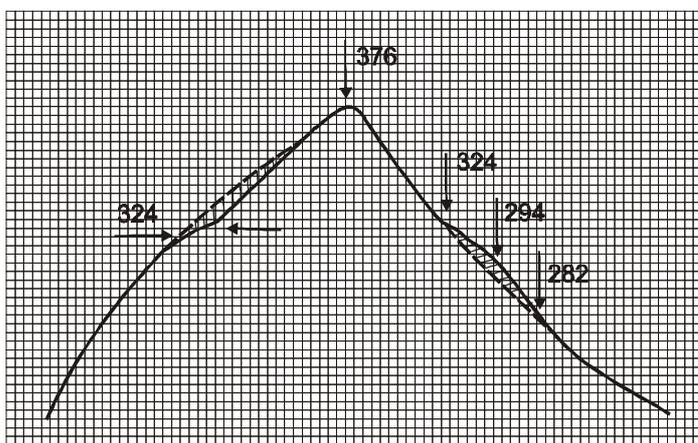


Рис. 4. Термограмма нагревания и охлаждения безводного ацетата натрия

Согласно этой термограмме плавление происходит в области  $324 \pm 2^\circ\text{C}$ , а кристаллизация — строго при температуре  $324^\circ\text{C}$ , что соответствует справочным данным [9]. Особо следует отметить тот факт, что кристаллизация безводного АН происходит изотермически без переохлаждения. Это обстоятельство довольно существенно для исполь-

зования АН в качестве ТАМ в условиях, где необходимо аккумулирование теплоты и использование обратимости процессов плавления и кристаллизации без гистерезисных эффектов. Подсчёт энтальпии кристаллизации  $\Delta H_S$  по заштрихованной площади позволил установить его величину  $\Delta H_S$  (АН)  $\approx 100$  Дж/г, что близко к значению энтальпии плавления  $\Delta H_L$  (АН)  $\approx 103$  Дж/г, полученному более точным методом ДСК.

Ещё на один факт следует обратить внимание. Из рис. 4 видно, что эффект затвердевания соли АН начинается при  $T_L = 234^\circ\text{C}$ , а заканчивается при  $T_L = 282^\circ\text{C}$ . Если учесть начало резкого падения экзотермического эффекта при  $294^\circ\text{C}$ , то можно указать интервал температур от  $234^\circ\text{C}$  до  $294^\circ\text{C}$ , и получается, что кристаллизация происходит в области переохлаждений от  $0^\circ\text{C}$  до  $\sim 40^\circ\text{C}$ . Подобный характер экзотермического эффекта кристаллизации ацетата натрия существенно отличается от вида экзотермического эффекта на ЦТА-граммах, получаемого при кристаллизации химических элементов и похож на подобный эффект кристаллизации сплавов.

Таким образом, в работе методами ТГА, ДСК и ЦТА проведён всесторонний анализ тепловых эффектов, характеризующих различные переходы, происходящие в ацетате натрия: плавление и кристаллизацию исходного водного ацетата натрия (АН-3), его превращения в безводное

состояние, а также плавление и кристаллизацию безводного ацетата натрия. Установлены температуры и энтальпии этих превращений в условиях непрерывного нагревания одних и тех же образцов. Выявлены условия кристаллизации водного и безводного ацетата натрия.

*Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований  
Министерства образования и науки Украины в рамках темы Ф-25.1/009*

### Литература

1. Данилин В. Н., Долесов А. Г. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия // Краснодар: Кубанский гос. техн. ун-т. Интернет-сайт: kubstu.ru/fams/dopoln8.htm 2007г.
2. Данилин В. Н., Долесов А. Г., Шурай П. Е., Ефимов О. Д. Использование криогенных аккумуляторов тепла в устройствах космической техники // Краснодар: Кубанский гос. техн. ун-т. Интернет-сайт kubstu.ru/fams/dopoln8.htm. 2007г.
3. Naumann R., Emons H.-H. Кристаллогидраты солей, как тепловые аккумуляторы // Sitzung – Sber. Acad. Wiss. DDR. Math. – Naturwiss. – Techn., 1986. — № 3. — P. 31–44.
4. Levitsky E. A., Aristov Yu. I., Tokarev M. M., Parmon V. N. «Chemical Heat Accumulators» - a new approach to accumulating low potential heat // Solar Energy Materials Solar Celes., 1996. — V. 44. — № 3. — P. 219–235.
5. Линсберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстрем В. А. Аккумуляция тепла. — Киев: Техника, 1991. — 210 с.
6. В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа. 1981г., 334с.
7. Александров В. Д., Баранников А. А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журнал физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 4. — С. 595–599.
8. Александров В. Д., Постников В. А. Переохлаждение при кристаллизации фенола // Журнал физ. химии, 2005. — Т. 75. — № 8. — С. 1357–1361.
9. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. — М.: Советская энциклопедия, 1983. — 792 с.

*О Александров В.Д., Щebetовская Н.В., Самойлова Е.С., Фролова С.А., 2008*

УДК 621.794.42:546.56

**Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Егорова Л. М., Добриян М. А.** (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина)

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III)

*Определены кинетические параметры реакции растворения меди в растворах хлорида железа(III). Показано, что процесс лимитируется диффузией. Активаторами процесса являются комплексы  $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$  и  $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$ .*

Изучение поведения меди и ее сплавов в растворах очень важно как с практической, так и с теоретической точки зрения. На практике процессы растворения меди протекают при ее размерной обработке и травлении. Химическое сопротивление металла зависит не только от его природы и структуры, но и от состава агрессивной среды, поэтому вопрос о роли компонентов раствора в процессе растворения металлической фазы всегда занимал одно из центральных мест в коррозионной науке. В настоящее время стала общепризнанной теория растворения металлов с участием компонентов раствора, в том числе и металлокомплексов. Для них характерны гомогенные