

тетрагонального перехода. Введение Mn уменьшает ϵ и $\text{tg}\delta$, но почти в 2 раза, по сравнению с немодифицированной пьезокерамикой, увеличивает пьезомодуль d_{33} и пьезочувствительность g_{33} . Полученные значения пьезомодуля d_{33} превосходят значения зарубежных аналогов, а пьезочувствительность g_{33} почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших образцов ЦТС-материалов. Бессвинцовая пьезокерамика с высокой пьезочувствительностью является особенно перспективной для применения в медицинской диагностической технике, а также в приборах неразрушающего контроля легких сплавов, высокотемпературных датчиках, высокочастотных преобразователях и других технических устройствах.

Литература

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. — М.: Мир, 1974. — 290 с.
2. Fairbrothers F. The Chemistry of Niobium and Tantalum. — London: Elsevier Publishing Company, 1967. — 227 p.
3. Erling Ringgaard, Thom Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates // Journal of the European Ceramic Society, 2005. — Vol. 25. — P. 2701–2706.
4. Amauri J. Paula, Rodrigo Parra, Maria A. Zaghete and José A. Varela Study on the $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ formation during the production of $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{(1-x)}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics at the morphotropic phase boundary // Solid State Comm., 2009. — Vol. 149. — № 39. — P. 1587–1590.
5. Shannon R.D., Prewitt C. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst.B. — Vol. 25. — P. 925–946.
6. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М: Мир, 1969. — 654 с.
7. Saito Y., Takao H., Tan T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M. Lead-free piezoceramics // Nature, 2004. — Vol. 432. — P. 84–87.

© Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Кузенко Д.В., Кисель Н.Г., Ищук В.М., 2010

Поступила в редакцию 22.02.2010 г.

УДК 547.521.68

Александров В.Д.¹, Постников В.А.¹, Щебетовская Н.В.¹, Редько А.Н.²
(¹ДонНАСА, ²ИнФОУ НАНУ)

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ РЕЗОРЦИН–ПИРОКАТЕХИН МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В работе методами термического анализа построена диаграмма состояния резорцин–пирокатехин с указанием метастабильных областей. Установлено увеличение предкристаллизационных переохлаждений в системе резорцин–пирокатехин по мере роста концентрации компонентов как с одной, так и с другой стороны. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного строения смесей в данной системе и эффектами кластеризации между молекулами $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,2}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,3}$.

Ключевые слова: резорцин, пирокатехин, кристаллизация, переохлаждения, диаграмма состояния, термический анализ.

Ввиду отсутствия в литературе фазовой диаграммы резорцин (Р)–пирокатехин (П), в работе ставилась цель методами термического анализа построить данную диаграмму и изучить переохлаждения при кристаллизации.

Исследованы смеси $\text{P}_{100-x}\text{P}_x$, где $x = 0$ (образец I — чистый резорцин Р), 10 (II), 18 (III), 25 (IV), 32 (V), 40 (VI), 45 (VII), 50 (VIII), 58 (IX), 65 (X), 75 (XI), 82 (XII), 90 (XIII), 100 вес. % П (XIV — чистый пирокатехин П). Сплавы готовили

сплавлением компонентов резорцина и пирокатехина марки ЧДА при температуре 395К в кварцевых ампулах. Масса всех образцов была одинаковой и составляла 0.44 г. Массы отдельных компонентов взвешивали на электронных весах ВЛКТ-500г-М. Фазовые превращения изучались методом ДТА и обычным термическим анализом (ТА).

Термоциклирование проводили в специально изготовленной печи сопротивления со скоростями нагревания и охлаждения в пределах 0,08-0,12 К/с. Приведенные скорости и массы, как было показано в работах [1-3], являются наиболее удобными для изучения предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- , поскольку их средние значения практически не зависели от скоростей охлаждения от 0,001 до 10 К/с, от массы (от 0,1 до нескольких грамм), от величины прогрева ΔT^+ жидкой фазы относительно T_L (от 10 до 60 градусов) и от времени изотермической выдержки расплава в течение нескольких часов. Температуру измеряли с помощью хромель–алюмелевой термопары толщиной 0,2 мм, спай которой был погружен в образец. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 К. Термограммы записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4. Кроме того, температуру контролировали электронным вольтметром В7-38. Достоверность результатов подтверждалась на основании их повторяемости при большом количестве последовательных термоциклов (до 20 на каждом образце) и совпадением реперных точек (температур плавления резорцина и пирокатехина) со справочными данными.

Энтальпии плавления ΔH определяли по площади эндотермического эффекта по ДТА-граммам.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum ВХ (разрешение 4 см^{-1} , аподизация Бира-Нортон).

Рентгеновские дифрактограммы образцов получены на приборе ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении с никелевым фильтром в диапазоне углов от 6° до 60° при скорости вращения счетчика $2^\circ/\text{мин}$.

Результаты экспериментов

Ключевыми фигурантами в данной системе являются *m*-диоксибензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2-1,3$ (резорцин) и *o*-диоксибензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2-1,2$ (пирокатехин).

На рис. 1а приведена кривая ДТА, характеризующая эндотермический эффект плавления и экзотермический эффект кристаллизации резорцина.

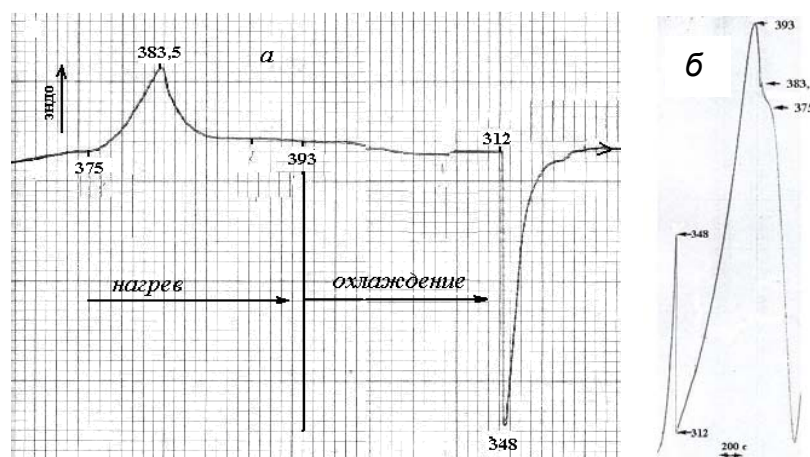


Рис.1. Кривые ДТА (а) и ТА (б) резорцина, характеризующие его плавление и кристаллизацию

Для сравнения на рис. 1б показана термограмма, полученная методом ТА в координатах температура T – время τ . Видно, что плавление происходит в интервале температур, а кристаллизация носит взрывной характер. Аналогичная ситуация имела место и для пирокатехина (рис. 2а,б).

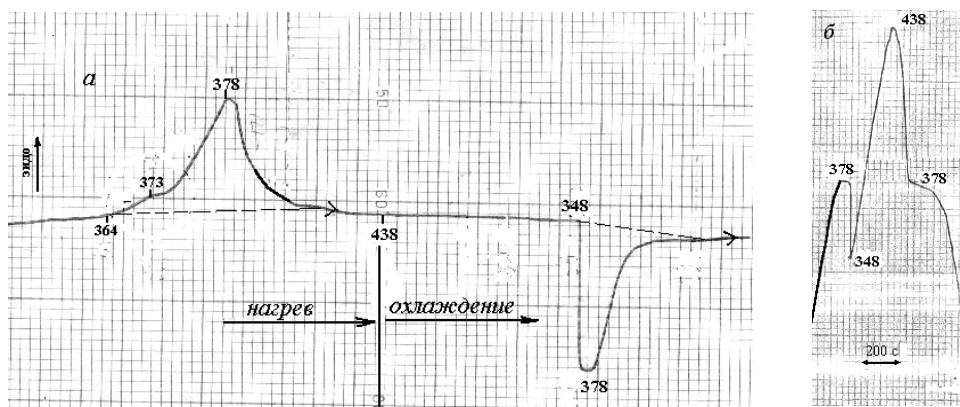


Рис.2. Кривые ДТА (а) и ТА (б) для пирокатехина, характеризующие его плавление и кристаллизацию

По площадям, характеризующим эндо- и экзотермические явления были рассчитаны энтальпии плавления ΔH_L для резорцина и пирокатехина, которые оказались равными соответственно 194 и 207 кДж/кг, что близко к справочным данным [4]. О начале и завершении плавления и о энтальпиях плавления смесей судили по соответствующим ДТА-граммам. В качестве примеров на рис. 3 приведены фрагменты эндотермических эффектов плавления сплавов VI, VIII и IX, отражающих начало и конец плавления.

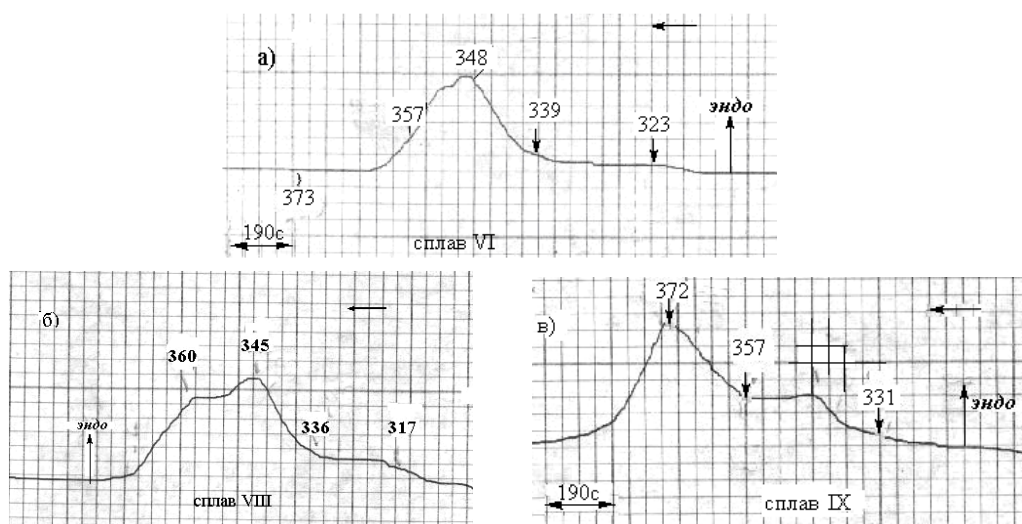


Рис. 3. Фрагменты кривых ДТА, характеризующих эндотермические эффекты плавления образцов VI (а), VIII (б), IX (в)

На основании кривых ДТА и ТА найдены значения температур ликвидуса T_L и солидуса T_S с разбросом $\pm 1,0 \div 1,5$ К. Эти сведения приведены в таблице 1. Следует отметить, что эти данные для сплавов II, IV, VI–VIII, XI и XIII совпали с ранее полученными [3]. Дополнительные значения T_L и T_S для не изученных ранее сплавов III, V, IX, X, и XII позволили окончательно оформить диаграмму состояния резорцин–пирокатехин (рис. 4) в части, ограниченной линиями ликвидус и солидус.

Таблица 1. Экспериментальные данные по температурам солидус T_S и ликвидус T_L^* , минимальным температурам T_{\min} в области переохлаждения, а также по средним предкристаллизационным физическим $\langle \Delta T_\phi^- \rangle$ и видимым $\langle \Delta T_\epsilon^- \rangle$ переохлаждениям относительно соответствующих температур T_L^*

№ образцов	Состав сплавов	T_S, K	T_L^*, K	$\langle T_{\min}^- \rangle, K$	$\langle \Delta T_\phi^- \rangle, K$	$\langle \Delta T_\epsilon^- \rangle, K$
I	Резорцин (Р)	383	383	323	60	36
II	90%Р + 10%П	365 – 367	378 – 380	320	59	32
III	82%Р + 18%П	355 – 356	374 – 376	316	59	28
IV	75%Р + 25%П	341 – 343	371 – 373	312	60	23
V	68%Р + 32%П	337 – 340	357 – 360	298	60	16
VI	60%Р + 40%П	337 – 338	348 – 349	286	62	9
VII	55%Р + 45%П	335 – 336	343 – 346	280	65	5
VIII	50%Р + 50%П	331 – 333	330 – 333	250	82	0
IX	42%Р + 58%П	337 – 338	350 – 353	283	69	4
X	35%Р + 65%П	338 – 340	355 – 356	298	57	7
XI	25%Р + 75%П	343 – 345	360 – 362	325	36	11
XII	18%Р + 82%П	346 – 348	365 – 366	333	32	19
XIII	10%Р + 90%П	357 – 358	371 – 373	247	31	25
XIV	Пирокатехин (П)	378	378	348	30	30

Полученная диаграмма соответствует диаграммам состояния для непрерывного ряда твердых растворов с сходящимися минимумами линий ликвидус и солидус. Подобные диаграммы характерны для смесей органических соединений, например, бензидил–фенол, *m*-динитробензол– α -нафтол и др. [5]. Если смесь с 50% содержанием $C_6H_4(OH)_2-1,3$ и $C_6H_4(OH)_2-1,2$ считать некоторым промежуточным веществом R_nP_m , то диаграмму состояния резорцин–пирокатехин можно условно разделить на две «самостоятельные» $R-R_nP_m$ и R_nP_m-P , каждая из которых представляет непрерывный ряд твердых растворов $R-R_nP_m$ и R_nP_m-P .

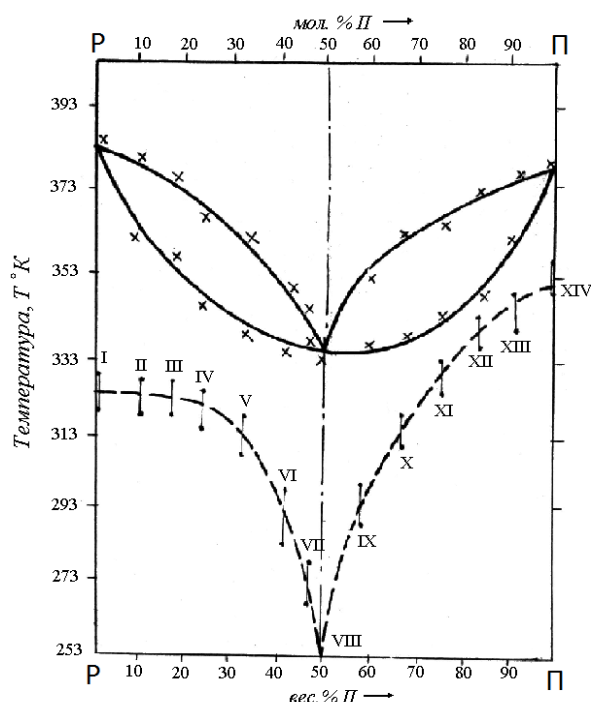


Рис. 4. Диаграмма состояния резорцин – пирокатехин, построенная по экспериментальным точкам T_L^* и T_S (крестики). Пунктирными линиями обозначены границы метастабильной области относительно линии ликвидус. Знаками \downarrow показаны разбросы физических переохлаждений на основании многочисленных термоциклов

В таблице 1 и на рис. 5 представлены также средние физические $\langle \Delta T_\phi^- \rangle$ ($\langle \Delta T_\phi^- \rangle = T_L^* - T_{\min}$) и «видимые» $\langle \Delta T_\epsilon^- \rangle$ ($\langle \Delta T_\epsilon^- \rangle = T_x - T_{\min}$, где $T_L^* > T_x > T_{\min}$) переохлаждения смесей относительно температур ликвидус T_L^* . Из графиков зависимости $\langle \Delta T_\phi^- \rangle$ и $\langle \Delta T_\epsilon^- \rangle$ от концентрации компонентов резорцина и пирокатехина видно, что по мере увеличения концентрации второго компонента как со стороны резорцина, так и со стороны пирокатехина по мере приближения к

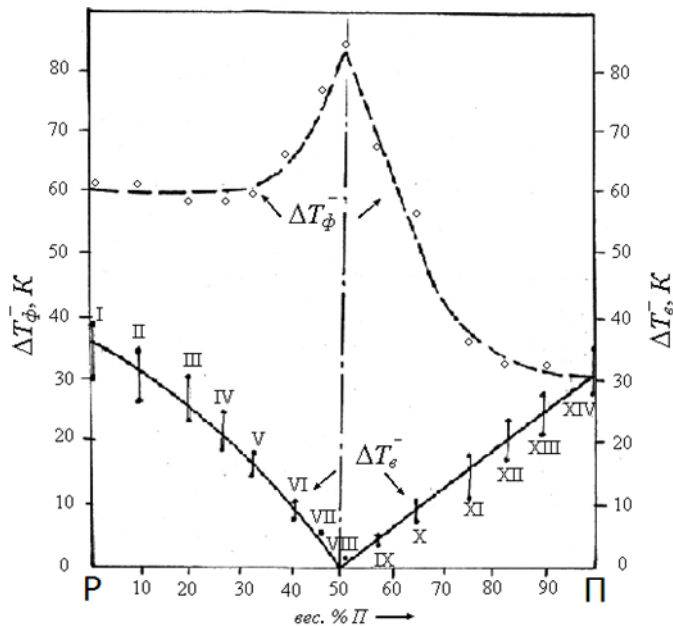


Рис. 5. Графики зависимости $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ и $\langle \Delta T_{\epsilon}^{-} \rangle$ от концентрации компонентов в системе резорцин-пирокатехин

что соответствует минимальной температуре сходимости линии ликвидус и солидус на рис. 4. При этом энтальпия плавления сплава с 50% содержанием пирокатехина и резорцина составляет $\Delta H = 148,9$ кДж/кг, что значительно меньше энтальпии плавления чистых пирокатехина $\Delta H_n = 207$ кДж/кг и резорцина $\Delta H_p = 194$ кДж/кг. Из этих данных следует, что на момент проведения эксперимента произошла частичная кристаллизация. Степень кристалличности α оценивали путем сопоставления энтальпий плавления ΔH_p и ΔH_n и ΔH : $\alpha = \Delta H / 0,5(\Delta H_p + \Delta H_n) \approx 0,75$.

Необычность факта увеличения переохладения ΔT_{ϕ}^{-} относительно линии ликвидус, как справа, так и слева по мере увеличения концентрации второго компонента заключается в том, что для бинарных сплавов имеет место иная картина — уменьшение переохладения по мере роста концентрации внедряемого компонента [6–7] вплоть до нуля при приближении к эвтектическому составу. Последнее наблюдается и для низкомолекулярных бинарных смесей α -нафтол – бензойная кислота [3], бензол – нафталин [8] и др. Большое переохладение ΔT_{ϕ}^{-} для сплава XIII (50% Р + 50% П), наличие температуры плавления у данного сплава (~336 К) с плато плавления на кривой температура – время наталкивало на предположение о некоем химическом соединении, образующимся в жидком растворе при соединении молекул $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 друг с другом. Наиболее близкими предполагаемыми веществами по молекулярной структуре и температурам плавления являются дифенил $C_{12}H_8$ с $T_L = 343$ К и 2-оксидифенил $C_{12}H_8(OH)$ с $T_L = 331$ К [9]. Однако спектроскопические и рентгеноструктурные исследования, проведенные на сплавах II (10% Р + 90% П), VIII (50% Р + 50% П) XIII (90% Р + 10% П) показали отсутствие химических соединений в них. Об этом свидетельствуют данные спектрограмм чистого

составу 50% Р – 50% П переохладения ΔT_{ϕ}^{-} вначале практически не изменяются (у образцов I–V и XIV–XII), затем резко увеличиваются и достигают максимума для образца VIII. Переохладения ΔT_{ϵ}^{-} монотонно убывают, достигая нуля для образца VIII (50% Р – 50% П).

При охлаждении образца VIII на термограмме не фиксируются экзотермические эффекты, характерные для кристаллизации вещества. Однако при нагревании данного сплава на термограмме обнаруживается эндотермический эффект плавления (рис. 3б) при температуре ~63°C (или 336 К),

резорцина, сплавов II, VIII, XIII и чистого пирокатехина, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. Результаты спектроскопических исследований в системе резорцин-пирокатехин

Состав	ν_{\max} (KBr)/ см^{-1}
Резорцин	3240, 3200, 1620, 1500, 1390, 1310, 1160, 970, 850, 780, 750, 690, 550, 470
90% P + 10% П	3240, 3200, 1620, 1500, 1390, 1310, 1280, 1230, 1170, 1160, 1080, 970, 850, 780, 750, 690
50% P + 50% П	3440, 3280, 1610, 1520, 1490, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1180, 1170, 1150, 1100, 1040, 960, 850, 770, 760, 740, 680, 640, 550, 500
10% P + 90% П	3440, 3320, 3040, 1620, 1600, 1520, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1190, 1160, 1150, 1100, 1040, 960, 850, 780, 760, 740, 630, 500
Пирокатехин	3440, 3320, 3040, 1620, 1600, 1520, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1190, 1100, 1040, 850, 770, 760, 740, 630, 500

Из таблицы 2, например, следует, что в ИК- спектрах сплава II на фоне полос поглощения характерных для резорцина в интервалах 1310–1160, 1160–970 см^{-1} , присутствуют полосы пирокатехина. Аналогично для сплава VIII в интервалах 1190–1110, 1040–850 см^{-1} присутствуют полосы поглощения резорцина. В ИК-спектрах сплава VII присутствуют полосы поглощения как резорцина, так и пирокатехина, что свидетельствует об отсутствии химического соединения в нем.

Об отсутствии химического соединения в образце VII свидетельствуют и рентгенограммы (рис. 6а). На этом же рисунке приведены эталонные рентгенограммы резорцина (б) и пирокатехина (в). Анализ рентгено-граммы смеси

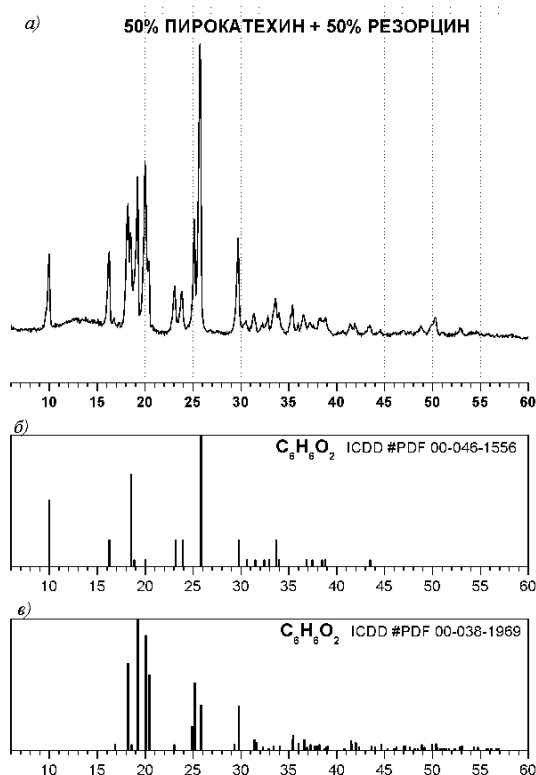


Рис. 6. Рентгенограммы: сплава 50% резорцина + 50% пирокатехина (а), резорцина (б) и пирокатехина (в)

50%P + 50%П показал отсутствие аморфной составляющей. По-видимому, за время от получения образца VIII до его изучения на ДРОНе (примерно в течение суток) произошла полная его докристаллизация.

Другим вариантом объяснения необычного поведения физического переохлаждения может быть механизм кластеризации молекул $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,2}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{2-1,3}$, в силу чего вязкость сплавов резко возрастает по мере приближения смеси к составу XIII. Рост вязкости подтверждается опытами с стекающей каплей. Например, относительная вязкость жидкого раствора VIII была в 2–3 раза выше, чем у чистых веществ. По-видимому, из-за увеличения вязкости расплава возрастает метастабильная область в системе резорцин–пирокатехин и понижается температура начала

кристаллизации с увеличением концентрации второго компонента. Кристаллизация вязкой переохлажденной жидкости обычно является частно-кристаллической, характерной для высокомолекулярных соединений [9].

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины

Литература

1. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование кинетики кристаллизации пирокатехина // Известия ВУЗов. Серия: „Химия и химическая технология”, 2005. — Т. 48. — В. 12. — С. 115–118.
2. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина // Научные труды Донецкого национального технического университета: Серия: химия и хим. технология, 2004. — В. 77. — С. 7–12.
3. Постников В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ // Дис. ... канд. хим. наук. Макеевка, 2005. — 221 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978. — 356 с.
5. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. — М.: Химия, 1975. — 352 с.
6. Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И., Стрельникова И.А., Ермакова Н.Г. Построение диаграммы состояния индий-сурьма по предкристаллизационным переохлаждениям // Известия РАН. Металлы, 1992. — № 6. — С. 184–195.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // Расплавы. — Екатеринбург, 2003. — № 3. — С. 14–21.
8. Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин // Ж. физ. химии, 2010. — Т. 84. — № 6. — С. 1–7.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. — М.: Мир, 1979. — 574 с.

© Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В., Редько А.Н., 2010

Поступила в редакцию 22.02.2010 г.

УДК 543.21-541.572.54

Уварова К.А., Зубцова Т.И., Годына Н.Ф. (ДонНТУ)

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТА С 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОМ. НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

В статье показано, что в слабокислых средах ($pH = 1-2$) комплекс $Au(III)$ с 8-меркаптохинолином подвергается восстановительному элиминированию. Образующийся в избытке реагента комплекс $Au(I)$ извлекается органическими растворителями в виде ионных ассоциатов с гидрофобными ионами. Ионный ассоциат с однозарядными анионами бромкрезолового пурпурового может служить аналитической формой для экстракционно-спектрофотометрического определения золота.

Ключевые слова: золото, ионные ассоциаты, 8-меркаптохинолин, бромкрезоловый пурпуровый.

Характер взаимодействия золота с серусодержащими органическими реагентами существенно зависит от условий проведения реакции [1–3]. Не является исключением и 8-меркаптохинолин. (МХ). Свойства реагента и его соединений с золотом подробно рассмотрены в монографии [4].