



Аннотация важнейших результатов,
полученных в лаборатории в 2005 г.

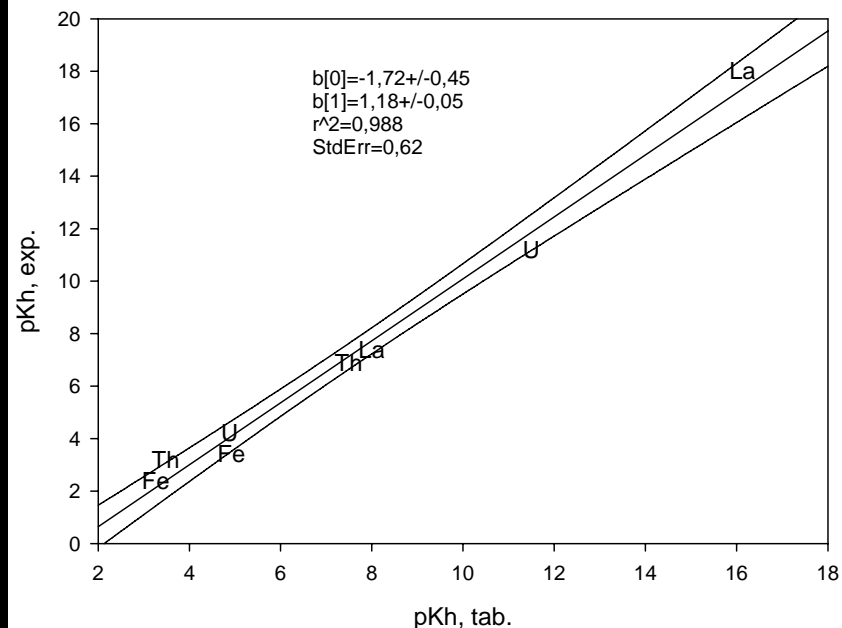
Лаборатория физико-
химических методов анализа,
ИХТТ УрО РАН

Коллоидно-химическая экстракция комплексов металлов с гуминовыми кислотами. Рук., д.х.н.

Е.В. Поляков

- Выполнены эксперименты по коллоидно-химической экстракции и ионообменному поведению комплексов ряда металлов (U, Sr, La, Th, Fe) по отношению к катиониту в солевой форме (КУ2), позволившие выделить область существования молекулярного и коллоидного состояния комплексов этих металлов с гуминовыми кислотами.
- С целью выбора «стандартного состояния» состава комплексов исследуемых металлов, методом ионного обмена (метод Шуберта) выполнено определение состава гидрокси-комплексов U(VI), La(III), Th(IV), Fe(III) в сернокислых растворах в зависимости от pH. Определены константы гидролиза гидроксикомплексов металлов, совпадающие в пределах погрешности с табличными величинами, рис. 1.
- Впервые получены значения констант Генри ионообменной сорбции отдельных гидроксикомплексов U(VI), La(III), Th(IV), Fe(III) катионитом КУ2 в солевой форме. Совокупность полученных данных позволяет использовать выбранное стандартное гидролизованное форм ионов металлов состояние для определения состава, устойчивости и реакционной способности их гуматных комплексов.

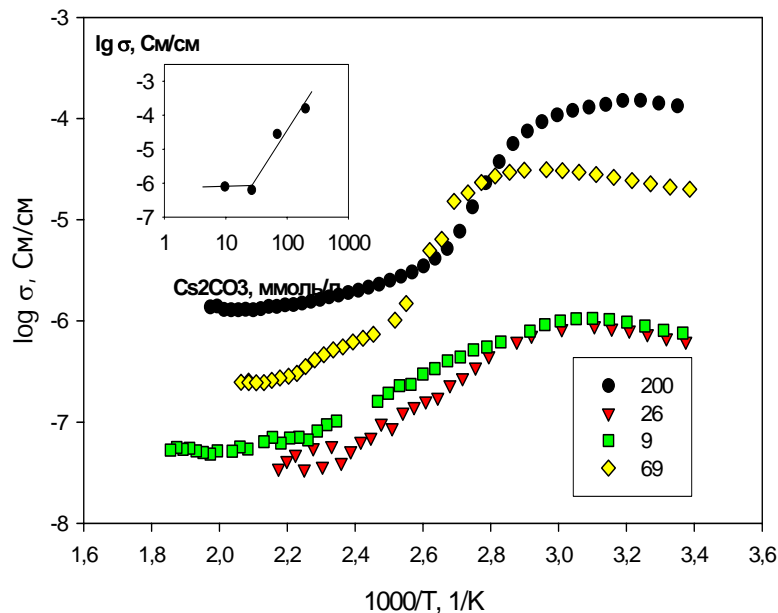
Рис.1. Сравнение экспериментальных и табличных данных по 1-й и 2-й константам гидролиза (pKh) элементов - продуктов растворения монацита



Соотношение механизмов сорбции и проводимости цианоферратных фаз. Рук., д.х.н.

Е.В. Поляков

Рис.2. Политермы удельной электропроводности продуктов сорбции карбоната цезия осадком $\text{Cs}_{1,93}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4\text{H}_2\text{O}$. Точки - концентрация Cs_2CO_3 в растворе, ммоль/л.



- На примере поликристаллического цианоферрата никеля-цезия экспериментально подтверждена связь между способностью твердой фазы сорбировать электролиты из раствора по механизму молекулярной сорбции и появлением у сформированного таким образом композита суперионной проводимости в области низких и средних температур.
- В рамках модели Фаулера-Гуггенгейма определены энергии ионнообменного и латерального взаимодействия ионов цезия с решеткой цианоферрата никеля, подтвержден латеральный характер молекулярной сорбции карбоната цезия, сопровождающийся сменой механизма ионной проводимости твердофазного продукта в области молекулярной сорбции цезия (при концентрации Cs_2CO_3 в растворе >30 ммоль/л.).
- На рис.2 приведены политермы проводимости для композитов цианоферратов никеля-цезия, - продуктов сорбционного взаимодействия с карбонатом цезия, а также зависимость удельной проводимости композитов при 50°C от состава водной фазы по Cs_2CO_3 . Виден концентрационно-зависимый переход проводимости фазы в состояние суперионной проводимости. Данные термогравиметрии и анализ продуктов твердофазного электропереноса согласуются с выводом о ионном характере проводимости полученных продуктов.

Исследование механизмов спонтанной кристаллизации из растворов. Рук., к.х.н. О.Д.

Линников

- Проведены расчеты по кинетике агрегации кристаллов солей при их спонтанной кристаллизации из водных растворов.
- На примере 10 разных по своей природе солей было доказано, что срастание кристаллов при массовой кристаллизации из растворов также как и срастание кристаллов в статических условиях происходит благодаря образованию между ними зародышей-мостиков в соответствии с теорией А.Ф. Полака.
- Доказано, что кинетика агрегации кристаллов при спонтанной кристаллизации описывается уравнением Смолуховского для коагуляции коллоидов, найдено выражение для константы скорости агрегации.
- Построена математическая модель процесса спонтанной кристаллизации, описывающая кинетику кристаллизации после окончания индукционного периода, рис.3.
- Проведена проверка предложенной математической модели на примере спонтанной кристаллизации хлорида калия, показано, что модель адекватно описывает процесс кристаллизации независимо от условий проведения процесса, вид уравнений модели при этом не меняется.

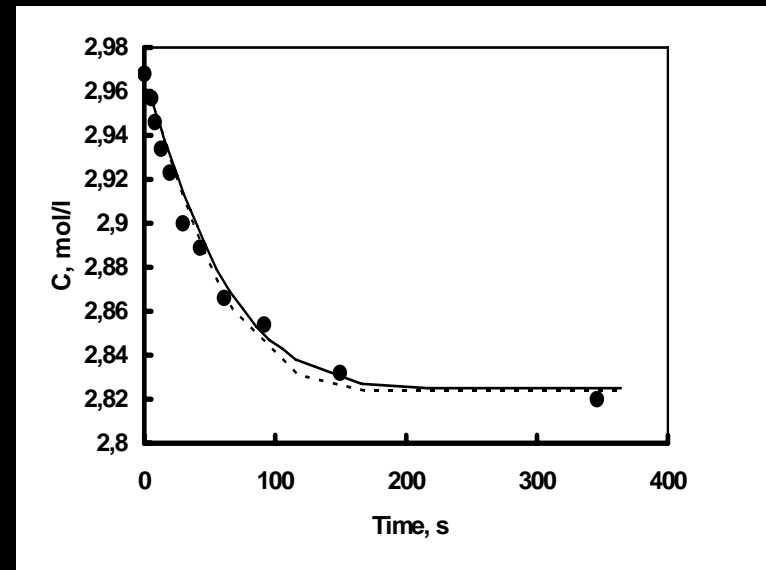


Рис. 3. Изменение концентрации хлорида калия в растворе при кристаллизации в опыте 7. ● – эксперимент; — - теория при $D1=0.69 \cdot 10^{-2}$, $D2=0.70 \cdot 10^{-3}$, $K1 \cdot D3=0.52 \cdot 10^{-8}$; - - - теория при средних параметрах $D1$, $D2$, $K1 \cdot D3$.

Изучение электрохимической активности вещества в гетерогенных водных средах.

Рук., к.х.н. М.Ю. Янченко

- Проведена оценка каталитической активности смешанных диоксидов титана и кремния с использованием данных электрохимического восстановления как самих гелей, так и используемых в качестве интермедиатора элементов переменной валентности, которые адсорбированы на геле. Наблюдается корреляция данных по изменению каталитической активности и изменения потенциала восстановления интермедиатора и собственно геля.
- Методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом выполнено исследование сложных оксидов ванадия и титана, модифицированных ионами меди, со слоистой структурой $Cu_xV_2yTi_yO_5 \cdot d \cdot nH_2O$ ($0 < y < 1.33$) и типа анатаза $Cu_xTi_1yV_yO_2 \cdot d \cdot nH_2O$ ($0 < y < 0.25$). Установлено, что интеркаляция катионов Cu^{2+} в гидраты приводит к окислению V^{4+} , который по данным ЭПР находится в соединениях в виде VO_2^{+} и октаэдрическом окружении ($V^{4+}-O_6$) соответственно. Проведен анализ процессов электрохимического восстановления ионов d-элементов и хемосорбированного кислорода в данных веществах. Интеркалирование ионов Cu^{2+} позволяет изменять содержание V^{4+} и хемосорбционную способность сложных оксидов ванадия и титана.
- С целью разработки метода фотоокисления гуминовых кислот (ГК) проведено изучение электрохимического поведения их водных растворов. Установлено, что поведение ГК зависит от кислотности среды и концентрации фона-электролита. В условиях высокой концентрации нейтрального фонового электролита и в значительном диапазоне pH для ГК характерна адсорбция на электроде. В области pH 9 – 11 адсорбционные явления минимальны и могут проявляться при положительных потенциалах более +1,0 В, когда на электроде начинают адсорбироваться продукты окисления ГК). Разработана методика вольтамперометрического определения ГК в щелочных алюминатных растворах. Определены метрологические характеристики разработанной методики.
- По результатам работы защищена дипломная работа в УрГУ.

Итоги научно-организационной деятельности

- Опубликованных обзоров в центральной печати - 1.
 - опубликованных статей в центральных отечественных журналах – 6.
 - опубликованных статей в зарубежных журналах - 2.
 - Число прочих публикаций (тезисы, статьи в сборниках и т. д.) - 29.
- 