

В. Ф. БОЙКО

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПО МЕТОДУ ИНДИФФЕРЕНТНОГО КОМПОНЕНТА

Такие особенности тонкодисперсных фаз как сорбционная способность, свойство удерживать большие количества воды различных категорий, слабая устойчивость, не позволяющая выделить их в чистом виде, настолько затрудняют определение их химического состава, что эта задача во многих случаях не решается известными методами химического и физико-химического анализов. Усложняет задачу и то обстоятельство, что указанные свойства — величины переменные, зависящие от способа получения и предварительной обработки фаз, температуры, среды, возраста и других факторов.

Так как изменение состояния тонкодисперсных фаз неизбежно отражается на всех измеримых свойствах, то очевидно, что диаграмма «состав-свойство» для исследования тонкодисперсных систем недостаточна. Для таких систем необходима диаграмма «состав-состояние-свойство».

В рассматриваемом методе индифферентного компонента [1, 2, 3] для характеристики состояния тонкодисперсных фаз взята их сорбционная способность. Внешним выражением сорбционной способности служит величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента, достигнутая на поверхности раздела «твердое тело-жидкость».

Суть метода заключается в следующем. В систему, состоящую из любого количества компонентов, добавляется еще один компонент известного состава — индифферентный. Он не должен давать химических соединений или твердых растворов ни с одним компонентом системы, а может только сорбироваться твердой фазой. Индифферентный компонент вводится в систему в количестве, достаточном для достижения практически предельной адсорбции его на поверхности твердой фазы. Назначение его — вытеснить с поверхности тонкодисперсной твердой фазы все адсорбированные ею компоненты системы и образовать на этой поверхности свой адсорбционный слой предельной концентрации.

Установлено, что индифферентный компонент, адсорбируясь на поверхности твердой фазы, вызывает адсорбцию противоположного знака других компонентов, находящихся в жидкой фазе системы. Это в свою очередь создает затруднения в решении поставленной задачи, так как если не учитывать адсорбции компонентов, вытесненных из адсорбционного слоя, то введение в систему индифферентного компонента теряет смысл.

Преодоление этих затруднений достигается двумя способами, и поэтому метод индифферентного компонента предлагается в двух вариантах.

По первому варианту метода исследуемая тонкодисперсная твердая фаза предварительно промывается раствором индифферентного компо-

нента до полного удаления всех других компонентов из жидкой фазы (кроме воды). В качестве индифферентного компонента при этом лучше использовать электролит, содержащий одноименный ион, с целью предупреждения гидролиза промываемого препарата.

По второму варианту твердую фазу предварительно не промывают, а прямо вводят в систему индифферентный компонент. При этом в результате положительной адсорбции индифферентного компонента, как уже указывалось, возникает отрицательная адсорбция других компонентов системы. Ее можно вычислить по величине адсорбции индифферентного компонента, так как нашими исследованиями установлено, что

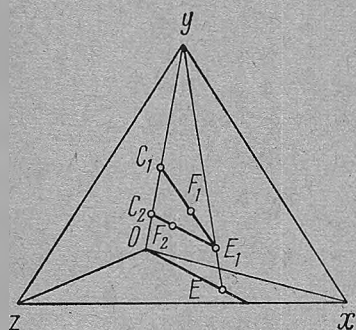


Рис. 1. Диаграмма «состав-состояние-свойство» четырехкомпонентной системы (пространственная модель).

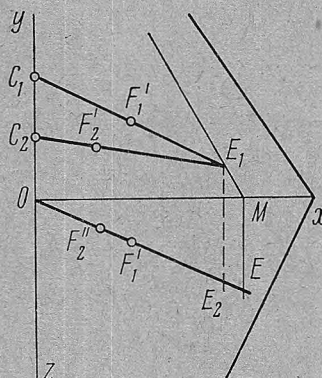


Рис. 2. Диаграмма «состав-состояние-свойство» четырехкомпонентной системы (ортогональные проекции точек на горизонтальную и вертикальную плоскости).

величина адсорбции индифферентного компонента и компонентов, вытесненных из адсорбционного слоя, эквимолекулярна. Это позволяет ввести поправки на адсорбцию компонентов, находящихся в жидкой фазе системы, и тем самым решить поставленную задачу.

После добавления индифферентного компонента пробы в обоих вариантах оставляются на некоторое время для установления сорбционного равновесия. Их анализ проводится по методу остатков [4]. Для этого необходимо иметь минимум две пробы, равновесие в которых достигнуто при различных концентрациях индифферентного компонента. Определение каждого компонента в жидкой и в твердой фазах может быть выполнено любыми химическими или физико-химическими методами анализа.

Данные анализа, выраженные в процентах, наносятся на диаграмму «состав-состояние-концентрация». Состояние твердой фазы выражается величиной адсорбции индифферентного компонента. Если твердая фаза представляет собой индивидуальное химическое соединение и при этом в системе достигнута величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента, то прямые состава остатков пересекаются в общих точках, выражающих состав соединения.

Для четырехкомпонентных систем диаграмма «состав-состояние-свойство» представляет собой прямоугольный тетраэдр (рис. 1). На этой диаграмме точки  $C_1$  и  $C_2$  выражают процентное содержание индифферентного компонента в жидких фазах первой и второй пробы, а точки  $F_1$  и  $F_2$  — содержание компонентов в равновесных остатках

этих проб. Прямые состава остатков пересекаются в общей точке  $E_1$ , которая выражает состав соединения вместе с адсорбированным количеством индифферентного компонента. Истинному составу твердой фазы без индифферентного компонента отвечает точка  $E$ , которая находится проведением прямой из вершины  $y$ , отвечающей 100% индифферентного компонента, через точку  $E_2$  до пересечения с нижней гранью тетраэдра.

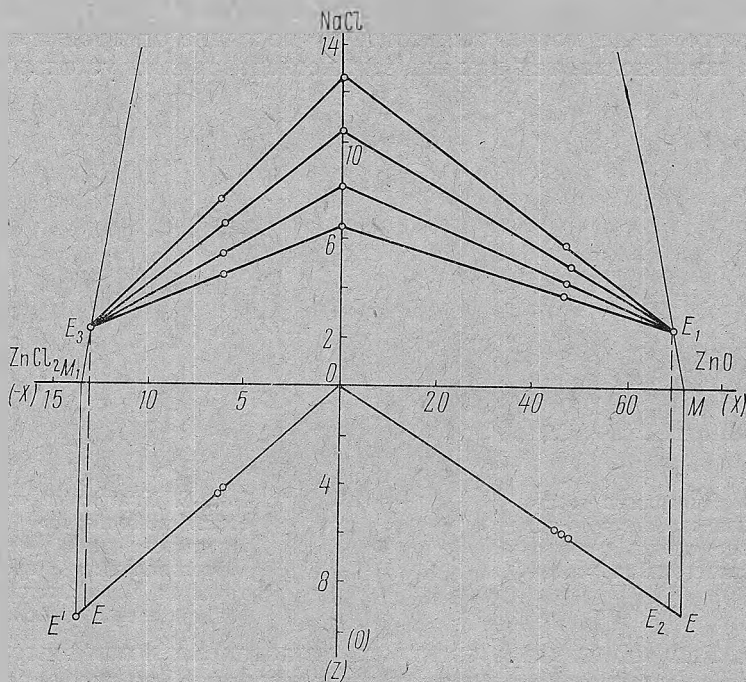


Рис. 3. Диаграмма «состав-состояние-концентрация» системы:  $ZnO-(O)-ZnCl_2-H_2O-NaCl$ .  
Состав твердой фазы:  
 $6ZnO_2 \cdot 3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ .

В практике пользуются не пространственными фигурами, а ортогональными проекциями точек на их горизонтальную и вертикальную плоскости (рис. 2). На верхнюю часть диаграммы — плоскость треугольника  $OУХ$  наносят точки, выражающие содержание индифферентного компонента в жидкой фазе ( $C_1$  и  $C_2$ ), и точки, соответствующие содержанию индифферентного и второго компонентов в остатках ( $F_1'$  и  $F_2'$ ). На нижнюю часть — плоскость треугольника  $OZX$  наносят точки, отвечающие содержанию третьего и второго компонентов в остатках ( $F_1''$  и  $F_2''$ ) первой и второй пробы. Через нанесенные точки проводят прямые состава остатков, которые при наличии в системе химического соединения пересекаются в одной точке  $E_1$ . Истинному составу твердой фазы отвечает точка  $E$ , которая находится на пересечении перпендикуляра, опущенного из точки  $M$ , с прямой, проведенной из начала координат ( $o$ ) через точку  $E_2$ .

Примером диаграмм пятикомпонентных систем может служить диаграмма системы  $ZnO-(O)-ZnCl_2-H_2O-NaCl$ , где твердая фаза представляет собой перексихлорид цинка состава  $6ZnO_2 \cdot 3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$  [5] (рис. 3).

В этом случае используется левая от начала координат часть диаграммы. Чтобы не допустить случайных ошибок опыта, анализу подвергнуты не две, а четыре пробы.

При исследовании систем, состоящих из семи компонентов, диаграмма «состав-состояние-свойство» в общем виде показана на рис. 4.

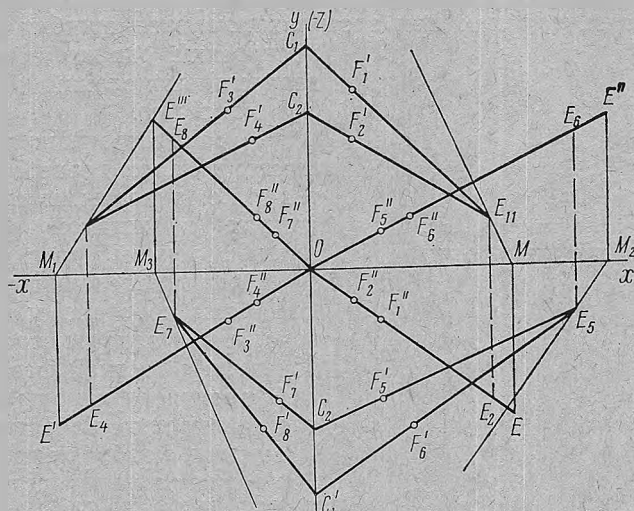


Рис. 4. Диаграмма «состав-состояние-свойство» семи-компонентной системы.

В этом случае точки, выражающие содержание индифферентного и седьмого компонентов ( $F_7$  и  $F_8$ ), наносятся соответственно в обеих нижних частях диаграммы, а содержание индифферентного компонента в жидкой фазе откладывается не только на ординате ( $oy$ ), но и на аппликате ( $-oy$ ).

Состав тонкодисперсной твердой фазы определяется положением четырех точек ( $E, E', E''$  и  $E'''$ ). Состав твердой фазы можно найти и без графических построений путем решения системы уравнений пучка прямых, проходящих через две данные точки и пересекающихся в третьей общей точке в пространстве.

Уравнение первой прямой:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} = \dots = \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}$$

Уравнение второй прямой:

$$\frac{x - x'_1}{x_2 - x'_1} = \frac{y - y'_1}{y_2 - y'_1} = \frac{z - z'_1}{z_2 - z'_1} = \dots = \frac{n - n'_1}{n_2 - n'_1}$$

где  $x, y, z \dots n$  — процентное содержание второго, третьего, четвертого и т. д. компонентов, входящих в состав исследуемой твердой фазы;

$y_1$  и  $y'_1, z_1$  и  $z'_1, \dots n_1$  и  $n'_1$  — процентное содержание соответственно третьего, четвертого и т. д. компонентов в жидкой фазе первой и второй пробы;

$x_2$  и  $x'_2$ ,  $y_2$  и  $y'_2$ ,  $z_2$  и  $z'_2$ ,  $n_2$  и  $n'_2$  — процентное содержание второго, третьего, четвертого и т. д. компонентов в остатках обеих проб.

Содержание первого компонента ( $H_2O$ ) находится по разности:

$$H_2O\% = 100 - (x + y + z + \dots + n).$$

Второй способ определения состава твердой фазы дает более точные результаты, так как при этом исключаются ошибки графических построений, однако он требует длительных вычислений и не обладает наглядностью.

В рассмотренных примерах иллюстрировался первый вариант метода, т.е. диаграммы систем, содержащих в жидкой фазе только индифферентный компонент и воду.

При определении состава твердой фазы по второму варианту метода, т.е. в присутствии других компонентов в жидкой фазе (кроме индифферентного и воды), диаграмма для четырехкомпонентной системы имеет вид, изображенный на рис. 5. Это диаграмма системы  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$ , где твердая фаза представляет собой оксихлорид цинка состава  $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$  [6]. Верхняя часть диаграммы не отличается от ранее рассмотренных. На нижней же части прямые состава остатков вследствие отрицательной адсорбции третьего компонента ( $ZnCl_2$ ) пересекутся не в точке  $E_2$ , а в точке  $D$ , т.е. мы получим заниженные данные о содержании третьего компонента.

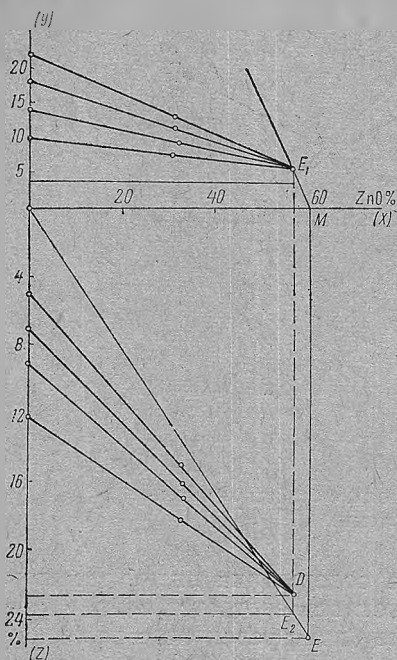


Рис. 5. Диаграмма «состав-состояние-концентрация» системы:  $ZnO-ZnCl_2-H_2O-BaCl_2$ . Состав твердой фазы:  $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ .

Необходимую точку  $E_2$  находим путем внесения поправки на отрицательную адсорбцию третьего компонента, вычисленную по величине адсорбции индифферентного компонента. Искомая точка  $E$ , выражающая истинный состав твердой фазы, находится на пересечении перпендикуляра, опущенного из точки  $M$ , с прямой, проведенной из начала координат (точки  $O$ ) через найденную точку  $E_2$ .

Примером пятикомпонентной системы может служить система  $ZnO-(O)-H_2O-NaCl-CaCl_2$ , где твердая фаза представляет собой перекись цинка состава  $Zn_3O_5$  [7]. Хлористый натрий (четвертый компонент) и хлористый кальций (пятый компонент) не входят в состав твердой фазы и являются индифферентными компонентами в системе.

Диаграмма «состав-состояние-концентрация», приведенная на рис. 6, показывает, что хлористый кальций положительно адсорбируется твердой фазой и вытесняет из адсорбционного слоя хлористый натрий, создавая тем самым его отрицательную адсорбцию. В этом случае состав твердой фазы может быть вычислен как из данных системы  $ZnO-(O)-H_2O-NaCl$ , так и из системы  $ZnO-(O)-H_2O-CaCl_2$ , учитывая величину и знак адсорбции каждого индифферентного компонента.

В шестикомпонентной системе  $ZnO-(O)-ZnCl_2-H_2O-NH_4Cl-CaCl_2$  [5], где твердая фаза представляет собой рассмотренный ранее пероксихлорида цинка состава:  $6ZnO_2 \cdot 3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ , диаграмма

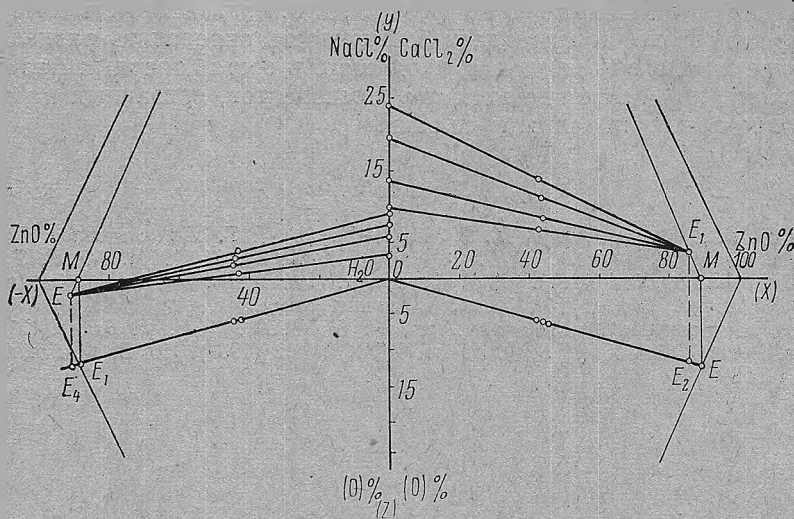


Рис. 6. Диаграмма «состав-состояние-концентрация» системы:  $ZnO-(O)-H_2O-NaCl-CaCl_2$ .  
Состав твердой фазы:  $Zn_3O_5$ .

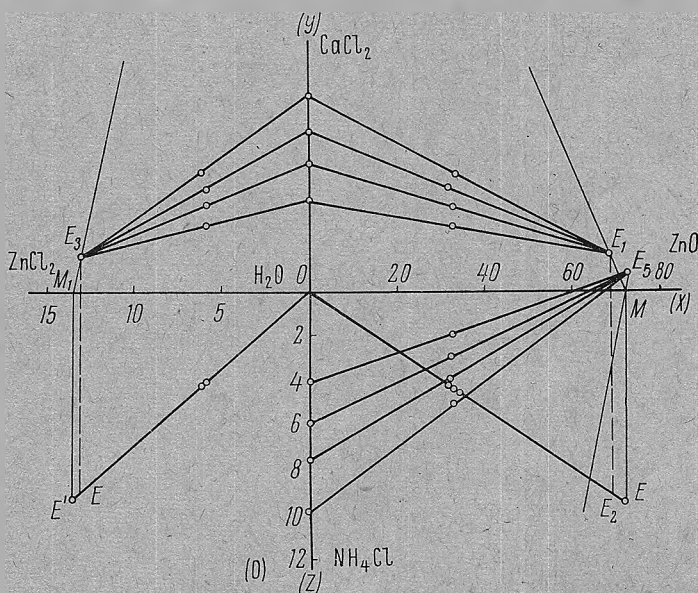


Рис. 7. Диаграмма «состав-состояние-концентрация» системы:  $ZnO-(O)-ZnCl_2-H_2O-NH_4Cl-CaCl_2$ .  
Состав твердой фазы:  $6ZnO_2 \cdot 3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ .

имеет вид, изображенный на рис. 7. На этой диаграмме наглядно видно возникновение отрицательной адсорбции компонента  $NH_4Cl$ , вытесненного из адсорбционного слоя твердой фазы индифферентным компонентом  $CaCl_2$ .

### Выводы

Приведенные примеры рассмотренных диаграмм, а также другие исследования тонкодисперсных фаз [8, 9, 10] показывают, что метод индифферентного компонента дает возможность определять отдельно содержание каждого компонента, входящего в состав твердых фаз стехиометрически, и содержание этих же компонентов, связанных на поверхности этих фаз сорбционными силами.

### Литература

- [1] П. Т. Данильченко. ЖАХ, 2, 300 (1947). [2] П. Т. Данильченко. Изв. Крымского пед. ин-та, 12, 5 (1947). [3] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 34 (1958). [4] F. Schreinmakers. Zs. Chem., 59, 641 (1907). [5] В. Ф. Бойко. Изв. вузов. Химия и хим. техн. 5, 3 (1962). [6] В. Ф. Бойко. Сб.: Общая и прикл. химия, 1 (1969). [7] В. Ф. Бойко. Науч. докл. высш. шк. Химия и хим. техн., 1, 57 (1959). [8] В. Ф. Бойко. Сб.: Химия боратов. Рига, 1953, 105. [9] В. Ф. Бойко. ЖНХ, 2, 422 (1957). [10] В. Ф. Бойко. ЖФХ, 32, 334 (1958).