

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ
В СЛОИСТОМ КОБАЛЬТИТЕ НАТРИЯ $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$
РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

Целью работы является определение реального содержания натрия (x_{Na}) и среднюю степень окисления кобальта (Co^{+Z}) в кобальтатах натрия $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{W}$) методами иодометрического и обратного потенциометрического титрования, а также спектрофотометрически. Согласно [1, 2] кислородная подрешетка слоистого кобальтита Na_xCoO_2 содержит незначительное количество вакансий, поэтому степень окисления кобальта в этих фазах контролируется только содержанием в них натрия (x_{Na}).

Среднюю степень окисления кобальта (Co^{+Z}) в керамических образцах слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 определяли иодометрически, растворяя навеску порошка Na_xCoO_2 в концентрированной соляной кислоте (HCl) в присутствии иодида калия KI в инертной среде (газообразный N_2) [3]. Согласно результатам иодометрии, конечный состав слоистого кобальтита натрия соответствовал формуле $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, а средняя степень окисления кобальта Co^{+Z} в нем составила 3.45.

Содержание кобальта в средней степени окисления и реальное содержание натрия в $\text{Na}_x\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{W}$) также определяли по методике обратного потенциометрического титрования [4]. Навески порошков кобальтита $\text{Na}_x\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ растворяли в концентрированной соляной кислоте (HCl), затем к полученному раствору добавляли избыток цитратно-аммонийного буферного маскировочного раствора, 25 % водный раствор NH_3 (до значения $\text{pH} = 10$) и фиксированный объем фиксанального раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученный раствор титровали стандартным раствором CoSO_4 при помощи TitroLine easy (SI Analytics SCHOTT).

Содержание натрия в полученных образцах (x_{Na}), определенное методом обратной потенциометрии, составляло около 0.55 для всех исследованных образцов (табл. 1). Средняя степень окисления кобальта в слоистых кобальтатах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{W}, \text{Bi}$) изменялась в пределах 3.17–3.61 (табл. 1), увеличиваясь при замещении акцепторного характера (Ni или Zn вместо Co) и уменьшение при замещении донорного характера (W или Bi вместо Co).

Общее содержание кобальта в слоистых кобальтитах натрия $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ также определяли спектрофотометрически в виде тиоционатного комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и комплекса кобальта с ЭДТА $[\text{CoY}]^-$ [5]. В первом случае, к навескам слоистого кобальтита добавляли раствор H_2SO_4 (1:1) и полученные смеси подогревали до их полного растворения, далее к полученным растворам добавляли фиксированные объемы 50 мас. % раствора NH_4SCN и ацетона. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 625$ нм ($\epsilon_{625} = 19100$ л/(моль·см)) (рис. 1) и по результатам измерений рассчитывали содержание натрия (x_{Na}) и среднюю степень окисления кобальта (Co^{+Z}) в керамических образцах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$.

Таблица 1 – Содержание натрия (x_{Na}) и средняя степень окисления кобальта (Co^{+Z}) в образцах слоистых кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr, Co, Ni, Zn, W, Bi}$) определенное различными методами

M	Обратное потенциометрическое титрование		Спектрофотометрия комплекса кобальта $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$			Спектрофотометрия комплекса кобальта $[\text{CoY}]^-$	
	x_{Na}	Co^{+Z}	x_{Na}	Co^{+Z}	x_{Na}	Co^{+Z}	
Cr	0.553	3.50	0.554	3.50	0.555	3.50	
Co	0.545	3.45	0.549	3.45	0.548	3.45	
Ni	0.554	3.61	0.553	3.61	0.554	3.61	
Zn	0.548	3.61	0.551	3.61	0.549	3.61	
W	0.551	3.17	0.555	3.16	0.557	3.17	
Bi	0.553	3.28	0.552	3.28	0.553	3.28	

Во втором случае, к навескам керамических образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ добавляли фиксированные объемы 0.25 М раствора ЭДТА и 2М раствора H_2SO_4 и полученные смеси подогревали до полного растворения, затем к полученному раствору добавляли навеску сухой соли KIO_4 (для окисления Co^{2+} до Co^{3+}). Оптическую плотность полученного раствора измеряли при $\lambda = 550$ нм ($\epsilon_{550} = 294$ л/(моль·см)) и по результатам измерений рассчитывали содержание натрия (x_{Na}) в образцах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$. Содержание натрия в полученных образцах (x_{Na}), определенное спектрофотометрическими методами также составляло около 0.55 для всех исследованных образцов (табл. 1). Средняя степень окисления кобальта в слоистых кобальтитах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr, Co, Ni, Zn, W, Bi}$) изменялась в пределах 3.17–3.61 (табл. 1), также увеличиваясь при замещении кобальта никелем или цинком и уменьшаясь при замещении кобальта вольфрамом или висмутом.

Таким образом, в работе показано, что определение средней степени окисления ионов кобальта для слоистых кобальтитов натрия при помощи иодометрического и обратного потенциометрического

титрования, а также спектрофотометрическими методами позволило определить конечный состав слоистых кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{W}$), а результаты обеих методик хорошо согласуются друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Viciu L., Huang Q., Cava R.J. Stoichiometric oxygen content in Na_xCoO_2 . // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – 212107.
2. Joo W., Yoo H.-I. Point defect structure of $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ // Solid State Ion. – 2018. – Vol. 314. – 74–80.
3. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Дятлова Е.М. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 96–102.
4. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий – М. Наука, 1965. – 292 с.
5. Sopicka-Lizer, M. Assessment of Co(II), Co(III) and Co(IV) content in thermoelectric cobaltites / M. Sopicka-Lizer [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials – 2009. – Vol. 54, № 4. – P. 881–888.

УДК 546.46+621.793.3+620.193+666.11.01

И.И. Курило, доц., зав. кафедрой ФКиАХ, канд. хим. наук;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
А.В. Поспелов, вед. инж. (ООО «Футберг»);
Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук;
А.С. Глинский, стажер мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БИОСТЕКЛАМИ ПОЛИЛАКТИДА НА ФОСФАТИРОВАННЫХ СПЛАВАХ МАГНИЯ

В настоящее время в травматологии и ортопедии весьма перспективно применение биоразлагаемых металлических имплантатов, среди которых наибольший интерес представляют магний и его сплавы благодаря их высокой биосовместимости, низкой плотности и механическим свойствам, сходным со свойствами нативной кости. Однако, несмотря на огромный потенциал магния и его сплавов как материала для получения биоразлагаемых имплантатов, существует ряд нерешенных вопросов, ограничивающих их широкое применение: быстрая и неконтролируемая деградация в биологических средах, сопровождающаяся высвобождением водорода, а также неоднородная степень разрушения с образованием локальных дефектов. Вышеопи-