

Таблиця 6

Залежність ступеня вилучення Pt(IV) на АПТСС у присутності надлишків тиосечовини у вихідних розчинах в статичному режимі від типу сорбенту ($V_{\text{вих. р-нів}} = 25$ мл, маса сорбентів = 0.25 г, $C_{\text{Thio}}^0 = 100$ мкг/мл, $\tau_{\text{сорбції}} = 1$ год)

C_{Pt}^0 мкг/мл	$\frac{C_{\text{Thio}}^0}{C_{\text{Pt}}^0}$	Ступінь вилучення платини, %		
		АПТСС на основі силікагелю фірми "Chemapol" (0.1 - 0.2)	АПТСС на основі силох- рому "С-80" (0.2 - 0.35)	Силохром "С-120" (0.2 - 0.35)
0.05	$2 \cdot 10^3$	100	93.24	33.24
0.10	$1 \cdot 10^3$	100	96.67	25
0.68	$1.47 \cdot 10^2$	100	100	
1.36	73.52	100	100	
2.74	36.55	100	100	
5.47	18.27	100	100	

розчин, що аналізують, тиосечовини концентрацією 100 мкг/мл дозволяє проводити кількісну сорбцію платини з розчинів концентрацією 0.1–100 мкг/мл.

Проведені нами дослідження по десорбції іонів платини з поверхні АПТСС 4–6 %-м розчином тиосечовини показують, що величина десорбції залежить від кількості координованої на сорбенті платини і повна десорбція платини в динамічному режимі досягається лише при трьохразовому пропусканні 4–6 % Thio. За допомогою інших елюентів (SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) кращих результатів досягти не вдалось. Враховуючи вищезгадані факти, а також високу селективність АПТСС по відношенню до благородних металів у кислотних розчинах [3], нами запропоновано для одночасного аналізу мікрокількостей платини, паладію, золота та срібла у складних за своїм хімічним складом розчинах застосовувати сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод аналізу з використанням АПТСС [7].

Інститут біологічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 15.06.98

УДК 546.541.12.017

Л. А. Слободян, І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, М. Ю. Сабов

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу вивчено фазові рівноваги в тернарній системі $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$. На основі експериментальних даних побудовано три політермічні перерізи та просторову діаграму стану досліджуваної тернарної системи. Встановлено, що дана система характеризується моноваріантною евтектичною рівновагою $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$. Описано області

© Л. А. Слободян, І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, М. Ю. Сабов, 2000

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы сорбции Pt(IV) из кислых растворов на кремнеземах с ковалентно закрепленными молекулами N-пропил-N-бензоил(фенил,аллил)-тиомочевини, N-пропил-N'-(1-диэтилтиокарбамид-2,2,2-трихлорэтил)мочевини и N-пропил-N'-[1-(2-тиобензотиазол)-2',2',2'-хлорэтил]мочевини. Показано, что лучшими эксплуатационными характеристиками по отношению к Pt(IV) из всех синтезированных ХМК обладают кремнеземы с иммобилизованными на поверхности молекулами N-пропил-N'-аллилтиомочевини (АПТМС). Изучено влияние ультразвука и присутствия тиомочевини в исходных растворах на процессы извлечения микроколичеств платины на АПТМС. Выявленные особенности комплексобразования на поверхности позволяют расширить аналитические возможности химически модифицированных кремнезёмов.

SUMMARY. Processes of the sorption of Pt(IV) ions from acidulous solutions on silicas with covalently fixed molecules of N-propyl-N'-benzoyl(phenyl,alil)thiourea, N-propyl-N'-(1-diethylthiocarbamid-2,2,2-trichlorethyl)urea and N-propyl-N'-[1-(2-thiobenzotiazol-2',2',2'-trichlorethyl)urea had been investigated. It has been shown that silicas with immobilized N-propyl-N'-alilthiourea molecules (APTUC) had the best exploiter characteristics among the all synthesised chemically modified silicas. The influence of ultra-sound and presence of the thiourea in starting solutions to the processes of separation of microquantities of platinum on APTUC had been studied. Discovered peculiarities of the formation of complexes on the surface silicas allows to widen analytical possibilities of chemically modified silicas.

1. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
2. Лосев В. Н., Кузенко С. В., Трофимчук А. К. // Журн. аналит. химии. -1997. -51, № 1. -С. 11–17.
3. Власова Н. Н., Пеструнович А. Е., Пожидаев Ю. Н. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1989. -Вып. 5. -С. 74–77.
4. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 5. -С. 549–554.
5. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. // Там же. -1992. -58, № 11. -С. 962–965.
6. Гинзбург С. И., Езерская Н. А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
7. Трофимчук А. К. // Укр. хим. журн. -1994. -60, № 12. -С. 8–12.
8. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Координац. химия. -1996. -22, № 5. -С. 346–348.
9. Бабко А. К., Пятницький И. В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
10. Филлипов А. П., Карпенко Г. А. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 419–423.

первинної та вторинної кристалізації α -твердого розчину на основі галогенідів талію(I) та β -граничного твердого розчину на основі селеніду талію. З використанням симплексного методу математичного планування на основі літературних експериментальних даних термічного аналізу побудовано проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$ і концентраційний трикутник.

Швидкий розвиток наукоємних технологій за останні роки стимулює роботи в напрямку пошуку нових перспективних матеріалів. До таких пріоритетних напрямків відносяться дослідження в області фізики, хімії твердого тіла та напівпровідникового матеріалознавства, на ідеях і результатах яких базується радіоелектроніка та напівпровідникова техніка. Одним із найважливіших завдань напівпровідникового матеріалознавства є дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в складних системах і побудова відповідних діаграм стану. Наявність діаграм стану дає можливість на науковій основі підходити до проблем синтезу сполук та підбору оптимальних умов вирощування їх монокристалів. Серед багаточисельних і різноманітних за складом сполук найбільша увага приділяється тим, на основі яких можна одержати нові матеріали, що мають комплекс необхідних властивостей і придатні для роботи в широкому діапазоні оптичного спектру від ультрафіолетової до інфрачервоної області. До останніх відносяться складні двоаніонні сполуки, що утворюються в тернарних системах $\text{Tl}-\text{Se}-\text{Cl}(\text{Br I})$. Ускладнення експериментальних робіт привело до широкого використання паралельно з класичними методами фізико-хімічного аналізу математичних методів моделювання на ЕОМ. Це дає змогу значною мірою зменшити витрати матеріальних ресурсів та часу, а також розширити межі наукових досліджень.

Метою даної роботи є вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії та побудова поверхні ліквідусу в тернарній системі $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$.

Синтез сплавів для дослідження фазових рівноваг у тернарній системі $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$ здійснювали сплавленням необхідної кількості селеніду талію (II), хлориду та броміду талію (I).

Селенід талію (II) синтезували з елементарних компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах [1, 2]. Для цього використовували талій ($\text{Tl}-000$) та селен (ос. ч. 17-3). Максимальна температура синтезу складала 660 К, гомогенізуючий відпал здійснювали при температурі 423 К протягом 96 год. Хлорид та бромід талію (I) синтезували згідно з методикою [3]. Для цього використовували хлорид і бромід калію, азотну кислоту марки "ос. ч.". Одержані халькогеніди та галогеніди талію додатково очищували методом зонної перекристалізації. У всіх випадках чистоту контролювали хіміко-спектральним аналізом на приладі "ІСП-30" [4]. Ступінь чистоти вихідних речовин (по вмісту

домішок Si, Fe, Mg, Al, Cd, Sn, Cu, Ag, Bi, Pb) складала $2.1 \cdot 10^{-4} - 3.2 \cdot 10^{-3} \%$ (мас.).

Для досягнення поставленої мети всередині концентраційного трикутника досліджуваної тернарної системи $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$ синтезували 1 сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, що вони знаходилися на трьох перетинаючих перерізах $\text{TlSe}-\text{A}_1$, $\text{TlCl}-\text{B}_1$ і $\text{TlBr}-\text{C}_1$ (рис. 1). Сплави синтезували однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Температурні режими синтезу підбирали на основі наявних літературі діаграм стану бінарних систем $\text{TlSe}-\text{TlCl}(\text{Br})$ та $\text{TlCl}-\text{TlBr}$ [5-8]. Максимальна температура синтезу складала 763 К, гомогенізуючий відпал проводили при 483 К протягом 168 год. Отримані сплави досліджували методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів, результати яких зведені в таблиці

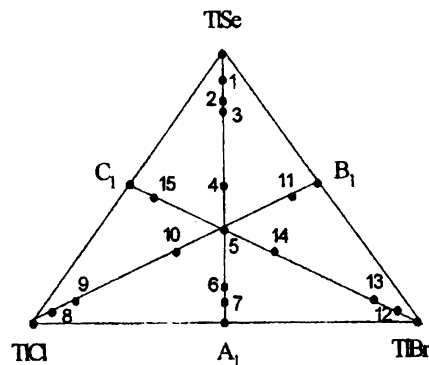


Рис. 1. Розташування досліджуваних сплавів та перетинів $\text{TlSe}-\text{A}_1$, $\text{TlCl}-\text{B}_1$, $\text{TlBr}-\text{C}_1$ на концентраційному трикутнику тернарної системи $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$.

Результати рентгенівського аналізу дозволили встановити фазовий склад сплавів та поля існування кристалічної фази вихідних компонентів при температурі ізотермічного перетину (483 К).

На основі одержаних результатів побудовано діаграми стану політермічних перерізів $\text{TlSe}-\text{A}_1$, $\text{TlCl}-\text{B}_1$, $\text{TlBr}-\text{C}_1$ (рис. 2) та загальний вигляд тернарної системи $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$ (рис. 3). Діаграма стану тернарної системи $\text{TlSe}-\text{TlCl}-\text{TlBr}$ відноситься до типу діаграм з моноваріантною евтектичною рівновагою $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$, що обмежена двома бінарними системами евтектичного типу $\text{TlSe}-\text{TlCl}$ і $\text{TlSe}-\text{TlBr}$ [6], та системою $\text{TlCl}-\text{TlBr}$, яка характеризується необмеженою розчинністю компонентів у рідкій і твердій фазах [8, 9]. У тернарній системі α -твердий розчин утворюється на

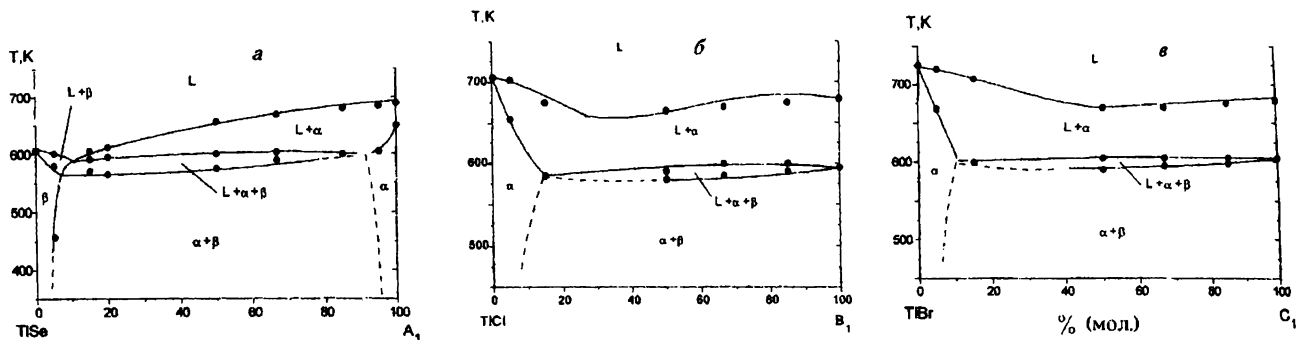


Рис. 2. Політермічні перетини TlSe—A₁ (а); TlCl—B₁ (б); TlBr—C₁ (в).

основі хлориду та броміду талію (I), а β-граничний твердий розчин — на основі селеніду талію (II). Первинні кристалізації твердих розчинів відповідають поверхням АСeВ (α-твердий розчин), СeС (β-твердий розчин), що перетинаються по евтектичній лінії С—e і являють собою ліквідус системи. Евтектичний процес $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ проходить в інтервалі температур, а тому є монотектичним. У просторі, що обмежений точками АСeВb'a', співіснують первинні виділення кристалів α-твердого розчину і рідина (L + α), а в просторі між точками Сс'e — в рівновазі знаходяться кристали β-граничного твердого розчину на основі сполуки TlSe і рідини (L + β). Об'єм, що обмежений точками Сс'b'b'c'TlSea'a', характеризується рівновагою між α- та β-твердими розчинами.

Поверхня солідусу тернарної системи складається із трьох частин. Перша — Аa'b'В відповідає температурам кінця кристалізації α-твердого розчину, друга — Сс'С відповідає температурам кінця кристалізації β-твердого розчину, третя, лінійчата поверхня солідусу, — a'b'c'С (утворюється великою стороною конодного трикутника) відповідає темпе-

ратурам кінця кристалізації евтектики α + β. Між поверхнею кінця кристалізації α + β твердих розчинів та поверхнями початку кристалізації α- і β-твердих розчинів є ще дві лінійчаті поверхні, що відповідають початку кристалізації евтектики α + β (утворені малими сторонами конодного трикутника). В просторі, що обмежений даними лінійчатыми поверхнями, розташована трифазна область L + α + β.

Однофазні області існування кристалів описуються просторами: Аa'a''b''b'В (α) та Сс'c''TlSe (β). Евтектична точка (e) в бінарній системі TlSe—TlBr має координату 10 % (мол.) TlBr (594 К), евтектика в системі TlSe—TlCl вироджена з боку селеніду талію (II) [2].

Температури первинної кристалізації сплавів системи в сукупності з літературними даними використовувалися як вихідний масив для математичної побудови поверхні ліквідусу з використанням симплексних методів на ЕОМ [9—11]. Побудову поверхні ліквідусу здійснювали на основі {3,4}-симплексної ґратки, що описується поліномом 4-го ступеня:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + b_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + b_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + c_{12}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + c_{23}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + c_{13}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + d_1x_1^2x_2x_3 + d_2x_1x_2^2x_3 + d_3x_1x_2x_3^2.$$

Коефіцієнти поліному являють собою лінійну комбінацію значень, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки, та розраховуються за результатами дослідів. Кількість коефіцієнтів поліному відповідає кількості точок симплексної ґратки та розраховується за формулами:

$$\begin{aligned} a_1 &= y_1, \quad a_2 = y_2, \quad a_3 = y_3, \\ a_{12} &= 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 \text{ і т.д.}; \\ b_{12} &= 8/3(-y_1 + 2y_{112} - 2y_{122} + y_2) \text{ і т.д.}; \\ c_{12} &= 8/3(-y_1 + 4y_{112} - 6y_{122} + 4y_{122} - y_2) \text{ і т.д.}; \end{aligned}$$

Результати ДТА та РФА сплавів системи TlSe—TlCl—TlBr

Номер	T _{екзо} , К	Фазовий склад	Номер	T _{екзо} , К	Фазовий склад
1	458, 580, 601	β	10	580, 590, 610	α + β
2	570, 592, 606	α + β	11	585, 600, 675	α + β
3	575, 595, 612	α + β	12	665, 720	α
4	585, 603, 657	α + β	13	605, 705	α + β
5	590, 600, 670	α + β	14	590, 605, 670	α + β
6	598, 680	α + β	15	595, 608, 680	α + β
7	605, 683	α	A ₁	650, 689	α
8	725	α	B ₁	595, 680	α + β
9	585, 675	α + β	C ₁	605, 680	α + β

Примітка. Температури первинної та вторинної кристалізації сплавів А1, В1, С наведено за даними робіт [6, 7].

$$d_1 = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + 8/3(4y_1 - y_2 - y_3) - 16(y_{12} + y_{13}) - 16/3y_{1123}$$

Поліном з розрахованими коефіцієнтами використовували для визначення залежності

$$Y = f(X_1, X_2, X_3)$$

(де Y — температура первинної кристалізації сплавів, К; X_1, X_2, X_3 — концентрації компонентів, що утворюють тернарну систему). Для цього необхідно підставити значення впливаючих факторів X_1, X_2, X_3 у рівняння регресії.

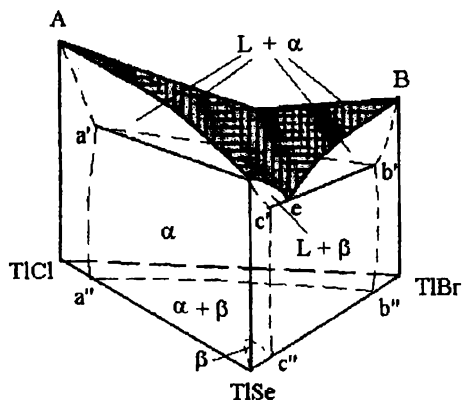


Рис. 3. Просторова діаграма стану тернарної системи TlSe—TlCl—TlBr.

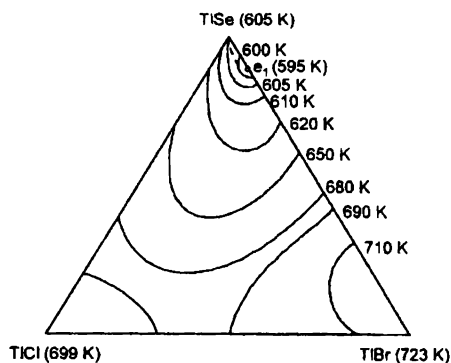


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник системи TlSe—TlCl—TlBr.

За результатами, що одержані на основі математичних розрахунків, та із урахуванням експериментальних даних термічного аналізу, побудована проекція поверхні ліквідусу системи TlSe—TlCl—TlBr на концентраційний трикутник, яка представлена на рис. 4.

Ліквідус тернарної системи TlSe—TlCl—TlBr складається з двох поверхонь первинної кристалізації, що перетинаються по лінії монотектичної рівноваги TlSe—e. Первинній кристалізації α -твер-

дого розчину на основі хлориду та бромиду талію (I) відповідає площина, що обмежена лініями TlCl—TlSe—e—TlBr. Площина, що відповідає області первинної кристалізації β -граничного твердого розчину на основі селеніду талію (II), обмежена лініями TlSe—e—TlSe. Падіння температури по лінії моноваріантної рівноваги проходить від 605 до 595 К.

Аналіз експериментальних даних та результатів, що одержані шляхом математичного планування, вказує на добру узгодженість між ними та на адекватність поліному четвертого ступеня, що описує залежність $Y = f(X_1, X_2, X_3)$. Максимальне відхилення експериментальних даних термічного аналізу від розрахункових в трьох контрольних точках (сплави № 4, 10, 14) не перевищує 3 %.

РЕЗЮМЕ. Методами ДТА і РФА изучен характер физико-химического взаимодействия в тройной системе TlSe—TlCl—TlBr. Данная система характеризуется моновариантным эвтектическим взаимодействием $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ и ограничена двумя бинарными системами эвтектического типа TlSe—TlCl и TlSe—TlBr, а также системой TlCl—TlBr с неограниченной растворимостью компонентов как в жидкой, так и в твердой фазе. В данной тройной системе α -твердый раствор образуется на основе хлорида и бромида таллия (I), а β -граничный твердый раствор — на основе селенида таллия (II). Исходя из математических расчетов, полученных с помощью симплексного метода математического планирования, а также с учетом экспериментальных данных ДТА и РФА, построена проекция поверхности ликвидуса системы TlSe—TlCl—TlBr на концентрационный треугольник.

SUMMARY. The phase relations in the triple TlSe—TlCl—TlBr system has been established using the experimental data of DTA and X-Ray diffraction analysis. The phase diagram of this system belongs to the monovariant eutectic equilibration $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ type, which is limited by two TlSe—TlCl and TlSe—TlBr binary eutectic type systems and TlCl—TlBr system with unlimited solid solutions. The α -solid solution is found on the base of TlCl and TlBr, the β -limited solid solution is found on the base of TlSe. The liquidus surface projection was plotted on the base of experimental temperature data and calculated by simplex method. The simplex model provides a very good fit to the experimental data and well describe the phase relations in analysis system.

1. Оболончик В. А. Селениды. -М.: Металлургия, 1972.
2. Каримов С. К. Полупроводниковые халькогениды таллия. -М.: Металлургия, 1972.
3. Федоров П. И., Мохосоев А. В., Алексеев Ф. П. Химия галлия, индия и галлия. -Новосибирск: Наука, 1977.
4. Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. -М.: АН СССР, 1960.
5. Blachnik K., Dreishash M. // Solid State Chemistry. -1984. -5. -P. 53—60.
6. Переш Е. Ю., Лазарев В. Б., Корнийчук О. И. и др. // Журн. неорган. материалы. -1993. -29, № 3. -С. 406—409.
7. Савов М. Ю., Переш Е. Ю., Барчий І. Є. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -1997. -Вип. 2. -С. 26—27.
8. Рабинович В. Л., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник. -М. Наука, 1976.
9. Barchiy I., Szabo M., Peresh E., Slobodjan L. // Proceeding of the International Conference, Uzhgorod. -1997. -P. 265—267.
10. Зедигидзе В. Б., Лобанов А. А. Планирование эксперимента для многокомпонентных систем. -М.: Наука, 1976.
11. Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. -М.: Металлургия, 1981.