стять фосфати, силікати, луги) і пошкодження скляних волокон при їх підготовці до хімічної металізації рекомендуємо використовувати в якості миючих засобів суміші ХДДП—Твін-40 різного складу, суміш ХДДП—Твін-60 з невеликим вмістом Твіну.

РЕЗЮМЕ. Установлены механизм и условия образования супрамолекулярных структур хлорид додецилпиридиния—Твин (Твин-40, Твин-60) в объеме смешанных водных растворов. Проведен в рамках теории регулярных растворов расчет состава новообразований, параметра межчастичного взаимодействия и стандартной свободной энергии Гиббса смешанного мицеллообразования катион-неионогенных поверхностно-активных веществ.

SUMMARY. The mechanism and conditions of formation supramolecular structures dodecylpyridinium chlorides—Tween (Tween-40, Tween-60) in volume of the mixed aqueous solutions are established. It is lead within the framework of the theory of regular solutions calculation of structure new formations, parameter of interpartial interaction and standard free energy Gibbs mixed micellization cationic-nonionic surfactants.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

- 1. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
- Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение / Под ред. А.А. Абрамзона. -Л.: Химия, 1988.
- 3. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л: Химия, 1991. -С. 60—82.
- 4. Стрельцова О.О., Волювач О.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 5. -С. 46—50.
- 5. Стрельцова О.О., Мунтян О.Г., Волювач О.В. // Там же. -2002. -68, № 4. -С. 91—94.
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. -М.: Химия, 1982.
- 7. *Саввин С.Б.* Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
- 8. Lange H., Beck K.-H. // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. -1973. -251, № 5. -S. 424-431.
- Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. -New York; London: Plenum Press., 1979. -Vol. 1. -P. 337.
- 10. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. -2002. -64, № 2. -С. 249—256.
- 11. Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И. // Там же. -2009. -71, № 2. -С. 256—261.
- 12. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб. Химия, 1992.

Надійшла 05.05.2010

УДК 546.541.12.017

А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) аналізів, з використанням математичного моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах на ЕОМ, досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂, побудовано відповідну просторову діаграму стану.

ВСТУП. Зростаюче споживання енергоресурсів обумовлює створення та впровадження альтернативних джерел енергії, сприяє розробці ефективних термоелектричних матеріалів, які здатні взаємоперетворювати теплову енергію в електричну. Перспективними термоелектриками є ряд халькогенідів талію [1]. Науковий інтерес також викликають складні системи, утворені талійвмісними сполуками. Наявність відомостей щодо характеру фізико-хімічної взаємодії у системах, де утворюються такі сполуки, дає можливість на науковій основі розробити технологічні умови одержання нових функціональних матеріалів на базі твердих розчинів та сплавів евтектичних сумішей, з вищими термоелектричними показниками, ніж вихідні індивідуальні сполуки.

У даній роботі представлено результати дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у

© А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика, 2010

квазіпотрійній системі SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂.

Зазначена система є вторинною квазіпотрійною відносно вихідної Tl₂Se—SnSe₂—Bi₂Se₃ [2] і обмежується трьома квазібінарними перерізами: SnSe₂—Tl₂SnSe₃, SnSe₂—TlBiSe₂ та Tl₂SnSe₃— TlBiSe₂. Система SnSe₂—Tl₂SnSe₃ є частковою від SnSe₂—Tl₂Se [3—5], характеризується наявністю проміжної тернарної сполуки Tl₂Sn₂Se₅, яка утворюється за перитектичною реакцією L+SnSe₂ ↔ Tl₂Sn₂Se₅ (724 К [3], 733 К [4, 5]) і зазнає твердофазного розкладу $Tl_2Sn_2Se_5$ —SnSe₂ + Tl_2SnSe_3 (при 648 К [3], 658 К [4, 5]). Гілки первинної кристалізації сполук SnSe₂ та Tl₂SnSe₃ перетинаються у евтектичній точці, що відповідає 26 % мол. SnSe₂ (724 К) [4, 5] та 36 % мол. SnSe₂ (728 К) згідно з роботою [3]. Системи SnSe₂—TlBiSe₂ та Tl₂SnSe₃— TlBiSe₂ характеризуються евтектичним типом взаємодії [2]. Сполука ТІВіSe2 утворюється на квазібінарному перерізі Tl₂Se—Bi₂Se₃ [6—9], плавиться конгруентно при 980 К [2, 6, 8] або 993 К [7, 10]. У роботах [8, 9] при 600 К для зазначеної сполуки наведено поліморфне перетворення, яке, однак, не виявлено авторами робіт [6, 7, 10-12].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬ-ТАТІВ. Синтез вихідних сполук і проміжних сплавів, їх дослідження класичними методами фізикохімічного аналізу здійснювали аналогічно до методик, описаних у роботі [2], а математичне моделювання — згідно з [12, 13].

Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі синтезували 19 подвійних та 17 потрійних сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони знаходилися на перерізах SnSe₂—Tl₂SnSe₃, SnSe₂—TlBiSe₂, Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂, відповідали вузлам симплексних трикутників і давали можливість встановити межі існування граничних твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Максимальна температура синтезу складала 1053 К. Для приведення сплавів у рівноважний стан здійснювали гомогенізуючий відпал при температурі 423 К протягом 336 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА із залученням математичного моделювання.

Квазіпотрійна система SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂ утворена квазібінарними перерізами SnSe₂—TlBiSe₂ та Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂, для яких встановлено нонваріантні евтектичні процеси: $L \leftrightarrow \beta + \sigma$ (координати евтектики *e*3: 45 % мол. TlBiSe₂, 727 K) і $L \leftrightarrow \mu' + \sigma$ (координати евтектики *e*4: 15 % мол. TlBiSe₂, 724 K), а також частковою системою SnSe₂—Tl₂SnSe₃, яка характеризується наявністю проміжної тернарної сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (утворюється за перитектичною реакцією L+ $\beta \leftrightarrow$ Tl₂Sn₂Se₅ при 732 K, твердофазно розкладається за реакцією Tl₂Sn₂Se₅ $\leftrightarrow \beta$ + μ при 655 K) і нонваріантним евтектичним процесом L $\leftrightarrow \mu$ '+Tl₂Sn₂Se₅ (координати евтектики *e*5: 24 % мол. SnSe₂, 723 K). У дослідженій квазіпотрійній системі формуються граничні тверді розчини: β -кристалів на основі SnSe₂, σ -кристалів на основі TlBiSe₂, μ - та μ '-кристалів на основі низькота високотемпературної поліморфних модифікацій Tl₂SnSe₃.



Рис. 1. Діаграма стану політермічного перерізу Tl₂Sn₂Se₅ —TlBiSe₂: *I* – L; *2* – L+ β ; *3* – L+ σ ; *4* – L+ β + σ ; *5* – L+ β + +Tl₂Sn₂Se₅; *6* – Tl₂Sn₂Se₅; *7* – σ +Tl₂Sn₂Se₅; *8* – σ ; *9* – β + + μ ; *10* – β + σ + μ ; *11* – σ + μ (де β — фаза на основі сполуки SnSe₂, σ — на основі TlBiSe₂, μ — Tl₂SnSe₃).

Система $Tl_2Sn_2Se_5$ — $TlBiSe_2 \in$ політермічним перерізом вторинної квазіпотрійної системи SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂ (рис. 1). Гілки первинного виділення β- і σ-кристалів (ліквідус системи) перетинаються у точці з координатами: 18 % мол. TlBiSe₂, 720 К. Перитектичний процес $L+\beta \leftrightarrow$ Tl₂Sn₂Se₅ в інтервалі 0—5 % мол. TlBiSe₂ проходить із пониженням температури (732-687 К), а на відрізку 5—90 % мол. ТІВіSe2 — при сталій температурі 687 К. Усі сплави кристалізуються при 687 К (відповідає температурі перитектичної площини всередині системи SnSe₂—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂). Лінія нонваріантної рівноваги при 596 К відповідає твердофазному розкладу Tl₂Sn₂Se₅, тому на дифрактограмах сплавів інтервалу 7-80 % мол. ТІВіSe₂, при температурі ізотермічного відпалу (423 К), присутні рефлекси β-, σ-, μ-фаз. За результатами термічного і рентгенівського аналізів встановлено, що при 423 К область гомогенності сполуки TlBiSe₂ не перевищує 5 % мол.

Переріз $Tl_2Sn_2Se_5$ —TlBiSe₂ умовно поділяє вихідну квазіпотрійну систему $SnSe_2$ — Tl_2SnSe_3 —TlBiSe₂ на дві вторинні часткові системи: $SnSe_2$ — $Tl_2Sn_2Se_5$ —TlBiSe₂ і $Tl_2Sn_2Se_5$ — Tl_2SnSe_3 —TlBiSe₂, які можна розглядати окремо.

Система SnSe₂—Tl₂Sn₂Se₅—TlBiSe₂ (рис. 2) характеризується проходженням моноваріантного евтектичного процесу L ↔ $\leftrightarrow \beta + \sigma$ (відбувається в інтервалі температур 727—720 К вздовж лінії e3—s1), який поділяє поля первинних кристалізацій вихідних бінарного станум (IV) селеніду та тернарної сполуки TlBiSe₂. Об'єм первинних виділень β-фази (L+β) зверху обмежений поверхнею ліквідусу A'e3s1D'A', знизу — поверхнями a7d1d7a8a7 та s1e3a2a8d7s1. Об'єм первинних виділень о-фази (L+о) обмежений поверхнями C's1e3C' (ліквідус системи) і s1e3c1c7s1. Дві трифазні області, які відповідають об'ємам вторинних виділень, обмежуються поверхнями, що утворюються переміщенням сторін конодних трикутників: s1e3c1c7s1, s1e3a8d7s1, c7a8d7c7 $(L+\beta+\sigma); a7d1d7a8a1, a7d1d6a8a7, a8d6d7a8$ (L+β+Tl₂Sn₂Se₅). Трифазні об'єми вторинних виділень поділені між собою двофазним об'ємом співіснування розплаву L і первинних виділень β-кристалів. Нижні сторони об'ємів вторинних виділень утворю- 41 ють поверхню нонваріантного перитектичного перетворення а8d6c7a8, на якій проходить процес $L+\beta \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5+\sigma$ при 687 К. Оскільки перитектичний процес L+ d3 $+\beta \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5$ у подвійній системі Tl_2SnSe_3 -SnSe₂ у даному концентраційному інтервалі відбувається з повним вичерпанням розплаву, а β-кристали залишаються у надлишку, нижче за перитектичну площину трифазна область є сумішшю β-, σ- та Tl₂Sn₂Se₅-кристалів. Площина a10d4c8a10 відповідає процесу твердофазного розкладу сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (Tl₂Sn₂Se₅ $\leftrightarrow \beta + \mu$ при 596 К), тому нижче за неї тверда фаза складається із суміші β-, σ- та μ-кристалів.

Області гомогенності бінарного станум (IV) селеніду та тернарної сполуки TlBiSe₂ обмежені поверхнями A'a2a8a7a', a7a9a-10a8a7, a9a10a11a12a9, a2a8a10a11a5a2, A'a-2a5AA', A'a7a9a12AA' і C'c1c7C', c1c7c8c9c4c1, C'c7c8c9CC', C'c1c4CC' відповідно.



зіпотрійної системи $Tl_2Sn_2Se_5$ — $Tl_2Sn_2Se_3$ — $TlBiSe_2$. TIBiSe₂ C

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2010. Т. 76, № 12

Сполука $Tl_2Sn_2Se_5$ існує в температурному інтервалі 732—596 К і її область обмежена площинами d1d3d1, d1d6d4d3d1, d1d3d4d6d1.

У системі Tl₂Sn₂Se₅—Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂ (рис. 3) відбувається більш складна фізико-хімічна взаємодія. Вона характеризується проходженням нонваріантного перитектичного процесу L+ $\beta \leftrightarrow \sigma$ + +Tl₂Sn₂Se₅ при 687 К (площина *d6U1c7d6*), нонваріантного евтектичного процесу L $\leftrightarrow \sigma$ + μ '+ +Tl₂Sn₂Se₅ при 657 К (площина *d9f2c15d9*), поліморфного перетворення на основі сполуки Tl₂SnSe₃ при 637 К (площина *d10f10c16d10*) і твердофазного розкладу тернарної сполуки Tl₂Sn₂Se₅: при 596 К Tl₂Sn₂Se₅ $\leftrightarrow \beta$ + μ (площина *d4f11c8d4*). Ліквідус системи утворюють чотири поверхні первинних кристалізацій *D'pU1s1D'* (β -фази), *F'e4E2e5F'* (μ 'фази), *pe4E2U1p* (тернарної сполуки Tl₂Sn₂Se₅) і *Ce5E2s1C'* (σ -фази).

Поверхні первинних кристалізацій полілені між собою лініями моноваріантних рівноваг s1-*U*1 (рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta + \sigma$, 720—687 К), U1-E2 (рівноважний процес $L \leftrightarrow \sigma + Tl_2Sn_2Se_5$, 687—657 К), p-U1 (рівноважний процес L+ $\beta \leftrightarrow$ Tl₂Sn₂Se₅, 732—687 К), е4-Е2 (рівноважний процес L \leftrightarrow µ'+Tl₂Sn₂Se₅, 723—657 К), e5–E2 (рівноважний процес L $\leftrightarrow \sigma + \mu$ ', 724—657 К). Лінії моноваріантних рівноваг перетинаються в двох нонваріантних точках: U1 (66 % мол. Tl₂SnSe₃, 21 % мол. SnSe₂, 13 % мол. TlBiSe₂, 687 K), *E*2 (74 % мол. Tl₂SnSe₃, 13 % мол. SnSe₂, 13 % мол. TlBiSe₂, 657 К). Солідус системи утворюється нонваріантною евтектичною площиною (d9f2c15d9), поверхнями закінчення первинних кристалізацій о-фази (C'c13c15c7C'), µ'-фази (F'f1f2f3F'), сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (d1d2d9d6d1), а також поверхнями закінчення сумісних кристалізацій $\mu'+\sigma$ (f3c13c15f2f3), σ +Tl₂Sn₂Se₅ (d6c7c15d9d6) та µ'+Tl₂Sn₂Se₅ (f1f2d9d2f1). Область гомогенності сполуки ТІВіSe2 обмежена поверхнями С'с13с15с7С', С'с13с14с12СС', с13с14с16с15c13, c7c8c16c15c7, c14c16c8c12c14, c8c9c11c8.

У середині трикомпонентної системи відбувається евтектоїдний процес на основі поліморфного перетворення сполуки Tl₂SnSe₃. Область гомогенності сполуки Tl₂SnSe₃ (рис. 4) складається з трьох областей: існування кристалів µ'-фази (F'flf2f3F', F'flf5f4F', F'f3f7f4F', flf2f10f5f1, f4f5f10f7f4), µ-фази (f4f6f10f8f4, f6f10f11f9f6, f9f11f13f12f9, f8f11f13f14f8, f4f9f12Ff4, f4f8f14Ff4) та їх сумісної кристалізації µ'+µ (f4f5f10f7f4, f4f6f10f8f4, f4f5f6f4, f4f7f8f4, f5f6f10f5, f7f8ff0f7). Завдяки утворенню за перитектичною реакцією і твер-



Рис. 4. Фрагмент діаграми стану часткової квазіпотрійної системи $Tl_2Sn_2Se_5$ — Tl_2SnSe_3 — $TlBiSe_2$ в області поліморфного перетворення сполуки Tl_2SnSe_3 .

дофазному розкладу тернарна сполука Tl₂Sn₂Se₅ існує в певному температурному інтервалі (її існування обмежене поверхнями d1d2d9d6d1, d1d2d5d3d1, d2d9d10d3d5d2, d1d6d4d3d1). Нижче евтектичної площини і вище за площину твердофазного розкладу сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (d4f11c8d4) тверда фаза поділена площиною поліморфного перетворення (d10f10c16d10) на дві частини, які складаються з кристалів σ -, μ '-фаз і сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (у температурному інтервалі 657—637 K), а також кристалів σ -, μ -фаз та сполуки Tl₂Sn₂Se₅ (в температурному інтервалі 637—596 K). Нижче площини твердофазного розкладу тверда фаза є сумішшю β-, σ - та μ -кристалів.

Проведені дослідження показали, що система $SnSe_2$ — Tl_2SnSe_3 — $TlBiSe_2$ характеризується наявністю граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів, потрійними евтектичним та перитектичним процесами, поліморфізмом Tl_2SnSe_3 та твердофазним розкладом $Tl_2Sn_2Se_5$. Утворення нових тернарних і тетрарних проміжних фаз у системі не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА), рентгеновского фазового (РФА) анализов, с использованием математического моделирования на ЭВМ, исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $SnSe_2$ — Tl_2SnSe_3 — $TlBiSe_2$. Построена соответствующая пространственная диаграмма состояния. Показано, что система характеризуется сложным физико-химическим взаимодействием. Установлены границы растворимости исходных соединений и координаты нонвариантных процессов.

SUMMARY. The phase equilibria of the $SnSe_2$ — Tl₂SnSe₃—TlBiSe₂ system were studied by differential thermal (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) analysis and computer mathematic modulation. The space diagram of the quasiternary system was plotted. The ternary system is characterized by the complex physico-chemical interaction. The limited solid solutions are formed on base of binary and ternary compounds. The coordinates of nonvariant eutectic and peritectic interaction were established.

- 1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -2008. -77, № 1. -С. 3—21.
- 2. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Цигика В.В. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 80—84.
- 3. Houenou P., Eholie R. // C. R. Acad. Sc. Paris. -1976. -C283, № 16. -P. 731-733.

Ужгородський національний університет

- 4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
- 5. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. // Журн. неорган. химии. -1985. -**30**, № 6. -С. 1502—1506.
- 6. Збигли К.Р., Раевский С.Д. // Неорган. материалы. -1984. -20, №2. -С. 211—214.
- 7. Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Там же. -1988. -**24**, №11. -С. 1791—1795.
- Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизулла Ахмадьяр, Кулиев А.А. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 5. -С. 1285—1289.
- 9. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. // Там же. -2003. -48, № 12. -С. 2091—2096.
- Гицу Д.В., Канцер В.Г, Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники А^{III}В^VС2^{VI} и их твердые растворы. -Кишинев: "Штиинца", 1986. -С. 308.
- Козьма А.А., Переш С.Ю., Барчій І.С. та ін. // Вісн. УжНУ. Сер. хім. -2008. -Вип. 19–20. -С. 89—92.
- 12. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. // Там же. -2009. -Вип. 21. -С. 6—12.
- 13. *Барчій І.Є.* // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

Надійшла 04.06.2010

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.М. Вольфкович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская

МЕТОД ЭТАЛОННОЙ КОНТАКТНОЙ ПОРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА

Для исследования структуры неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами неорганического ионита гидратированного диоксида циркония, использован метод эталонной контактной порометрии. Порограммы разложены на лоренцовы составляющие, отнесение которых к структурным элементам матрицы и ионита рассчитано по гомогенной и гетерогенной глобулярным моделям. Справедливость такого подхода подтверждена данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что зарядовая селективность мембран обусловлена закупоркой матрицы агрегатами наночастиц ионита; размер пор, определяющих это свойство, оценен как 14 нм.

ВВЕДЕНИЕ. В отличие от полимерных неорганические мембраны характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью и устойчивостью к загрязнению органическими веществами [1]. Благодаря этим уникальным качествам неорганические материалы широко применяются в баромембранных процессах разделения [1, 2]. Периодически рассматривается возможность использования неорганических материалов и для электрохимически стимулированного разделения [3, 4], тем не менее отсутствие зарядовой селективности обусловливает низкую производительность и высокую энергоемкость таких процессов. Отсутствие избирательности мембран по отношению к ионам того или иного знака заряда определяется тем, что известные способы синтеза неорганических мембран, в частности, нанесение акти-

© Ю.М. Вольфкович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская, 2010