

активность катализатора, так и его производительность.

4. ВЫВОДЫ

Впервые синтезированы новые метилен-бис-алкилфеноляты цинка и показаны их высокие устойчивость, каталитическая активность и производительность в синтезе циклических карбонатов, исходя из окиси этилена и CO_2 .

Установлено, что без применения со-катализатора синтезированные метилен-бис-алкилфеноляты цинка при 25-120°C и давлении CO_2 0.1-10.0 МПа за 30-180 мин приводят к образованию этилен карбоната с конверсией окиси этилена 40.0-100.0%, производительностью катализатора 34.8-414.5 г ЭК/г Кат и $\text{TOF}=150.1-2071.3$ [моль ОЭ]/[моль Кат·ч], соответственно, и с селективностью по ЭК – 98-100 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aresta M., Dibenedetto A. Dalton Trans., 2007, v.28, p.2975. (2)
2. Clements J.H. Ind.Eng.Chem.Res., 2003, v.42, p.663. (4)
3. Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S. Green Chem., 2003, v.5, p.497. (5)

4. He S., Wang F., Tong W.-L., Yiu S.-M., Chan M.C.W. Chem. Commun., 2016, v.52 p. 1017. (14)
5. Kielland N., Whiteoak C.J., Kleij A.W. Adv.Synth.Catal., 2013, v.355, p.2115. (3)
6. Kisch H., Millini R., Wang I.-J. Chem.Ber., 1986, v.119 p.1090. (10)
7. Ma R., He L.N., Zhou Y.B. Green Chem., 2016, v.18, p.226. (12)
8. North M., Pasquale R., Young C. Green Chem., 2010, v.12, p.1514. (6)
9. Ramin M., Grunwaldt J.-D., Baiker A. J.Catal., 2005, v. 234, p.256. (11)
10. Shen Y.-M., Duan W.-L., Shi M. J.Org.Chem., 2003, v.68, p.1559. (13)
11. Sun J., Fujita S.-I., Zhao F., Arai M. Appl.Catal.A., 2005, v.28, p.221. (9)
12. Асадова Г.К. Получение циклоалкилфенолов на основе о-крезола и продукты их превращения. Дисс. на соискание уч.ст.канд.химич.наук. ИНХП НАН Азербайджана, Баку, 2006, 143 с. (8)
13. Лучейко И.Р., Горбовой П.М., Подров Б.В., Тришук Б.Д. Известия Вузов. Химия и химическая технология, 1991, 34, № 3. с. 98. (7)
14. По данным Carbon Dioxide Information Analysis Center, Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, United States. <http://www.indexmundi.com/facts/world/co2-emissions> (1)

ИЗОТОПНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРАТАЦИИ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Сапожников Ю.А.

д.х.н., вед.н.с., химический факультет

МГУ имени М.В. Ломоносова

Сапожникова Л.Д.

Инженер,

химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.64.225

THE ISOTOPIC SELECTIVITY OF THE HYDRATION OF CALCIUM PEROXIDE

Yu.A. Sapozhnikov

L.D. Sapozhnikova

АННОТАЦИЯ

Экспериментально показано, что при взаимодействии с водой, загрязненной тритием, безводный пероксид кальция проявляет изотопную селективность, формируя гидратную оболочку образующегося труднорастворимого октагидрата кальция из противной воды и оставляя тритиевую воду в жидкой фазе.

ABSTRACT

It has been shown experimentally, that during an interaction with water, contaminated with tritium, anhydrous calcium peroxide exhibits isotopic selectivity, forming a hydrated shell of the produced insoluble calcium octahydrate from protium water and leaving tritium water in the liquid phase.

Ключевые слова: Пероксид кальция, гидратация, изотопная селективность, Фукусима

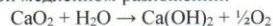
Keyword: Calcium peroxide, hydration, isotopic selectivity, Fukushima

Для разделения изотопов водорода известны многие методы, основанные на различиях свойств их соединений, таких как температура плавления и кипения, потенциал ионизации и др. [2, 3]. Реализация этих в принципе несложных подходов требует, однако, сравнительно непростой аппаратуры, использования дорогих катализаторов

на основе палладия или платины, больших затрат труда, времени и электроэнергии.

В настоящей работе описываются результаты исследования взаимодействия безводного пероксида кальция (ПОК) с водой, загрязненной тритием. Известно [1], что при гидратации ПОК образуется труднорастворимый октагидрат пероксида кальция (ОГ ПОК) $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Пероксид кальция – продукт крупнотоннажного производства химической промышленности. Его использование основано, главным образом, на способности испускать кислород при медленном разложении:



Кислород *in situ nascendi* воздействует на корневые системы растений, что ведет к повышению урожайности почв, может обеззараживать воды и почвы и имеет множество других областей применения.

В экспериментальной работе использовался технический ПОК, синтезированный в Институте

Общей и Неорганической Химии РАН и содержащий довольно высокий процент примесей (до ~40%), таких как карбонат и оксид кальция и др.

Как показали экспериментальные исследования авторов, при добавлении безводного ПОК к воде, содержащей тритий, для формирования гидратной оболочки ПОК использует только молекулы протиевой воды. В результате удельная активность трития в жидкой фазе над осадком ОГ ПОК повышается с увеличением массы добавляемого ПОК (Рисунок 1).

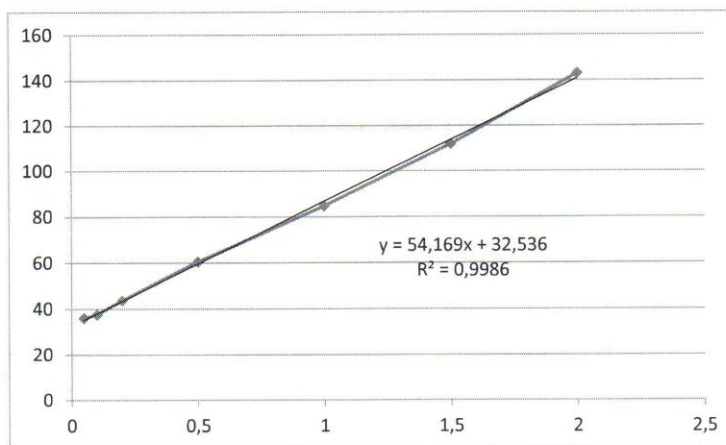


Рисунок 1. Зависимость удельной активности трития в жидкой фазе (Бк/мл) от массы добавленного безводного пероксида кальция (г).

Другими словами процесс гидратации пероксида кальция проявляет изотопную селективность.

Измерение радиоактивности трития выполнялось на жидкостно-сцинтилляционном анализаторе Tri-Carb 2810-TR (PerkinElmer) с использованием жидкого сцинтиллятора Ultima Gold той же фирмы.

По-видимому, наблюдаемый эффект может использоваться для отделения трития от больших объемов морской или солоноватой воды при ликвидации последствий аварии на АЭС Дай-Ичи в префектуре Фукусима (Япония) [4].

Очевидно, разработка экономически эффективного сорбента для извлечения трития из весьма больших объемов загрязненной им воды (сотни бочек из нержавеющей стали объемом около 100 м³) вряд ли даст положительный результат, т.к. молекулы протиевой воды более подвижны, чем тритиевой, и протий образует более прочные связи, чем тритий. Стерический фактор в таком процессе также уменьшает вероятность сорбции трития по сравнению с протием на сорбенте любой природы.

Практическая реализация отделения тритиевой воды от больших масс загрязненных тритием природных вод с использованием ПОК может быть выполнена, например, путем вскрытия бочек, в которых до сих пор хранится морская или солоноватая вода, и добавления в них безводного ПОК при интенсивном перемешивании. Октагидрат пероксида кальция пойдет на дно, а над осадком останется вода, обогащенная тритием. Эта вода должна откачиваться для последующего хранения в емкостях существенно меньшего объема.

Производительность системы в целом зависит от того, насколько четко удастся разделить объемы твердой и жидкой фаз.

Отметим, что изотопная селективность процесса гидратации ПОК может быть отнесена к фундаментальным явлениям, позволяющим ожидать новых интересных результатов.

Авторы благодарят Т.А. Трипольскую (Институт Общей и Неорганической Химии), Б.В. Егорову (каф. радиохимии Химфака МГУ имени М.В. Ломоносова), и всех других, кто помогал им в выполнении этой работы, а также доктора

Хиромото Оно и его коллег (Chemical Force Co., Ltd., Япония) за интерес к этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Лемешева Д.Г. и др. Пероксидные соединения кальция. Синтез. Свойства. Применение // 2013, М.: Издательский дом «Спектр», с. 216
2. Мосин О.В. Очистка воды от тяжелых изотопов дейтерия, трития и кислорода. СОК

(Сантехника, отопление, кондиционирование) // 2012

3. Пятницкий Н.В., Поляков В.А. Электролитическое обогащение водных проб с низкими концентрациями трития. Водные ресурсы. 1983 // т. 10, №5, сс. 137-141.

4. Povinec P.P., Hirose K., Aoyama M. Fukushima Accident: Radioactivity Impact on the Environment. 2013 // Elsevier, p. 382.

УДК: 541.123:682.23.86

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ NDSbSe₃-Se

Ганбарова Гунель Тандыг

диссертант, кафедра общей и неорганической химии,
Бакинский Государственный Университет,
Баку, Азербайджан

STUDY OF NdSbSe₃ – Se SYSTEM

G.T. Ganbarova

Department of General and Inorganic Chemistry,
Baku State University
DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.64.243

АННОТАЦИЯ

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости и электрофизических свойств, изучен характер физико-химического взаимодействия в системе NdSbSe₃-Se. По результатам физико-химических методов анализа была построена диаграмма состояния системы NdSbSe₃-Se и установлено, что она является неквазибинарным сечением тройной системы Nd-Sb-Se. По результатам рентгенофазового анализа было определено, что дифракционные линии сплавов состоят из смеси дифракционных линий относящихся соединений NdSbSe₃, Nd₃Se₇, NdSe_{1,9}, Nd₄Se₇ и Se.

ABSTRACT

Methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRF) and microstructural (MSA) analyzes, measurement of microhardness and electrophysical properties, studied the nature of the physicochemical interaction in the NdSbSe₃ – Se system. According to the results of physicochemical analysis methods, a state diagram of the NdSbSe₃-Se system was constructed and it was established that it is a quasi-binary section of the Nd – Sb – Se ternary system and belongs to the simple eutectic type. According to the results of X-ray phase analysis, it was determined that the reflector lines obtained from diffraction patterns consist of a mixture of reflector lines NdSbSe₃, Nd₃Se₇, NdSe_{1.9}, Nd₄Se₇ and Se.

Ключевые слова: система, сечение, фаза, анализ, поверхность, кристаллизация

Keywords: system, section, phase, analysis, surface, crystallization

Введение

Современный научно-технический прогресс, включая освоение космического пространства, неразрывно связан с развитием полупроводниковой техники [1-3]. Бурное развитие последней явилось основным стимулом поиска сложных полупроводниковых материалов. Однако, растущая потребность полупроводниковой техники к материалам пока полностью не удовлетворяется в связи с отсутствием материалов, обладающих разным сочетанием оптических, магнитных и электрофизических свойств. Эти требования к материалам перед химиками-технологами открывают простор новых задач - синтез новых веществ с заданными функциональными свойствами [4,5].

Халькогениды сурьмы состава Sb₂X₃(X –Se, Te) и твердые растворы на их основе используются

в качестве термоэлектрического материала при изготовлении n-ветвей термоэлектрических приборов. Халькогениды неодима, а также многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических и фотоэлектрических материалов [6,7]. Поэтому исследование фазообразования в тройной системе Nd-Sb-Se имеет научное и практическое значение.

Цель исследования

Исследование характер физико-химического взаимодействия в системе NdSbSe₃-Se. Изучение электрофизических свойств полученных твердых растворов в широком интервале температур.

Материал и методы исследования

Сплавы системы синтезировали из элементов высокой чистоты (сурьма марки Sb-000, селен марки В4 и неодим с содержанием основного компонента - 99,98%)