

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, мл. научн. сотр., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
В.Г. НЕФЕДОВ, д-р техн. наук, проф., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
О.Г. СЕРЕДЮК, студ., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
Н.Я. КУЗЬМЕНКО, д-р техн. наук, проф., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
В.В. БУГРЫМ, асс. ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИБУТИЛАЛКОГОЛЯТА ТИТАНА

Описана технология получения оксиалкильных соединений на примере оксибутилалкоголята титана. Исследовано влияние состава электролита, температуры и плотности тока на выход по току оксибутилалкоголята титана. Произведен выбор оптимальных условий электролиза, состава электролита. Определен выход по току при различных условиях электролиза.

Ключевые слова: оксибутилалкоголят титана, титан, электропроводность электролита.

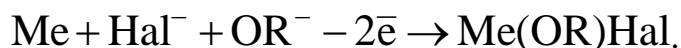
Химически чистые порошки оксидов металлов нашли широкое применение в производстве катализаторов и адсорбентов с высокоразвитой поверхностью (до 200 – 500 м²/г), керамики, моно- или поликристаллических диэлектрических и защитных пленок для электроники и оптоэлектроники, жаропрочных стекол и ионообменных материалов [1, 2]. Одним из самых перспективных методов получения порошков с размером зерна от 60 до 600 нм и минимальными энергозатратами является термолиз, окисление или гидролиз алкоголятов металлов Me(OR)_n [3, 4]. При n > 3 алкоголяты отличаются летучестью и растворимостью в органических растворителях, что позволяет отделять их от других металлов и получать только летучие продукты, не содержащие посторонних веществ [5, 6].

Алкоголяты металлов можно получать двумя методами. В первом из них синтез базируется на обменных реакциях MeX_n (X = Hal, R, H, NR₂ и др.) с алкоксилирующими агентами. Метод многостадийный, сопровождающийся большим количеством побочных процессов, что снижает выход и чистоту конечных продуктов [7, 8].

Второй метод заключается в прямом электрохимическом растворении металла в абсолютном спирте при использовании LiCl, NaBr или LiClO₄ в качестве фонового электролита [9]. Механизмы реакций до конца не изучены.

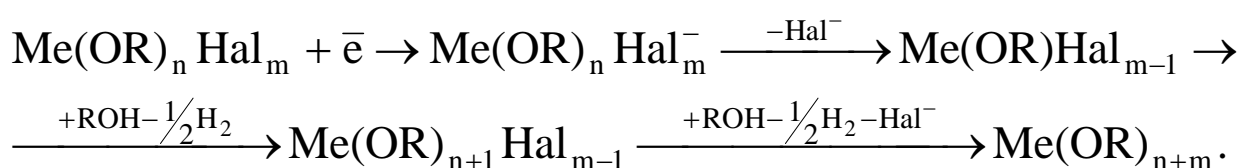
По одним представлениям, катион металла, образовавшийся при анод-

ном растворении, взаимодействует с продуктом диссоциации спирта RO^- , а протон восстанавливается на катоде. Отмечается, что этой схеме противоречит низкая диссоциация спирта. По другой схеме предполагается, что основной реакцией на аноде является:



Для титана, проявляющего валентность 2, 3 и 4 реакция идет в несколько стадий с образованием конечного продукта $Me(OR)_nHal_m$.

На катоде также протекает многоступенчатая реакция по схеме:



В качестве побочных процессов может быть осаждение растворившегося металла на катоде и выделение водорода. Отмечается, что анод может пассивироваться, что приводит к росту его потенциала и дегидратации спиртов.

Схема ячейки для получения оксибутилалкоголя титана приведена на

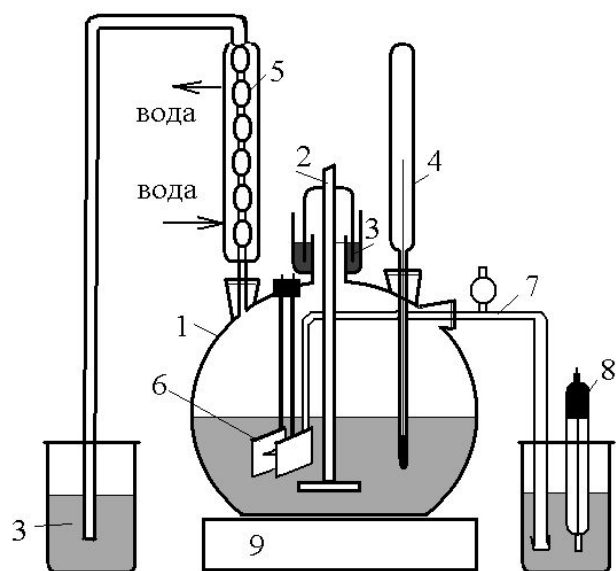


Рис. 1 – Схема электролизера для синтеза алкоголей титана. 1 – корпус ячейки; 2 – мешалка, 3 – гидрозатворы; 4 – термометр; 5 – холодильник; 6 – рабочие электроды; 7 – капилляр Лuggина; 8 – электрод сравнения; 9 – электропечь.

рис.1. Поскольку оксибутилалкоголят титана гигроскопичен, ячейка сделана герметичной, с мешалкой введенной в электролизер через гидрозатвор, заполненный глицерином. Для уменьшения потери бутилового спирта при нагреве электролита, электролизер снабжен обратным холодильником, также с гидрозатвором. Для нагрева электролита использовалась печь. Контроль температуры осуществлялся ртутным термометром. Электроды титановые, размером 22×23 мм, установлены на расстоянии 4 мм. Для измерения потенциала электродов в ячейке вводился поворотный электролитический ключ с капилляром Лuggина.

Для приготовления электролитов использовался бутиловый спирт квалификации «ЧДА». Как показали эксперименты, в нем, не смотря на квалификацию, содержалось большое количество воды, поэтому в дальнейшем спирт подвергался дополнительной перегонке. В работе использовались два электролита состава, приведенные в табл. 1. Реагенты растворялись в электролите при комнатной температуре в течение 72 часов.

Таблица 1 – Составы электролитов для получения оксибутилалкоголята титана

Электролит № 1	Электролит № 2
Бутиловый спирт – 500 мл, Перекристаллизованный хлорид лития – 15 г,	Перекристаллизованный хлорид лития – 1 г, Высушенный хлорид аммония – 10 г, Ацетонитрил – 50 мл, Бутиловый спирт – до 500 мл

Измерение электропроводности электролитов осуществлялось при помощи реостатной мостовой схемы в термостатированной ячейке для слабых электролитов.

Для питания электролиза использовалась реостатная напряженостатированная схема, измерение потенциала электродов осуществлялось цифровым вольтметром В7-16А. Выход по току определялся с использованием медного кулонометра. Для подтверждения наличия оксибутилалкоголята титана в электролите использовался метод инфракрасной спектроскопии [10].

Наблюдения за процессом электролиза показали, что на катоде мог накапливаться белый осадок, что приводило к частичному экранированию поверхности, росту потенциала анода и снижению тока. Этим осадком является гидроксид титана, образующийся в результате гидролиза оксибутилалкоголята титана. Это указывает, что даже после перегонки бутилового спирта и перекристаллизации реактивов полностью избавиться от примесей воды нам не удалось. После примерно 8 часов электролиза накопление гидроксида титана прекращалось, что, по-видимому, обусловлено полным (или почти полным) связыванием воды в гидроксиде титана. После выхода электролиза на стационарный режим, были оценены основные параметры электролиза.

Поляризационные кривые анодного и катодного процессов на титановых электродах в электролитах № 1 и № 2 приведены на рис. 2а и рис. 2б. Из рисунка следует, что в электролите № 1 скорость как анодного, так и катодного процесса значительно выше, чем в электролите № 2. При этом можно отметить, что форма кривых близка к прямой линии, что указывает на высокое

омическое сопротивление системы. Сравнивая состав электролитов можно предположить, что меньшая активность титанового анода в электролите № 2 обусловлена меньшей концентрацией хлоридов (11 вместо 15 г в 500 мл).

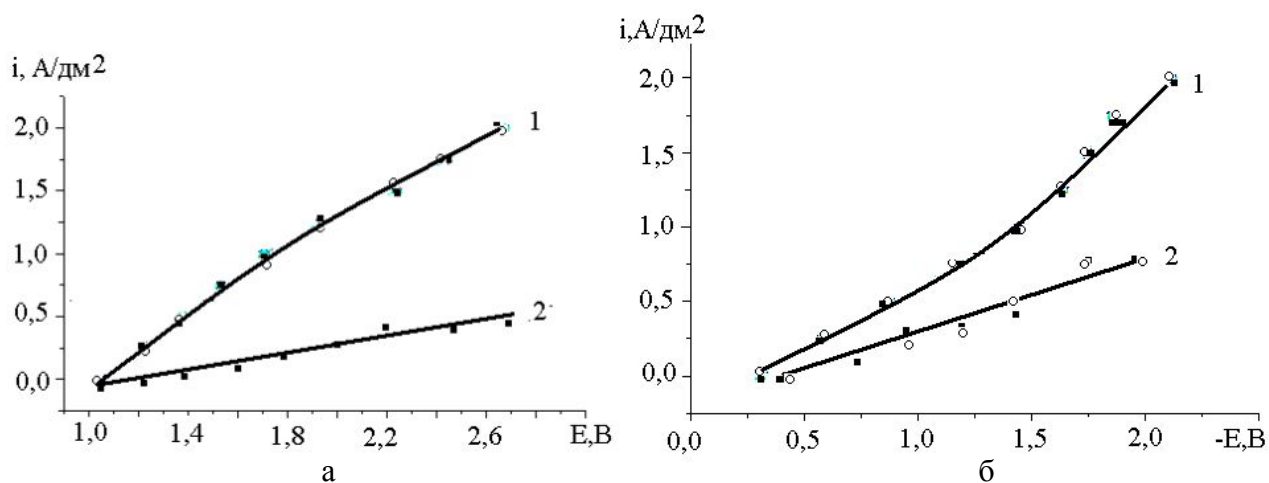


Рис. 2 – Поляризационные кривые: а – анодного и б – катодного процессов на титановых электродах. Температура 85 °С. 1 – электролит № 1; 2 – электролит № 2.

Зависимость электропроводности электролитов 1 и 2 от температуры приведена на рис. 3. Можно отметить относительно небольшую электропроводность электролита, которая в значительной мере определяет ход вольт-амперных кривых, и практически прямолинейную ее зависимость от температуры. Так как электропроводность второго раствора значительно ниже чем у первого, то все дальнейшие исследования проводили на растворе № 1.

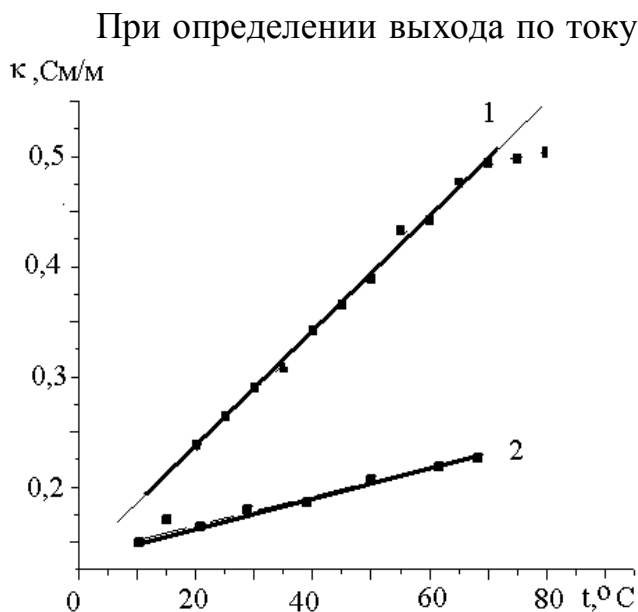


Рис. 3 – Зависимость удельной электропроводности электролитов от температуры. Электролиты: 1 – № 1, 2 – № 2.

При определении выхода по току процесса растворения титана оценивались зависимости этого параметра от времени, температуры и плотности тока. При определении величины выхода по току, через каждые 3 – 4 часа анод извлекался из электролизера и взвешивался.

По потере массы анода и количеству прошедшего электричества, определенного с помощью медного кулонометра, определялся выход по току, приведенный в таблице 2.

Можно отметить, что величина выхода по току для обоих электроли-

тов примерно постоянна во времени, но у электролита № 1 она почти в два раза больше. Зависимости выхода по току от температуры и плотности тока показаны на рис. 4. Инфракрасные спектры подтверждают наличие оксибутилалкоголята в электролите после электролиза (рис. 5).

Таблица 2 – Изменение выхода по току растворения титана в электролитах № 1 и № 2

Показатель	Выход по току, %					
	4	7	10	13	16	20
Время, час	4	7	10	13	16	20
Электролит № 1	41	42	42,7	43	42	40
Электролит № 2	23	27	28	27	23	

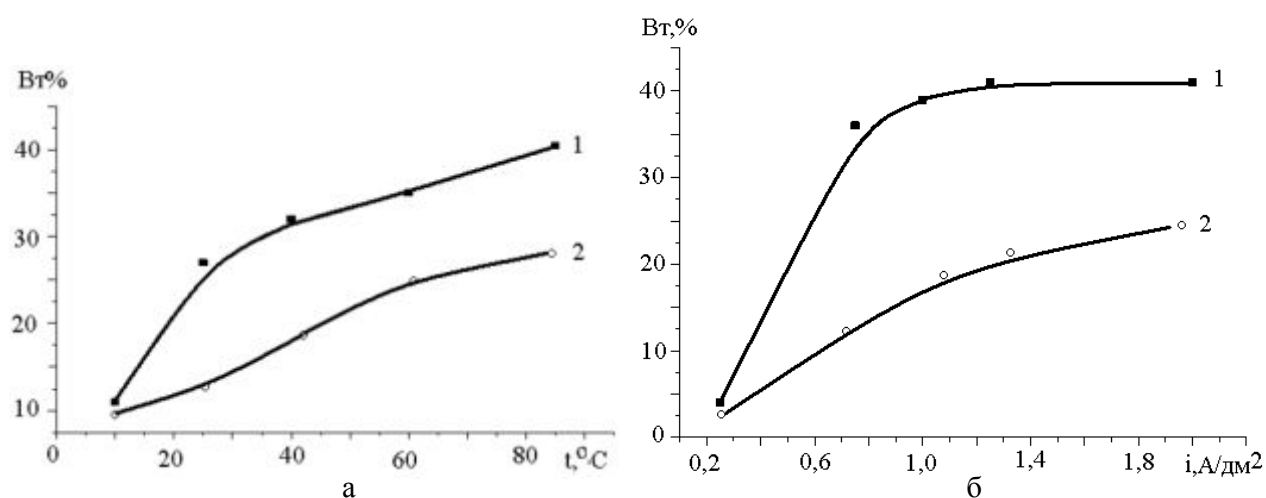


Рис. 4 – Зависимость выхода по току растворения анода при температуре 85 °С: а – температуры, б – плотности тока.

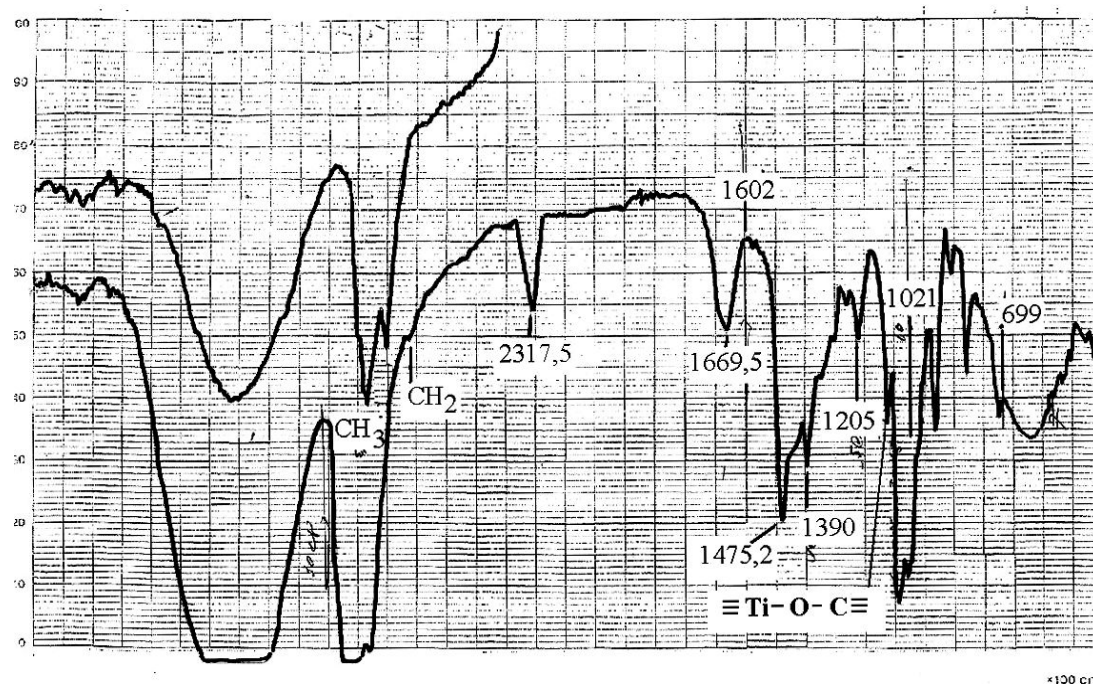


Рис. 5 – Инфракрасный спектр электролита № 1

На спектре четко просматривается пик, соответствующий оксибутилалкоголяту титана [10].

Выводы

Оценена возможность получения оксибутилалкоголята титана электрохимическим растворением титановых электродов.

Исследовано влияние состава электролита, температуры и плотности тока на выход по току оксибутилалкоголята титана, который может достигать 40 – 45 % .

Определены факторы, влияющие на протекание побочных процессов и подобраны оптимальные условия электросинтеза.

Список литературы: 1. Яновская М.И. Прозрачная керамика (Pb, La)(Zr, Ti)O₃, полученная с помощью алкоксотехнологии / М.И. Яновская, Е.П. Туревская, Н.Я. Турова // Известия АН СССР. – 1987. – Т. 23. – № 4. – С. 658 – 661. 2. Туревская Е.П. Применение алкоксотехнологии для получения порошков и пленок YBa₂Cu₃O₇ / Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1989. – Т. 2, – № 9. – С. 30 – 37. 3. Несмеянова А.Н. Методы элементоорганической химии / А.Н. Несмеянова. – М.: Наука, 1963. – 978 с. 4. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1979. – 636 с. 5. Практические работы по органической химии. Оксидные материалы на основе алкоксидов металлов / Под ред. Ю.К. Юрьев, Н.Я. Турова, М.И. Яновская. – М.: Издат. Моск. Ун-та, 1983. – 706 с. 6. Бредли Д.С. Алкоксиды металлов / Д.С. Бредли. – М.: Мир. – 1978. – 219 с. 7. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс. – М.: Мир. – 1978. – 843 с. 8. Бредли Д. Синтез неорганических соединений / Д. Бредли. – М.: Мир, – 1967. – 226 с. 9. Шрейдер В.А. Прямой электрохимический синтез алкоксидов металлов / [В.А. Шрейдер, Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова] // Известия АН СССР – 1981. – № 8. – (Серия: Химическая). – С. 1687 – 1692. 10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

References. 1. Yanovskaya M.I. Transparent ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ obtained by using alkoxotehnologi / M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, N.Ya. Turova // USSR Chemical Bulletin. – 1987. – Vol. 23. – P. 658 – 661. 2. Turevskaya E.P. Application alkoxotehnologii for powders and films of YBa₂Cu₃O₇ / E.P. Turevskaya, N.I. Kozlova N.Ya. Turova // Superconductivity: physics, chemistry, engineering. – 1989. – Vol. 2. – P. 30 – 37. 3. Nesmiyanov A. N. Methods of elementorganic chemistry. – Moscow: Nayka, 1963. – 978 p. 4. Cotton F. Basic Inorganic Chemistry / F. Cotton, G. Wilkinson. – Moscow: Mir, 1979. – 636 p. 5. Practical working in organic chemistry. Oxide materials based on metal alkoxides / by ed. Y.K. Yur'ev, N.Ya. Turova, M.I. Yanovskaya. – Moscow: Mosk. Univers., 1983. – 706 p. 6. Bredly D. Alkooxides of metals / D. Bredly. – Moscow: Mir, 1978. – 219 p. 7. Roberts D. Basic organic Chemistry / D. Roberts. – Moscow: Mir, 1978. – 843 p. 8. Bredly D. Synthesis of inorganic compounds / D. Bredly. – Moscow: Mir, 1967. – 226 p. 9. Sreider V.A. Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides / V.A. Sreider, E.P. Turevskaya, N.I. Kozlova // USSR Chemical Bulletin. – 1981. – № 8. – P. 1687 – 1682. 10. Nakamoto K. IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – Moscow: Mir, 1991. – 536 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.05.14

Електролітичне одержання оксибутилалкоголяту титану / Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, О.Г. СЕРЕДЮК, Н.Я. КУЗЬМЕНКО, В.В. БУГРИМ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія).– С. 60 – 66. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Описано технологію одержання оксиалкільних сполук на прикладі оксибутилалкоголяту титану. Досліджено вплив складу електроліту, температури і густини струму на вихід за струмом оксибутилалкоголяту титану. Вибрано оптимальні умови електролізу та склад електроліту. Визначено вихід за струмом при різних умовах електролізу.

Ключові слова: оксибутилалкоголят титану, титан, електропровідність електроліту.

Electrowinning oksibutilalkogolyata titanium / D.G. KOROLYNCHUK, V.G. NEFEDOV, O.G. CEREDUK, N.Y. KUZMENKO, V.V. BUGRIM // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 60 – 66. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

The technology of producing hydroxyalkyl compounds example oksibutilalkogolyata titanium. The influence of electrolyte composition, temperature and current density on the current efficiency oksibutilalkogolyata titanium. Made the choice of optimal conditions of electrolysis, the electrolyte composition. Defined current output under various conditions of electrolysis.

Keywords: oksibutilalkogolyat titanium, titanium, electrical conductivity of the electrolyte.

Л.В. КРИЧКОВСЬКА, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.С. МАРЧЕНКО, асп., НТУ «ХПІ»,
А.П. БЕЛІНСЬКА, канд. техн. наук., ст. викл., НТУ «ХПІ»,
В.В. АНАН'ЄВА, ас., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИОПІКОВОЇ ДІЇ ЕМУЛЬСІЙНОГО КОСМЕТИЧНОГО ЗАСОБУ

У роботі проведено дослідження протиопікової дії емульсійного косметичного крему, до складу якого входять природні антиоксиданти сезамом, сезамін та β -каротин. За допомогою оцінки стану шкірного покриву добровольців після опромінення ультрафіолетовим опроміненням доведено синергічну дію даних антиоксидантів у складі косметичного засобу.

Ключові слова: ультрафіолет, фільтри, антиоксиданти, сезамом, сезамін, β -каротин, косметичний крем, еритема шкіри.