



В. В. МАЛАХОВ

СТЕХИОГРАФИЯ

ИЛИ ОСНОВНЫЕ НАЧАЛА ИСКУССТВА ОБНАРУЖЕНИЯ,
ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ ЭТАЛОНОВ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г. К. БОРЕСКОВА

В. В. МАЛАХОВ

СТЕХИОГРАФИЯ

**или основные начала искусства обнаружения,
идентификации и количественного определения
химических соединений без использования их эталонов**

Ответственный редактор академик РАН В. Н. Пармон



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2018

УДК 543+544+546+620.22

ББК 24.4+24.5+24.1+30.3

M18

DOI 10.15372/STOICHIOMETRY2018MVV

Малахов В. В.

Стехиография, или основные начала искусства обнаружения, идентификации и количественного определения химических соединений без использования их эталонов / В. В. Малахов; отв. редактор В. Н. Пармон; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа. — Новосибирск : СО РАН : Издательство СО РАН, 2018. — 284 с.

Монография посвящена рассмотрению новых для химии представлений о стехиографии и стехиографических методах исследования состава, структуры и свойств разнообразных веществ и материалов. Изложены принципы стехиографии и «безэталонных» стехиографических методов, теоретические и практические аспекты этих методов, описаны приборы для стехиографических исследований. Основное внимание уделено стехиографическому методу дифференцирующего — разделяющего — растворения (ДР), применяемому для исследования и анализа твердых неорганических многоэлементных многофазовых веществ и материалов. Рассмотрены теоретические аспекты динамических процессов растворения и разделения смесей твердых фаз, результаты математического моделирования процессов ДР и правила стехиографических расчетов. Впервые представлены принципы всерного разделения смесей веществ в динамических процессах массопереноса и композиционный способ решения задач химического анализа твердых неорганических веществ методом ДР. Рассмотрен препаративный вариант метода ДР и применение этого метода в физико-химических исследованиях. Приведены примеры анализа методом ДР минералов и горных пород, продуктов переработки минерального сырья, атмосферных аэрозолей, функциональных материалов со специфическими химическими и физическими свойствами, а также археологических находок.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов в области аналитической, неорганической, физической химии и материаловедения.

Утверждена к печати Ученым советом
Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Рецензенты:

докт. хим. наук *С. В. Корнев*, ИНХ СО РАН, НГУ

докт. хим. наук *Е. А. Паужитис*, ИК СО РАН, НГУ

докт. физ.-мат. наук *С. В. Цыбуля*, ИК СО РАН, НГУ

ISBN 978-5-6040987-0-7 (СО РАН)

ISBN 978-5-7692-1606-0 (Издательство СО РАН)

© Сибирское отделение

Российской академии наук, 2018

© Малахов В. В., 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. СТЕХИОГРАФИЯ И СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	19
1.1. Стехиография.....	–
1.2. Ионная хромато-стехиография.....	21
1.3. Стехиографический метод дифференцирующего растворения.....	23
1.3.1. Динамический режим химических реакций	–
1.3.2. Стехиометрия растворения и стехиограммы	24
1.3.3. Стадии процесса стехиографического анализа	26
1.3.4. Стехиограф	27
Литература к главе 1	29
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ	30
2.1. Прогнозирование скорости растворения твердых веществ	31
2.2. Физико-химические основы селективного растворения смесей твердых фаз.....	34
2.2.1. Термодинамика процессов растворения	–
2.2.2. Кинетика процессов растворения.....	35
2.3. Исследование кинетики процессов растворения дисперсных веществ.....	37
2.3.1. Непрерывная регистрация кинетики растворения твердых фаз	–
2.3.2. Гидрогели Fe(III).....	38
2.3.3. Прокаленные образцы оксидов элементов	41
2.4. Химические методы фазового анализа	43
2.4.1. Метод избирательного растворения.....	44
Литература к главе 2	48
Глава 3. ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ	50
3.1. Общие вопросы теории процессов разделения твердых фаз в динамическом режиме ДР	–
3.1.1. Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение	56
3.1.2. Динамический режим растворения смесей фаз	57
3.1.3. Термодинамические факторы и селективность процессов ДР.....	58
3.1.4. Кинетические факторы и эффективность процессов ДР	60
3.2. Математическое моделирование процессов ДР	63
3.2.1. Математические модели процессов растворения твердых фаз и их смесей	64
3.2.2. Модели твердых фаз и их смесей	66
3.2.3. Моделирование динамических процессов ДР.....	67

3.2.4. Стехиографические расчеты	68
3.2.5. Исходные данные для стехиографических расчетов	69
3.2.6. Компьютерные программы для моделирования процессов ДР	70
3.3. Селективное и всеорное разделение фаз в процессах ДР	–
3.4. Способы стехиографических расчетов	75
3.4.1. Вычитание двухэлементного фрагмента многоэлементной фазы из суммарных кинетических кривых растворения элементов	78
3.4.2. Разделение двухэлементных фрагментов фаз $AB_{c1} + AB_{c2}$	–
3.4.3. Выделение фаз-примесей, капсулированных в объеме матрицы	80
3.5. Моделирование процессов ДР смесей фаз, содержащих «малые фазы»	85
3.6. Моделирование форм пространственной неоднородности химического состава твердых веществ	86
3.7. Модели пространственно неоднородных фаз переменного состава	87
3.8. Уточнение результатов стехиографических расчетов	90
3.9. Влияние дисперсности твердых фаз на процессы ДР	–
3.9.1. Однофазные системы	–
3.9.2. Двухфазные системы	92
3.10. Композиционный способ решения задач химического анализа твердых неорганических веществ и материалов методом ДР	94
3.11. Экспериментальное подтверждение результатов моделирования процессов ДР	99
3.11.1. Фрагментарные формулы	100
3.11.2. Фазы и смеси фаз постоянного состава и пространственно однородные фазы переменного состава	101
3.11.3. Оксидный Fe–Co, нанесенный на Al_2O_3 , предшественник катализатора синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)	101
3.11.4. Смесы, содержащие пространственно неоднородные фазы переменного состава	106
3.11.5. Термохромный материал $Fe_{1-x}Me_x(NH_2trz)_3(NO_3)_2$	108
3.11.6. Аэросил SiO_2 и пигмент $NaCeS_2$	109
3.11.7. Кристаллы	–
3.11.8. Смесы фаз, содержащие «малые фазы»	–
Литература к главе 3	112

Глава 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА ДР:

ПРИБОРЫ, МЕТОДИКИ, РАСЧЕТЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, МЕТРОЛОГИЯ	114
4.1. Стационарный режим динамического процесса ДР	–
4.1.1. Стехиограф для стационарного режима ДР	115
4.1.2. Стехиографические расчеты	116
4.1.3. Исходная информация для расчетов результатов стационарного режима ДР	–
4.1.4. Графический способ	117
4.2. Проточный режим динамического процесса ДР	118

4.2.1. Стехиограф для проточного режима ДР	120
4.2.2. Методики стехиографического анализа	124
4.2.3. Подготовка проб и навесок	124
4.2.4. Формирование условий динамического режима ДР	125
4.2.5. Состав и температура растворителей	126
4.2.6. Стехиографическое титрование	127
4.3. Этапы ДР-анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов	129
4.3.1. Матрица, данных для стехиографических расчетов	–
4.3.2. Стехиографические расчеты	130
4.3.3. ДР-анализ восьмикомпонентного катализатора	131
4.3.4. Уточнение результатов стехиографических расчетов	137
4.3.5. Определение фаз, содержащихся в открытых и закрытых порах и кавернах агрегатов фаз гетерофазных систем	139
4.4. Метрология ДР	141
4.4.1. Метрология ДР на различных этапах химического анализа	142
4.4.2. Проблемы приготовления стандартных образцов фазового состава	–
4.5. Общая аналитическая характеристика метода ДР	143
4.5.1. Аналитические возможности метода ДР	–
4.5.2. Ограничения метода ДР и факторы, искажающие результаты ДР	–
4.5.3. Методики анализа методом ДР	144
4.6. Графическое представление результатов ДР	–
4.6.1. Графики с результатами ДР	145
4.6.2. Алгоритмы программ для ЭВМ стехиографа, формирования кинетических зависимостей ДР для стехиографических расчетов, для представления и коррекции результатов расчетов	–
Литература к главе 4	146
Глава 5. СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДР: ПРЕПАРАТИВНЫЙ ВАРИАНТ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ, СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ	148
5.1. Препаративный вариант ДР	–
5.1.1. Специфика препаративного варианта ДР	–
5.1.2. Примеры препаративного разделения смесей фаз	149
5.2. Физико-химические исследования	153
5.2.1. Пространственная неоднородность химического состава [7–9]	–
5.2.2. Образцы ферритсодержащих боратных стекол [8]	154
5.2.3. Кристаллы сверхпроводников $Bi_xSr_yCa_zCu_nO_x$ (Bi-2212)	–
5.2.4. Катализатор $CuO/FeOON$ [12]	155
5.2.5. Алюмосиликатная стеклоткань $Na-Al-Si-O$ [12]	157
5.2.6. Изучение твердофазной кинетики	159
5.2.7. Кинетика процесса мягкого механохимического синтеза титаната кальция	160

5.2.8. Кинетика процессов в системе $Mo-Te-V-Nb-O$	160
5.2.9. Процессы инконгруэнтного растворения	162
5.2.10. Процессы восстановления $CuAl_2O_4$ водородом [16]	—
5.2.11. Инконгруэнтное растворение твердых образцов системы $CuCr(V)S_2$ [17]	163
5.3. Определение состава поверхности твердых фаз	164
5.4. Определение состава тонких пленок и наноструктурированных систем	172
5.4.1. Пленки ВТСП различного состава	—
5.4.2. Сверхпроводящие пленки $Y-Ba-Cu-O$, допированные Nb	174
5.4.3. Многослойная пленка $Al-Au-Sn-Co-Mn$	—
5.4.4. Многослойные пленки состава $Si/SiO_2/Ni(Cr)-Cu-Cu_2S$	175
5.4.5. Многослойные пленки $Cr-Cu-S$ и $Cu-S$	—
5.4.6. Тонкие пленки $Bi-Ti-O$ на подложке $Ru/SiO_2/Si$. Слой $Bi-Ti-O \sim 100 \text{ \AA}$	177
5.4.7. Пленки люминофоров $Mn_{1-x}Zn_xS$	178
5.4.8. Пленки люминофоров $ZnS-EuS$	—
5.4.9. Наноструктурированные системы	181
5.4.10. Наночастицы феррита марганца в матрице боратных стекол	—
5.4.11. Нанодисперсные композитные сорбенты	183
5.4.12. Процессы формирования первичных наноразмерных частиц	184
Литература к главе 5	186
Глава 6. СТЕХИОГРАФИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ	188
6.1. Минералы, горные породы	189
6.1.1. Мономинеральные фракции	190
6.1.2. Стандартные образцы горных пород	192
6.1.3. Стандартный образец глины <i>Glau Shale TB</i>	—
6.1.4. Образец СГД-2	193
6.1.5. Государственные стандартные образцы сланцев черных СЛс-1 и СЧС-1	—
6.1.6. Минералы	196
6.2. Атмосферные аэрозоли	197
6.2.1. Атмосферные аэрозоли районов Кузбасса, Урала	198
6.2.2. Атмосферные аэрозоли района г. Новосибирск	199
6.3. Продукты переработки минерального сырья	—
6.3.1. Шлак СОП 190	205
6.3.2. Пыль свинцового производства	206
6.4. Функциональные материалы со специфическими химическими свойствами	207
6.4.1. Гетерогенные катализаторы	—
6.4.2. Общие сведения	—
6.4.3. Катализаторы системы $NiO-MgO$	210
6.4.4. Катализаторы системы $Ag-NiO$	—

6.4.5. Продукты восстановления водородом алюмината меди	210
6.4.6. Анализ фосфата железа	211
6.4.7. Анализ гиббсита и продуктов его терморазложения	212
6.4.8. Высококремнеземистые цеолитные катализаторы	–
6.4.9. Цеолит, модифицированный добавкой меди	–
6.4.10. Продукты соосаждения гидроксидов магния (II) и железа (III)	213
6.4.11. Продукты соосаждения гидроксидов кобальта (II) и алюминия (III)	–
6.4.12. Фосфор-молибденовые и ванадий-молибденовые катализаторы, в том числе модифицированные теллуром и ниобием	214
6.4.13. Оксидные ванадий-титановые катализаторы	–
6.4.14. Медно-хромовые и магний-хромовые катализаторы, нанесенные на α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 и алюминат кальция	215
6.4.15. Катализаторы на основе соединений калия и вольфрама, нанесенные на α - и γ - Al_2O_3	–
6.4.16. Co—Mo—Al—O-катализаторы, нанесенные на γ - Al_2O_3	216
6.4.17. Олово-платиновые катализаторы, нанесенные на γ - Al_2O_3	217
6.4.18. Катализаторы на основе гетерополисоединений	–
6.4.19. Катализаторы перовскитового ряда в системе $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-0,5x}$	218
6.4.20. Катализаторы Co—Pt—Si/ Al_2O_3 , восстановленные водородом	219
6.4.21. Катализаторы с нанокристаллическим оксидом кобальта, нанесенным на γ - Al_2O_3	220
6.4.22. Образцы катализатора Co—Si—Pt—O/ Al_2O_3	–
6.4.23. Никелевые катализаторы, приготовленные по золь— гель-технологии	–
6.4.24. Катализаторы на основе алюмо- и цирконий-силикатных стекловолоконистых материалов	223
6.5. Носители и сорбенты	225
6.5.1. Нанодисперсные композитные сорбенты	–
6.5.2. Перспективный силикатный керамический носитель	226
6.6. Функциональные материалы со специфическими физическими свойствами	–
6.6.1. Общие сведения	–
6.6.2. Высокотемпературные сверхпроводники	227
6.6.3. Диэлектрики	229
6.6.4. Магнитные материалы	–
6.6.5. Сверхпроводящие, оптические и магнитные материалы	230
6.6.6. Материалы для нелинейной оптики	231
6.6.7. Пигменты	235
6.6.8. Термохромные материалы	–
6.6.9. Люминофоры	–
6.6.10. Композиты	236
6.7. Продукты механохимии	237
6.7.1. Унифицированные условия анализа продуктов мехактивации методом ДР	238

6.7.2. Катализаторы перовскитового ряда	238
6.7.3. Система Si—Fe	240
6.7.4. «Мягкий» механохимический синтез титаната кальция.....	241
6.7.5. Активация смеси порошков титана, бора и меди.....	—
6.7.6. Механохимическое сплавление порошков металлических Cr и Al	242
6.8. Археологические находки	243
6.8.1. Минералы в составе археологических находок	244
6.8.2. Состав порошкообразных «пигментов»	—
6.8.3. Вивинит и тирофиллит	246
6.8.4. Неорганические вещества в археологическом текстиле	248
6.8.5. Анализ стандартных образцов из Эрмитажа	—
6.8.6. Анализ образцов археологических тканей	—
6.8.7. Специфические загрязнители тканей	250
6.8.8. Тривиальные загрязнители тканей	251
Литература главе 6	—
Глава 7. СТЕХИОГРАФИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	256
Литература к главе 7.....	264
БИБЛИОГРАФИЯ ПУБЛИКАЦИЙ ПО СТЕХИОГРАФИИ.....	265