

трацией NaOH. Применяя этот метод, мы определяли значения pK маленной кислоты при 25° на фонах NaCl и NaClO₄ в интервале ионных сил I от 0,1 до 3 моль·л⁻¹. Значения pH определяли в цепях с переносом со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Солевые мосты заполняли насыщенным раствором KCl (для фона NaCl) и раствором NaCl 3 моль·л⁻¹ (для фона NaClO₄). Полученные при этом значения pK концентрационных констант ионизации представлены в таблице.

Аппроксимация значений pK полиномами низких степеней от \sqrt{I} или $\sqrt[3]{I}$ [1] не дала хороших результатов. Удовлетворительное описание экспериментальных данных получено для уравнения Васильева [8]

$$pK_i = pK_i^0 + \frac{A\Delta z^2 \sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}} + bI,$$

где Δz^2 — разность сумм квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A — коэффициент Дебая; b — параметр.

Для этого уравнения получены следующие значения параметров: для фона NaCl $pK_1^0 = 1,90$ ($s = 0,04$), $b = -0,18$ ($s = 0,02$); $pK_2^0 = 6,33$ ($s = 0,06$), $b = -0,16$ ($s = 0,03$); для фона NaClO₄ $pK_1^0 = 1,93$ ($s = 0,12$), $b = -0,13$ ($s = 0,08$); $pK_2^0 = 6,18$ ($s = 0,02$), $b = -0,14$ ($s = 0,01$), где s — средние квадратические отклонения соответствующих величин.

1. Nagypál J., Gergely A. Az egyensúlyi alaptörök pH-metriás meghatározásának. — Magyar. kém. folyóirat, 1972, 78, N 1, old. 18—25.
2. Бугаевский А. А. Планирование эксперимента при исследовании равновесий в растворах. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 164—176.
3. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований: система $NH_3-NH_4^+-H_2O$. — Журн. неорганич. химии, 1967, 13, № 5, с. 1267—1276.
4. Гордиенко В. И., Сидоренко В. И. Вычисление концентрации ионов водорода при высоких ионных силах по данным pH-потенциометрического титрования. — Журн. аналит. химии, 1975, 30, вып. 2, с. 218—224.
5. Brauner P., Sillén L. G., Whiteker R. High-speed computers as a supplement to graphical methods. — Ark. kemi, 1969, 31, N 4, p. 365—376.
6. Об особенностях статистической обработки данных потенциометрического титрования при изучении констант диссоциации кислот и оснований средней силы/А. А. Бугаевский, Л. Е. Никишина, А. В. Черная, В. А. Чернуха. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 125—130.
7. Математические вопросы исследования химических равновесий/Э. С. Шербакова, А. А. Бугаевский, И. К. Карпов и др. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978. — 240 с.
8. Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений. — Журн. неорганич. химии, 1962, 7, № 8, с. 1788—1794.

Харьк. ун-т

Поступила 11.05.84

УДК 661.143(088.8)520

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ИТРИЙ-ОКСИДНОГО ЛЮМИНОФОРА

Н. И. Смирдова, Т. В. Смитюх, О. Г. Парасовченко, Фам Тхи Минь Чау, И. Р. Магунов

Оксид иттрия, активированный европием, — один из лучших люминофоров красного цвета свечения для цветного телевидения. Важной задачей является получение крупнозернистого люминофора, не содержащего фракции менее 2 мкм. По данным [1, 2], необходимо, чтобы люминофоры на основе оксида иттрия имели размер частиц 3—15 мкм при среднем размере зерна 5—8 мкм.

Оксидный люминофор получают отжигом осажденных оксалатов иттрия и европия, образующихся при действии на растворы нитратов иттрия и европия [3—8] щавелевой кислоты различной концентрации, изменяя ее избыток от 20 до 100 %, а время выдержки в маточнике от 8 мин до 4—6 сут. С целью улучшения дисперсного состава люминофора [7, 8] предлагают добавлять в раствор нитратов органические кис-

лоты, а осаждение оксалатов осуществлять кристаллической щавелевой кислотой. Согласно данным работы [9], введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и защитных коллоидов [10] позволяет управлять процессами кристаллизации из растворов и расплавов.

Цель настоящей работы — исследовать зависимость гранулометрического состава люминофора от добавок органических кислот, ПАВ и pH растворов при осаждении оксалатов иттрия и европия. При синтезе люминофоров нами были использованы оксиды иттрия и европия I сорта, остальные реактивы — марки «ч. д. а.». Оксиды растворяли в горячей концентрированной азотной кислоте и устанавливали требуемое значение pH среды. Затем для осаждения оксалатов прибавляли 10—36 %-ный раствор щавелевой кислоты, нагретой до 80°. Органические кислоты и ПАВ вводили в раствор нитратов лантанидов перед осаждением оксалатов. Последние отделяли фильтрацией, промывали 5 раз 2 %-ным раствором щавелевой кислоты, затем этиловым спиртом, сушили при 120°, прокачивали 3 ч при 750—800° и 3 ч при 1250°. После охлаждения люминофоры просеивали через сито № 64 и измеряли люминесцентные характеристики и гранулометрический состав.

Светотехнические характеристики люминофоров измеряли на установке контроля параметров катодолюминофоров ИО-400-007 с фотокалориметром УФК-2М и селеновым приемником, скорректированным под чувствительность глаза. Определение гранулометрического состава производили седиментационным методом на торсионных весах ВТ-500, а конечный отсчет — путем определения мутности суспензии на фотокалориметре ФЭК-56 ПН. Строение зерен люминофора изучали при помощи электронного микроскопа УМБ-100К при 4000-кратном увеличении.

Чтобы выяснить влияние кислотности среды на дисперсный состав получаемых люминофоров, pH растворов нитратов лантанидов перед осаждением оксалатов изменяли от 1 до 6. Найдено, что при pH 3—6 значительно растет (с 1,6 до 9,8 %) доля мелкой фракции ≤ 2 мкм, которая вызывает перекрестные загрязнения ранее нанесенных на экран электронно-лучевой трубки люминофоров синего и зеленого цвета свечения. При pH 5—6 наблюдается также рост (с 5,4 до 7,9 мкм) среднего размера зерна люминофоров вследствие увеличения доли крупных частиц более 16 мкм. Гранулометрический состав люминофоров, полученных в кислой среде (pH 1—2), лучше из-за малого содержания мелких частиц, так как при повышенной температуре в кислой среде увеличивается растворение мелких кристаллов оксалатов иттрия и европия.

В работах [8, 9] отмечено улучшение качества люминофоров, если при осаждении в раствор добавлять уксусную, винную, галловую и малеиновую кислоты. Мы исследовали влияние добавок этих кислот на дисперсный состав люминофоров, предполагая, что конкурирующее комплексообразование будет замедлять скорость формирования нерастворимых оксалатов и способствовать росту более крупных кристаллов [11]. Перечисленные кислоты вводили в азотно-кислый раствор иттрия и европия при pH 1,5 перед добавлением щавелевой кислоты в количестве 1—150 мол. % в пересчете на иттрий. Опыты показали, что галловая, малоновая и уксусная кислоты во всем изученном интервале концентраций, а винная и малеиновая кислоты в количестве менее 10 мол. % практически не влияют на гранулометрический состав и яркость люминофоров. Выше 10 мол. % винная и малеиновая кислоты вызывают увеличение доли мелкой фракции (≤ 2 мкм). В случае малеиновой кислоты средний размер зерна люминофоров наибольший (7,8 мкм), обусловленный увеличением доли крупных частиц (> 16 мкм). Последнее вызвано, вероятно, тем, что образующийся при температуре осаждения 80° полимер кислоты способствует агрегации частиц люминофора.

Для выяснения влияния ПАВ на гранулометрический состав получаемых люминофоров были испытаны неионогенные ПАВ — сополимер оксидов этилена и пропилена, полиоксиэтиленгликоль; анионные — лаурилсульфат и лаурилсульфонат натрия; катионные — N-тетрадецилпиридиний, N-цетилпиридиний и 2-метил-N-додецилпиридиний бромиды, 2-

метил-N-цетилпиридиний хлорид, 2,4-деметил-N-цетилпиридиний и 2-метил-5-этил-N-цетилпиридиний иодиды. Почти все ПАВ способствовали росту среднего размера зерна люминофоров. Введение неионогенных и анионных ПАВ почти не изменяло, а N-тетрадецил- и N-цетилпиридиний бромиды в количестве 0,001—0,01 % в 2—3 раза уменьшало долю частиц ≤ 2 мкм. При больших и меньших содержаниях этих ПАВ доля мелких частиц увеличивалась. 2-Метил-N-додецилпиридиний бромид не ухудшал гранулометрический состав люминофора, а остальные способствовали росту мелкой фракции. Это, вероятно, обусловлено наличием боковых заместителей в пиридиновом кольце, препятствующих росту кристаллов. Изменение длины алкильного радикала, соединенного с атомом азота, не оказывало заметного влияния. Все испытания ПАВ не влияли на яркость полученных люминофоров.

1. Заявка 51-10990 (Япония). Люминесцентный состав из покрытых пигментом частиц для экранов кинескопов цветного телевидения / Камида Кацудзо, Кодэра Набору, Йосида Тихиро и др. — Оpubл. 31.03.78.
2. Заявка 53-14177 (Япония). Порошок люминесцентного состава с пигментом / Камида Сёдзо, Кодэра Набору, Йосида Тихиро и др. — Оpubл. 08.02.78.
3. Пат. 3449258 (США). Способ получения люминофоров на основе окиси иттрия и окиси гадолиния, активированных европием / C. Ropp Richard, E. Gritz Edward. — Оpubл. 10.06.69.
4. Пат. 3484381 (США). Приготовление люминесцентного состава / L. Yale Ramon, E. Mathers James. — Оpubл. 16.12.69.
5. Пат. 3870650 (США). Люминесцентный состав из окислов редкоземельных элементов, активированных европием / L. Fezzi John, E. Mathers James. — Оpubл. 11.03.75.
6. Заявка 2402269 (ФРГ). Получение люминесцентных составов для кинескопов цветного телевидения / B. Bolz, A. Schaub, H. Widman. — Оpubл. 24.07.75.
7. Заявка 2735156 (ФРГ). Получение люминесцентного состава на основе редкоземельных металлов / B. Bolz, A. Schaub, H. Widman. — Оpubл. 15.02.79.
8. Заявка 2745585 (ФРГ). Получение люминесцентных составов на основе окислов / B. Bolz A. Schaub, H. Widman. — Оpubл. 19.04.79.
9. Ребиндер П. А. Проблемы физико-химической механики дисперсных структур. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1956. — 89 с.
10. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. — М.; Л.: Госхимиздат, 1948. — 823 с.
11. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека и др. — Киев: Наук. думка, 1966. — 493 с.

Физ.-хим. ин-т АН УССР, Одесса

Поступила 06.06.84

УДК 669.018.8

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ТИТАНА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А. М. Седенков

Комплексное производство соды, минеральных удобрений и хлора на основе азотно-кислотного разложения сильвинитов и нефелинов весьма эффективно, однако технологические среды при этом чрезвычайно агрессивны [1]. В ряде сред головы процесса реализуются условия, в которых концентрированная азотная кислота (65—70 %) находится при температурах 423—453 К.

В литературе отсутствуют систематизированные данные по коррозионной стойкости материалов в аналогичных средах. Цель настоящей работы — исследовать коррозионную стойкость основных конструкционных нержавеющих сталей, а также титана и его сплавов в высокотемпературной азотной кислоте применительно к технологическим условиям разрабатываемого процесса [2].

Исследования проводили на пилотной установке, которая была изготовлена из титана марки ВТ1-0. Ее основные узлы моделировали работу подогревателей, холодильников и испарителей азотной кислоты в производстве соды, хлора и минеральных удобрений на базе азотно-