

трацией NaOH . Применяя этот метод, мы определяли значения pK малениновой кислоты при 25° на фонах NaCl и NaClO_4 в интервале ионных сил I от 0,1 до 3 моль $\cdot\text{l}^{-1}$. Значения pH определяли в цепях с переносом со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Солевые мости заполняли насыщенным раствором KCl (для фона NaCl) и раствором NaCl 3 моль $\cdot\text{l}^{-1}$ (для фона NaClO_4). Полученные при этом значения pK концентрационных констант ионизации представлены в таблице.

Аппроксимация значений pK полиномами низких степеней от \sqrt{I} или $3\sqrt{I}$ [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 NaClO_4 $pK_1^0 = 1,93$ ($s = 0,12$), $b = -0,13$ ($s = 0,08$); $pK_2^0 = 6,18$ ($s = 0,02$), $b = -0,14$ ($s = 0,01$), где s — средние квадратические отклонения соответствующих величин.

1. Nagypal J., Gergely A. Az egyensúlyi alapdökl pH-metriás meghatározásának.— Magy. 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 $\text{NH}_3-\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^++\text{H}_2\text{O}$.— Журн. неорган. химии, 1967, 13, № 5, с. 1267—1276.
4. Гордиенко В. И., Сидоренко В. И. Вычисление концентраций 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. Щербакова, 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. неорган. 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 ИТТРИЙ-ОКСИДНОГО ЛЮМИНОФОРА

Н. И. Смирдова, Т. В. Смитюх, О. Г. Парасовченко, Фам Тхи Минь Чая, 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°, прокаливали 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-демитил-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, Иосида Тихиро и др. — Опубл. 31.03.78.
2. Заявка 53-14177 (Япония). Порошок люминесцентного состава с пигментом / Камида Сёдзо, Котэра Набору, Иосида Тихиро и др. — Опубл. 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. — Опубл. 10.06.69.
4. Пат. 3484381 (США). Приготовление люминесцентного состава / L. Yale Ramon, E. Mathers James. — Опубл. 16.12.69.
5. Пат. 3870650 (США). Люминесцентный состав из окислов редкоземельных элементов, активированных европием / L. Fezzi John, E. Mathers James. — Опубл. 11.03.75.
6. Заявка 2402269 (ФРГ). Получение люминесцентных составов для кинескопов цветного телевидения / B. Bolz, A. Schaub, H. Widman. — Опубл. 24.07.75.
7. Заявка 2735156 (ФРГ). Получение люминесцентного состава на основе редкоземельных металлов / B. Bolz, A. Schaub, H. Widman. — Опубл. 15.02.79.
8. Заявка 2745585 (ФРГ). Получение люминесцентных составов на основе окислов / B. Bolz A. Schaub, H. Widman. — Опубл. 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., Сендел 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-