

НАУКОВИЙ ВІСНИК

ЧЕРНІВЕЦЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Рік заснування 1996

Випуск 307

Хімія

Збірник наукових праць

Чернівці
"Рута"
2006

Науковий вісник Чернівецького Національного університету. Вип.307.:
Хімія.- Чернівці, 2006. – 168с.

У збірнику представлені результати наукових досліджень співробітників і викладачів хімічного факультету ЧНУ сучасних проблем неорганічної, органічної та фізичної хімії.

Розрахований на викладачів, науковців, аспірантів, здобувачів та студентів вищих навчальних закладів.

Збірник присв'ячений 90 річчю з дня народження доктора хімічних наук, професора – Лопушанської О.І.

Редколегія випуску:

Лявинець О.С., доктор хімічних наук, професор (науковий редактор);

Тевтуль Я.Ю., доктор хімічних наук, професор (заст. наук. редактора);

Нечипорук В.В., доктор фізико-математичних наук, професор;

Панчук О.Е., доктор хімічних наук, професор;

Щербак Л.П., доктор хімічних наук, професор

Кузмінський Е.В., доктор хімічних наук, професор;

Томашек В.М., доктор хімічних наук, професор;

Броварець В.С., доктор хімічних наук, професор;

Скіп Б.В., кандидат хімічних наук, доцент (секретар).

Друкується за ухвалою вченої ради
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

Свідоцтво Міністерства України у справах преси та інформації
№2158 серія КВ від 21.08.1996

Загальнодержавне видання

Збірник входить до переліку наукових праць ВАК України

© Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, 2006

By means of interaction of 3-(ω -bromacetyl)-4-phenyl-6-chloroquinolone-2 with phosphorus- and nitrogencontaining nucleophilic reagents series of quaternary salts has been received. By using of reaction ability of ω -bromacetyl group in cyclecondensation reactions with thiourea, heterocyclic and aromatic amines hydrobromides of respective heterocyclic systems have been synthesized. The new derivatives of 4-thiazolidone was synthesized on the base of reactions of thiosemicarbazone 3-acetyl-4-phenyl-6-chloroquinolone-2 with chloroacetic acid and maleic anhydride.

УДК 621.357.7:546.56

Термодинамічний аналіз реакцій контактного обміну в системі CdSb-Cu²⁺ - H₂O

Сема О.В., Волощук А.Г.

Чернівецький національний університет

Методами хімічної термодинаміки і теорії кислотно-основних рівноваг розрахована і побудована діаграма Пурбе для системи CdSb-H₂O. Аналіз діаграми з урахуванням розподілу йонних форм Купруму та Кадмію у водних розчинах показав, що контактний обмін у системі CdSb-Cu²⁺-H₂O можливий у кислих розчинах за умов стехіометричного розчинення напівпровідника. Одержані результати можуть бути використані для формування контактів Cu/CdSb методом іонного обміну.

Ключові слова: стибід кадмію, контактний обмін, діаграма Пурбе, діаграма гідрокомплексів, "метал-напівпровідник".

Контакт „метал-напівпровідник” є базовим функціональним елементом багатьох електронних пристроїв. Теоретичні та практичні питання формування даних контактів були й залишається актуальною проблемою у технології напівпровідникового приладобудування.

Серед можливих методів одержання контактів „метал-напівпровідник”, малодослідженим є контактне виділення металів (цементация) на поверхні напівпровідників [1]. Кінетика і механізм даного явища детально вивчені для систем „метал - Meⁿ⁺”, і вагомий внесок у дослідження цих процесів зробили

українські вчені [2, 3]. Сьогодні контактний обмін металів застосовують у гідрометалургії [4], гальваностегії [5], при вирішенні низки питань „зеленої хімії”, зокрема вилучення із відпрацьованих технологічних розчинів і стічних вод цінних металів [6].

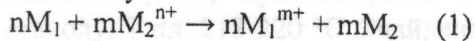
У системі „напівпровідник - Meⁿ⁺” контактний обмін знаходить своє застосування для поверхневого легування, створення поверхневих шарів твердих розчинів та гетеропереходів. Науковий інтерес до даного явища посилюється ще й тим, що за допомогою контактного обміну можна формувати мікро- та нанорозмірні металічні контакти [7].

Таблиця 1

Стандартні електродні потенціали Кадмію, Купруму та металів-цементаторів

Метал	Cd	Sb	Au	Ag	Hg	Cu	Bi	Sn
$E_{Me^{n+}/Me}^0, В$	-0,403	0,240	1,498	0,799	0,854	0,337	0,200	0,009
$\Delta E = E_{Me^{n+}/Me}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$	0	0,643	1,901	1,202	1,257	0,740	0,603	0,412

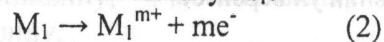
Відомо [8], що термодинамічним критерієм, яким визначається можливість контактного обміну, є різниця стандартних електродних потенціалів, а сам процес для біметалічної контактної системи може бути представлений як окисно-відновна реакція типу:



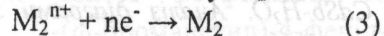
де, твердий метал M_1 , що розчиняється, витісняє більш позитивний метал M_2 із розчину, який містить катіони M_2^{n+} .

У світлі ідей Л.І. Антропова [9] контактний обмін можна розглядати як окремий випадок корозії металів, де реакція (1) є сумою двох паралельних реакцій:

анодного розчинення металу M_1 :



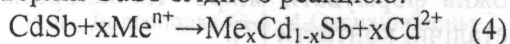
катодного осадження металу M_2 :



Кінетичні параметри реакцій (2) і (3), а також природа лімітуючої стадії процесу, згідно з електрохімічною теорією контактного обміну [3], визначаються електродними характеристиками металів M_1 та M_2 у даному середовищі.

Однак уже перші експериментальні дослідження [10] виявили суттєвий вплив іонного складу розчину та величини його рН на контактний обмін металів. Виявилось, що за рівних інших умов величина рН суттєво впливає на швидкість контактного обміну, що зумовлює структуру та фізико-механічні властивості контактних шарів металу.

Зіставлення значень стандартних електродних потенціалів [11] складових компонентів кадмій стибіду та деяких відомих металів-цементаторів (табл. 1), вказує на можливе виділення цих металів на поверхні CdSb згідно з реакцією:



У даній роботі представлено результати термодинамічного аналізу та кінетичних досліджень контактного виділення міді на поверхні монокристалів CdSb.

Кадмій стибід – найбільш детально вивчений представник напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^V$. Унікальне поєднання електричних, оптичних, термоелектричних

і магнітних властивостей, досконала технологія синтезу високоорієнтованих монокристалів забезпечили даному напівпровідникові широке застосування у різних галузях електронної техніки [12].

Згідно з табл. 1 контактний обмін у системі CdSb- Cu^{2+} термодинамічно можливий, оскільки різниця у значеннях стандартних потенціалів Міді та Кадмію складає 0,74 В. Однак у реальних умовах, перебіг реакції (4) залежить від ряду факторів, які можуть як прискорювати, так і інгібувати швидкість реакції. Основні серед них - хімічний склад поверхні напівпровідника і хімічний стан катіонів металу у розчині.

Таблиця 2

Значення ізобарно-ізотермічних потенціалів речовин

Речовина	Вільна енергія Гіббса, кДж/моль	Речовина	Вільна енергія Гіббса, кДж/моль
Sb^{3+}	-69,5	Cd^{2+}	-77,7
$Sb(OH)^{2+}$	-229,9	CdO (тв)	-244,2
$Sb(OH)_2^+$	-417	$CdOH^+$	-263,9
SbO^+	-176,8	$Cd(OH)_2^0$	-442,5
SbO_2^+	-351,1	$Cd(OH)_3^-$	-603,2
SbO_2^-	-133,8	$Cd(OH)_4^{2-}$	-757,6
SbO_3^-	-517,4	Cd_2OH^{3+}	-341,1
$Sb(OH)_4^-$	-816,3	CdH	231,9
$SbCl_4^-$	-475,6	CdSb	-12,7
$Sb(OH)_3^0$	-645,3	$HCdO_2^-$	-361,9
$HSbO_2$	-407,1	$CdCl^+$	-220,3
Sb_2O_3	-626,6	$CdCl_3^-$	-483,2
Sb_2O_5	-829,8	$Cd(OH)_3^{3-}$	-907,8
Sb_4O_6	-1245,6	$Cd(OH)_6^{4-}$	-105,9
SbH_3	149,4		

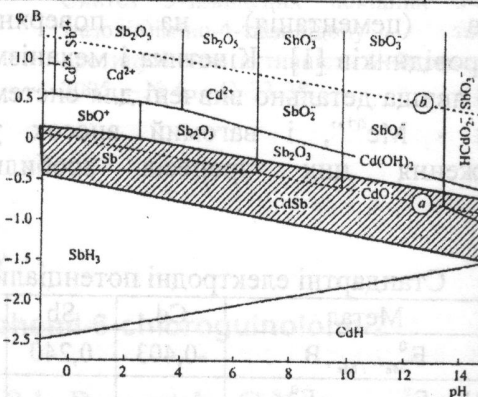
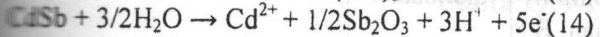
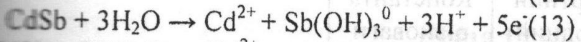
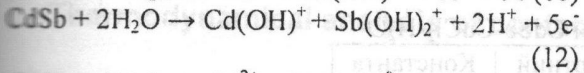
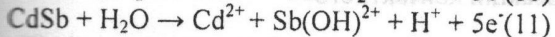
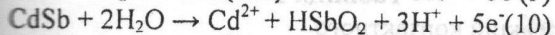
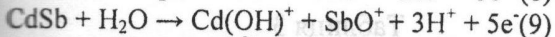
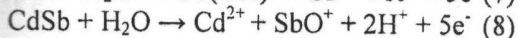
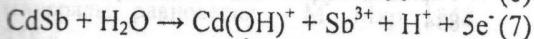
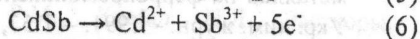
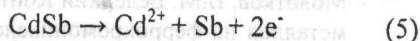


Рис. 1. Діаграма Пурбе для системи CdSb- H_2O

Відомо, що ефективним методом прогнозування окисно-відновних реакцій у системах "метал-Н₂О" та "напівпровідник-Н₂О" є діаграми Пурбе [13], які відображають залежності рівноважних електродних потенціалів від рН середовища й активності потенціалвизначальних іонів.

Керуючись методичними рекомендаціями [14] та використовуючи термодинамічні характеристики можливих учасників хімічних реакцій у системі CdSb-Н₂О (табл. 2), нами була розрахована і побудована діаграма Пурбе для даної системи (рис.1).

Так, у кислих розчинах на міжфазній межі CdSb-електроліт, термодинамічно можливі хімічні взаємодії, які включають стехіометричне і селективне розчинення напівпровідника, а також реакції утворення на його поверхні оксидних і гідроксидних сполук:



Супряженою реакцією до реакцій (5) - (14) є реакція виділення водню.

Стехіометричне розчинення CdSb (реакції 5 - 9) має місце в сильноокислому середовищі (рН<2) і створює оптимальні умови для контактної обміну в системі CdSb-Cu²⁺, оскільки поверхня напівпровідника, в даному випадку, максимально наближена до атомарного стану [15]. При підвищенні рН стехіометричне розчинення змінюється селективним - з поверхні кристалів вимивається Кадмій, а аморфна фаза Стибію окислюється до важкорозчинних сполук HSbO₂, Sb(OH)₃ та Sb₂O₃, утворюючи на поверхні пасивуючу плівку (реакції 10, 12 та 14). За цих умов у реакційній системі функціонують два

фактори, які можуть інгібувати процес контактної обміну. Це зменшення поверхневої концентрації атомів Кадмію за рахунок селективного розчинення напівпровідника та утворення пасивуючих плівок, які обмежують вільний доступ йонів Cu²⁺ до активної поверхні кристала.

Відомо [16], що у водних розчинах катіони Купруму (II) можуть існувати у вигляді йонів Cu²⁺, Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂⁰, Cu(OH)₃⁻, Cu(OH)₄²⁻. Кількісний розподіл даних йонних форм залежить від рН і, як видно із рис. 1, у кислих розчинах, крім домінуючих йонів Cu²⁺, присутня також невелика частка йонів Cu(OH)⁺ та Cu(OH)₂⁰.

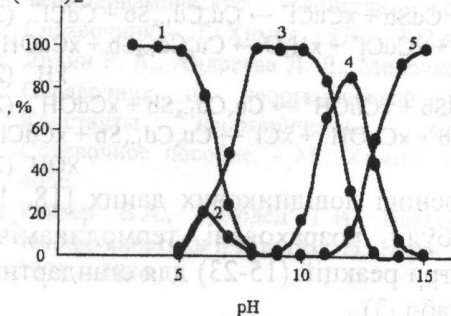


Рис. 2 Діаграма розподілу хімічних форм йонів Купруму в залежності від рН розчину 1 - Cu²⁺; 2 - CuOH⁺; 3 - Cu(OH)₂⁰; 4 - Cu(OH)₃⁻; 5 - Cu(OH)₄²⁻

Розрахунок концентрацій йонних форм Купруму проведений з використанням програми CHEAQS P2005. 1 показав [17], що в кислих розчинах CuCl₂ (рН 2-5) концентрація йонних форм зменшується в ряду:

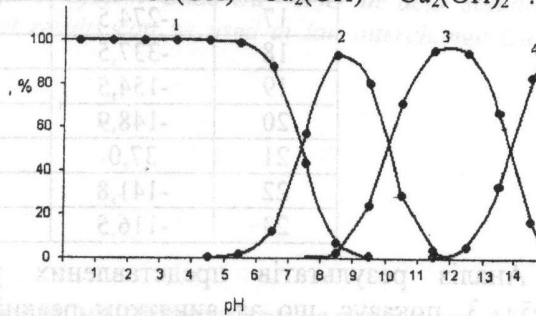
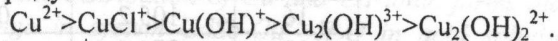
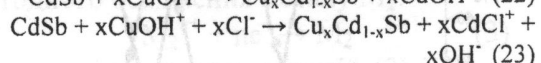
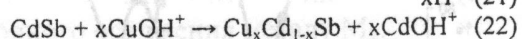
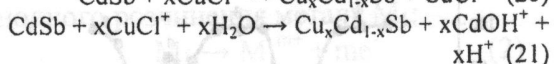
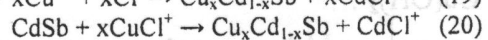
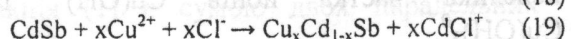
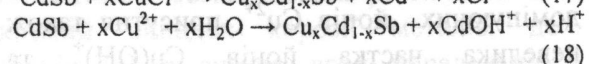
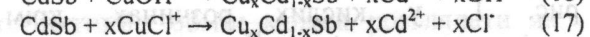
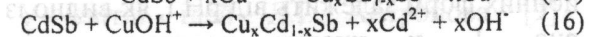
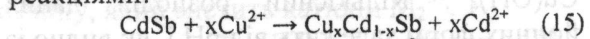


Рис. 3 Діаграма розподілу хімічних форм йонів Кадмію в залежності від рН розчину 1 - Cd²⁺; 2 - CdOH⁺; 3 - Cd(OH)₂⁰; 4 - Cd(OH)₃⁻.

Отже, найбільш імовірними учасниками

контактного обміну в кислих розчинах системи CdSb-CuCl₂-H₂O можна вважати йони Cu²⁺, CuCl⁺, Cu(OH)⁺. Варто відзначити, що за даних умов йони Кадмію (II), як продукт реакцій контактного обміну, можуть існувати у вигляді катіонів [16]: Cd²⁺, Cd(OH)⁺, CdCl⁺.

Беручи вищесказане до уваги, контактний обмін у досліджуваній системі може бути представлений такими реакціями:



На основі довідникових даних [18, 19] нами були розраховані термодинамічні параметри реакцій (15-23) для стандартних умов (табл. 3).

на шляхи його реалізації. Однак керуючись відомими положеннями гетерогенної кінетики [20], в числі найбільш імовірних реакцій варто розглядати ті реакції, які характеризуються найвищими значеннями констант рівноваги.

Висновок

Проведені розрахунки та одержані результати однозначно вказують на реальність контактного обміну у досліджуваній системі, що створює передумови для розробки методики одержання Cu-контактів на поверхні монокристалів CdSb.

Література

1. Мамлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
2. А.В. Городыский, Э.С. Морозенко, А.С. Молотков, В.М. Белецкий Контактный обмен металлов на феррохромоникелевом сплаве // Укр. хим. журн. – 1991. – Т.57, №8. – С. 830-834.

Таблиця 3

Термодинамічні параметри реакцій контактного обміну в кислих розчинах системи CdSb-CuCl₂-H₂O

Реакція №п.п.	Вільна енергія Гіббса, кДж/моль	Стандартний електродний потенціал, В	Константа рівноваги
15	-143,2	0,7420	1,060
16	-105,2	0,5451	1,043
17	-274,5	1,4223	1,117
18	-337,5	1,7487	1,146
19	-154,5	0,8005	1,064
20	-148,9	0,7715	1,062
21	37,0	-0,1917	0,985
22	-141,8	0,7347	1,059
23	-116,5	0,6036	1,048

Аналіз результатів представлених у табл. 3, показує, що за винятком реакції (21), розглянуті нами реакції характеризуються від'ємними значеннями вільної енергії Гіббса. Дана обставина свідчить про досить складний механізм контактного обміну в системі CdSb-Cu²⁺-H₂O і визначальний вплив рН середовища

3. Донченко М.І. Проблема контактного обміну металів в гальванотехніці: Автореферат дис. докт. техн. наук. – Київ, 1997. – 39 с.
4. Т.З. Ахметов, Б.К. Тойбаев, А.И. Зебреев Кинетика процесса цементации меди в сурьмы амальгамой цинка // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, №8. – С. 1220 – 1223.
5. А.Ф. Дресвянников, И.О. Григорьев Контактное восстановление меди (II) на алюминии в аммиакатных средах // Журн.

- прикл. хим. – 2006. – Т. 79, В. 5. – С. 762 – 769.
- Кунтий О.І., Знак З.О., Гнатишин Н.М. Срібло. Вилучення з тіосульфатних розчинів контактним осадженням на магнії // Хім. пром-сть України – 2003. – №5. – С. 34-37.
 - Хайрудинов Р.Ф. Химия полупроводниковых частиц // Успехи химии – 1998. – Т. 67, №2. – С. 35 – 47.
 - Горбачев А.К. Технічна електрохімія: Т. 1 Електрохімія виробництва. – Харків: Прапор, 2002. – 254 с.
 - Антропов Л.И., Донченко М.И. Контактный обмен (цементация) металлов // Коррозия и защита от коррозии: [Сб.]. Т.2. Итоги науки / ВИНТИ АН СССР. – М. 1973. – С.113-170.
 - Федоров Ю.В., Антропов Л.И. Исследование кинетики контактного вытеснения меди железом из растворов ее сульфатов // Труды Новочеркасского политехн. ин-та. – 1959. Т. 79. – С. 95-107.
 - Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
 - Полупроводниковые соединения группы А2В5 / В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соколов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
 - Гаррелс Р.М., Крайст Н.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 358 с.
 - Волошук А.Г., Ципишук Н.И. Зависимость равновесного потенциала от рН для системы CdTe-H₂O // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, №11. – с. 1-4.
 - Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников / Нестеренко Б.А., Снитко О.В. – К.: Наук. думка, 1983. – 264 с.
 - Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 295 с.
 - Яценко Т.В., Василюк С.Л. Особенности взаимодействия ионов Cu(II) с оксигидратными сорбентами на основе титана и циркония // Укр. хим. журнал – 2006. – Т.72, №1. – С. 42-44.
 - Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
 - Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. Справочное пособие. – М.: Химия, 1987. – 405с.
 - Ройтер В.А., Голодец Г.И. Введение в теорию кинетики и катализа. К.: Наук. думка, 1971. – 184с.

Summary

Thermodynamical analysis of contact interchange in system CdSb-Cu²⁺-H₂O

Sema O.V., Voloshuk A.G.

Chemical thermodynamic and acid-basic equilibrium theory assisted CdSb-H₂O system Pourbaix diagrams were constructed. Taking into account the distribution of Cu and Cd ionic forms diagram analysis shows possibility of contact interchange in system CdSb-Cu²⁺-H₂O in acid solutions at stoichiometric semiconductor dissolution. Obtained results can be used at ion interchange Cu/CdSb contact forming.

УДК 541.14; 541.145

Вплив рН середовища на оптичні властивості наночастинок кадмій сульфід, стабілізованого L-цистеїном, у водному середовищі

Півен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.І.

Чернівецький національний університет

В роботі досліджено вплив рН середовища та концентрації реагентів на процеси росту і формування наночастинок Кадмій сульфід. За даними оптичних спектрів поглинання розчини,