

## 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<br>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<br>АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ<br>ТВЕРДЫХ ФАЗ ..... | 30 |
| 2.1. Прогнозирование скорости растворения твердых веществ .....                                                      | 31 |
| 2.2. Физико-химические основы селективного растворения смесей<br>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<br>РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ФАЗ .....                  | 50 |
| 3.1. Общие вопросы теории процессов разделения твердых фаз<br>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<br>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<br>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<br>химического состава твердых веществ .....                                        | 86  |
| 3.7. Модели пространственно неоднородных<br>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<br>неорганических веществ и материалов методом ДР .....               | 94  |
| 3.11. Экспериментальное подтверждение результатов моделирования<br>процессов ДР .....                                                       | 99  |
| 3.11.1. Фрагментарные формулы .....                                                                                                         | 100 |
| 3.11.2. Фазы и смеси фаз постоянного состава и пространственно<br>однородные фазы переменного состава .....                                 | 101 |
| 3.11.3. Оксидный Fe–Co, нанесенный на $Al_2O_3$ , предшественник<br>катализатора синтеза многослойных углеродных<br>нанотрубок (МУНТ) ..... | 101 |
| 3.11.4. Смесы, содержащие пространственно неоднородные фазы<br>переменного состава .....                                                    | 106 |
| 3.11.5. Термохромный материал $Fe_xMe_{1-x}(NH_4trz)_3(NO_3)_2$ .....                                                                       | 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 .....

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 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<br>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<br>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<br>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<br>состава .....                                                                                                            | —   |
| 4.5. Общая аналитическая характеристика метода ДР .....                                                                                                                                 | 143 |
| 4.5.1. Аналитические возможности метода ДР .....                                                                                                                                        | —   |
| 4.5.2. Ограничения метода ДР и факторы,<br>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<br>кинетических зависимостей ДР для стехиографических расчетов,<br>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 .....

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 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 $\text{Bi}_a\text{Sr}_b\text{Ca}_c\text{Cu}_d\text{O}_x$ (Bi-2212) ..... | —   |
| 5.2.4. Катализатор $\text{CuO/FeOOH}$ [12] .....                                                           | 155 |
| 5.2.5. Алюмосиликатная стеклоткань $\text{Na—Al—Si—O}$ [12] .....                                          | 157 |
| 5.2.6. Изучение твердофазной кинетики .....                                                                | 159 |
| 5.2.7. Кинетика процесса мягкого механохимического синтеза<br>титаната кальция .....                       | 160 |

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.8. Кинетика процессов в системе $\text{Mo—Te—V—Nb—O}$ .....                                                                     | 160 |
| 5.2.9. Процессы инконгруэнтного растворения .....                                                                                   | 162 |
| 5.2.10. Процессы восстановления $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ водородом [16] .....                                                      | —   |
| 5.2.11. Инконгруэнтное растворение твердых образцов<br>системы $\text{CuCr(V)S}_2$ [17] .....                                       | 163 |
| 5.3. Определение состава поверхности твердых фаз .....                                                                              | 164 |
| 5.4. Определение состава тонких пленок<br>и наноструктурированных систем .....                                                      | 172 |
| 5.4.1. Пленки ВТСП различного состава .....                                                                                         | —   |
| 5.4.2. Сверхпроводящие пленки $\text{Y—Ba—Cu—O}$ , легированные Nb .....                                                            | 174 |
| 5.4.3. Многослойная пленка $\text{Al—Au—Sn—Co—Mn}$ .....                                                                            | —   |
| 5.4.4. Многослойные пленки состава<br>$\text{Si/SiO}_2/\text{Ni(Cr)—Cu—Cu}_2\text{S}$ .....                                         | 175 |
| 5.4.5. Многослойные пленки $\text{Cr—Cu—S}$ и $\text{Cu—S}$ .....                                                                   | —   |
| 5.4.6. Тонкие пленки $\text{Bi—Ti—O}$ на подложке $\text{Ru/SiO}_2/\text{Si}$ .<br>Слой $\text{Bi—Ti—O} \sim 100 \text{ \AA}$ ..... | 177 |
| 5.4.7. Пленки люминофоров $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ .....                                                                | 178 |
| 5.4.8. Пленки люминофоров $\text{ZnS—EuS}$ .....                                                                                    | —   |
| 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,<br>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 <i>СЛг-1</i><br>и <i>СЧС-1</i> .....                                      | —   |
| 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<br>свойствами .....                                                     | 207 |
| 6.4.1. Гетерогенные катализаторы .....                                                                                              | —   |
| 6.4.2. Общие сведения .....                                                                                                         | —   |
| 6.4.3. Катализаторы системы $\text{NiO—MgO}$ .....                                                                                  | 210 |
| 6.4.4. Катализаторы системы $\text{Ag—NiO}$ .....                                                                                   | —   |

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 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)<br>и алюминия (III) .....                                                             | —   |
| 6.4.12. Фосфор-молибденовые и ванадий-молибденовые катализаторы,<br>в том числе модифицированные теллуром и ниобием .....                    | 214 |
| 6.4.13. Оксидные ванадий-титановые катализаторы .....                                                                                        | —   |
| 6.4.14. Медно-хромовые и магний-хромовые катализаторы,<br>нанесенные на $\alpha$ - $Al_2O_3$ , $\gamma$ - $Al_2O_3$ и алюминат кальция ..... | 215 |
| 6.4.15. Катализаторы на основе соединений калия и вольфрама,<br>нанесенные на $\alpha$ - и $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....                        | —   |
| 6.4.16. Co—Mo—Al—O-катализаторы, нанесенные на $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....                                                                    | 216 |
| 6.4.17. Олово-платиновые катализаторы, нанесенные на $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....                                                              | 217 |
| 6.4.18. Катализаторы на основе гетерополисоединений .....                                                                                    | —   |
| 6.4.19. Катализаторы перовскитового ряда в системе<br>$La_{1-x}Ca_xFeO_{3-0,5x}$ .....                                                       | 218 |
| 6.4.20. Катализаторы Co—Pt—Si/ $Al_2O_3$ , восстановленные водородом .....                                                                   | 219 |
| 6.4.21. Катализаторы с нанокристаллическим оксидом кобальта,<br>нанесенным на $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....                                     | 220 |
| 6.4.22. Образцы катализатора Co—Si—Pt—O/ $Al_2O_3$ .....                                                                                     | —   |
| 6.4.23. Никелевые катализаторы, приготовленные по золь—<br>гель-технологии .....                                                             | —   |
| 6.4.24. Катализаторы на основе алюмо- и цирконий-силикатных<br>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<br>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<br>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. Вивианит и пирофиллит .....                                                                                   | 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<br>ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ<br>ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ..... | 256 |
| Литература к главе 7.....                                                                                            | 264 |
| БИБЛИОГРАФИЯ ПУБЛИКАЦИЙ ПО СТЕХИОГРАФИИ.....                                                                         | 265 |