

## Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи синтезу нових речовин

Аналізуючи одержані дані можна сказати, що колір зумовлено утворенням відповідних з'єднань. Колірний тон отриманих пігментів характеризується значеннями переважної довжини хвилі, яка знаходиться в межах 588-700 нм. Комбінації алюмінію з кобальтом дають рожеві відтінки. Присутність алюмінію призведе до утворення твердих розчинів оксигідроксидів заліза та алюмінію червоного кольору. Зразки, що відповідають різному вмісту кобальту та алюмінію відповідають рожево-бузковим кольорам утворених продуктів. Комбінації кобальту з залізом дають кольори коричневих відтінків, переважна довжина хвилі яких (596 нм) відповідає червоній області спектра. Більший вміст заліза робить пігмент темно-коричневого кольору. Потрійна точка (Fe – Al – Co) має теж коричневий колір.

Чистота кольору – це ступінь наближення даного кольору до чистого спектрального, що виражається в частках одиниці. Найбільшою чистотою володіють кольори спектра. Тому чистота всіх спектральних кольорів приймається за одиницю, незважаючи на їхню різну насиченість. Найбільш насичений синій колір, найменш - жовтий. Особливо насичені кольори спостерігаються в спектрі, який не містить домішок білого або чорного. Було встановлено, що додавання до заліза кобальту і алюмінію збільшує чистоту кольору приблизно на 20-25%.

Для визначення впливу фазоутворення на колірні характеристики пігментів одержані пігменти прожарювали при 800 °С. Після прожарювання змінився колірний тон: в комбінаціях з алюмінієм він збільшився (579-630 нм), в комбінаціях з кобальтом – знизився (400-560 нм). Наприклад, спільна присутність у розчині заліза та алюмінію обумовила теракотово-червоний колір пігментів. Пігменти, до складу яких входили алюміній та кобальт, з рожевих перейшли в яскраво-сині. Комбінації кобальту з залізом дали сіро-коричневі відтінки.

Таким чином, для одержання пігментів з необхідними властивостями (кольором, відтінком, укривістістю, світлостійкістю, інтенсивністю та ін.) потрібно чітко витримувати технологічні параметри виробництва. При незначному відхиленні від них може утворюватись пігмент іншої структури і незадовільної якості.

1. *Грачъян, А.Н.* Исследование новых пигментов для получения цветных цементов / А.Н.Грачъян, П.П.Гайджуров, Н.В.Ротыч, С.П.Голованова // Известия вузов .Химия и химическая технология.-1972.-№1.-С.115-118.

### PROPERTIES OF ACID- AND ALKALI-TREATED CADMIUM PIGMENTS

Makarewicz E., Cysewski P., Michalik A., Ziółkowska D.

Faculty of Chemical Engineering and Technology,

University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz, Poland, makar@utp.edu.pl

Properties of cadmium pigments treated with sodium hydrate or sulfuric acid water solution have been studied. Inorganic pigments received from Chemical Factory "Permedia S.C." (Lublin, Poland) were used. The examined cadmium pigments were: Cadmium Yellow ST (CdS), Cadmium Yellow WO-2 (CdS\*0,2 ZnS), Cadmium Yellow SO-1 (CdS\*0,2 ZnS), Cadmium Orange SZ-1 (CdS\*0,1 CdSe), Cadmium Orange SW-1 (CdS\*0,2 CdSe), Cadmium Red 88-3 (CdS\*0,35 CdSe), Cadmium Red 88-4 (CdS\*0,5 CdSe), Cadmium Red 88-7 (CdS\*0,55 CdSe), Cadmium Red 88-71 (CdS\*0,65 CdSe). The purified pigments sample were put into a round-bottomed flask and flooded by 10% NaOH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water solutions. Time of heating the pigment sample treated with alkaline was 15 minutes, while the one treated with acid took 30 minutes. The pigment after filtration was dried at a temperature of 85°C to constant mass. Thermal resistance of pigments was determined by thermogravimetric analysis using Derivatograph Q1500D (Paulik-Paulik-Erdey system, MOM, Hungary). The sample mass decrement was registered continuously as the temperature rose up to 700°C at the rate of 5°C per minute in air. XRD tracks were registered using Seifert diffractometer

with URD 6 goniometer, applying CuK $\alpha$  radiation and a nickel filter. The characteristic surface area has been determined by means of Methylene Blue dye adsorption. The Methylene Blue analytically pure reagent was used (Avantor<sup>TM</sup> Performance Materials, Gliwice). Thermogravimetric research shows that alkali-treated pigment surface is covered with zinc and cadmium hydroxide as amorphous body. On the other hand, X-ray study reveals that treating cadmium pigments with acid causes creation of cell-integrated zinc and cadmium sulfide. Treating pigments with alkaline results in significant surface area increase. Treating pigment with acid leads to yellow pigment surface decrease, orange and red pigments surface increase.

Table 1 – Thermal transition temperatures of purified and alkaline/acid treated cadmium pigments

Type of pigment	Method of pigment treatment	Initial temperature of transformation T <sub>p</sub> [°C]	Final temperature of transformation T <sub>k</sub> [°C]	Mass enhancement between T <sub>p</sub> – T <sub>k</sub> [%mas]	Temperature of the total decomposition T <sub>rc</sub> [°C]
Cadmium yellow ST	A	503,0	753,8	30,0	836,3
	B	505,0	792,5	22,0	825,8
	C	158,8	215,68	- 4,6	-
550,0		796,0	8,2	857,2	
Cadmium yellow WO-2	A	609,4	771,5	37,3	863,0
	B	46,27	255,09	- 6,4	-
		636,3	778,0	8,5	858,9
	C	43,61	435,96	- 15,2	-
482,6		855,4	10,0	910,9	
Cadmium yellow SO-1	A	610,3	701,2	13,4	982,0
	B	40,5	454,46	- 12,7	-
		471,8	799,0	18,5	845,3
	C	39,82	628,03	- 14,6	-
644,0		751,2	7,6	834,5	
Cadmium orange SZ-1	A	540,8	754,4	31,6	764,9
	B	47,84	475,42	- 13,6	-
		510,8	769,5	15,8	795,8
C	531,3	745,6	31,9	754,8	
Cadmium orange SW-1	A	534,7	743,7	30,3	754,2
	B	51,3	484,31	- 8,4	-
		530,7	782,3	10,5	817,1
	C	157,43	432,77	- 6,2	-
528,8		726,9	11,7	763,0	
Cadmium red 88-3	A	514,0	723,9	25,4	758,0
	B	47,84	471,88	- 8,6	-
		505,8	718,3	11,4	761,7
	C	152,93	410,56	- 7,1	-
436,0		677,0	7,3	739,0	
Cadmium red 88-4	A	529,6	714,7	23,4	741,4
	B	46,5	491,55	- 9,4	-
		504,3	720,3	12,0	784,7
	C	55,3	417,31	- 7,9	-
443,0		683,0	7,0	742,4	
Cadmium red 88-7	A	535,0	704,3	18,6	737,4
	B	47,73	484,19	- 11,0	-
		511,8	704,7	7,4	746,3
C	534,7	694,2	17,0	713,6	

End of table 1

Type of pigment	Method of pigment treatment	Initial temperature of transformation $T_p$ [°C]	Final temperature of transformation $T_k$ [°C]	Mass enhancement between $T_p - T_k$ [%mas]	Temperature of the total decomposition $T_{re}$ [°C]
Cadmium red 88-71	A	534,7	737,8	17,0	761,4
	B	41,05	490,55	- 5,7	-
		529,3	718,0	8,0	773,2
	C	71,0	491,55	- 3,4	-
		564,2	726,3	15,0	743,3

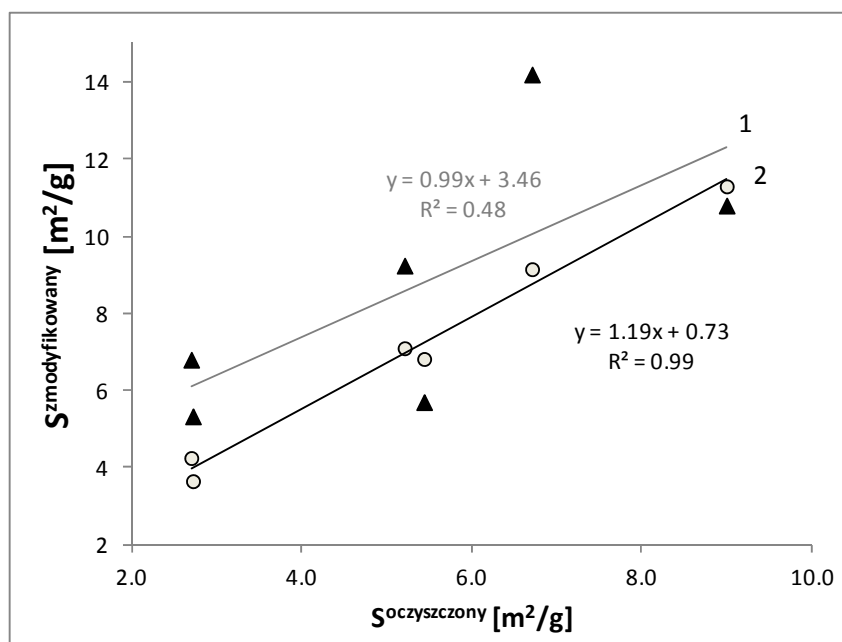


Fig. 1 – Changes of the surface area of pigments treated with acid (1) and alkali (2).

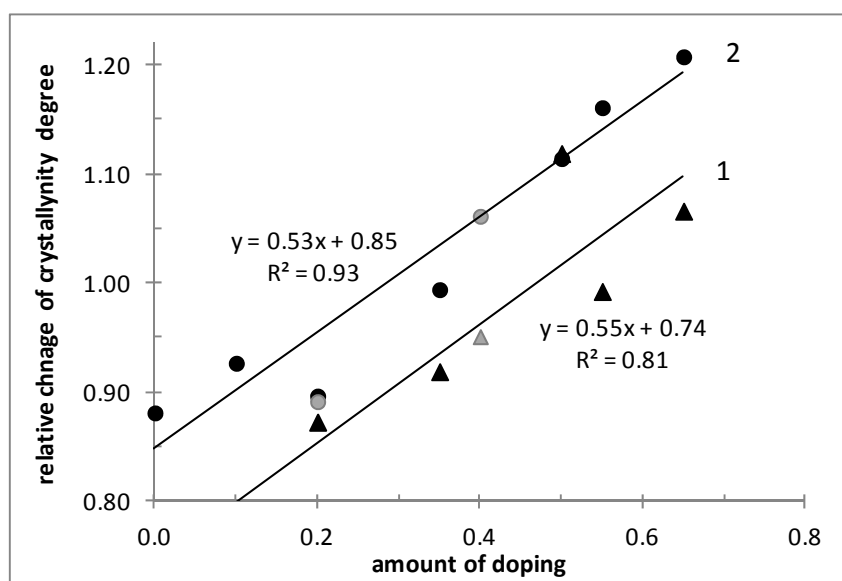


Fig. 2 – Change of crystallinity degree of pigments treated with acid (1) or alkali (2) as a function of CdSe or ZnS content. Black symbols represent CdSe, while gray symbols stands for ZnS inclusion.

Table 2 – The values of specific surface area of cadmium-based pigments purified and after treatment in alkaline or acidic medium

Name and symbol of pigment	Qualitative and quantitative chemical composition	Purified pigment $S_{10^3} [m^2/g]$	Pigment after treatment with base $S_{10^3} [m^2/g]$	Change of surface area %	Pigment after treatment in acid $S_{10^3} [m^2/g]$	Change of surface area %
Cadmium Yellow ST	CdS	5,22	6,04	15,7	2,70	-58,0
Cadmium Yellow WO-2	CdS · 0,2 ZnS	3,78	6,60	74,6	1,64	-56,6
Cadmium Yellow SO-1	CdS · 0,4 ZnS	3,16	6,14	95,2	1,40	-55,7
Cadmium Orange SZ-1	CdS · 0,1 CdSe	5,44	5,70	4,8	6,82	25,4
Cadmium Orange SW-1	CdS · 0,2 CdSe	2,72	5,33	49,0	3,65	34,2
Cadmium Red 88-3	CdS · 0,35 CdSe	9,00	10,80	20,0	11,30	25,6
Cadmium Red 88-4	CdS · 0,5 CdSe	5,21	9,24	77,4	7,10	36,3
Cadmium Red 88-7	CdS · 0,55 CdSe	2,70	6,80	152,0	4,25	57,4
Cadmium Red 88-71	CdS · 0,65 CdSe	6,71	14,20	112,0	9,15	36,4

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ  
АЗОТ-, ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТОВ  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА**

Мирошниченко Ю.А., Безносик Ю.А., \*Смирнова О.В., \*Зуб Ю.Л.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Juliana@ukr.net

\*Институт химии поверхности НАН Украины, olsmirnova2001@yahoo.com

В настоящее время возросло применение различных форм кремнезема в качестве селективных адсорбентов, носителей активной фазы катализаторов, загустителей дисперсионных сред, носителей для газовой хроматографии и т.п. Свойства этих материалов в значительной степени зависят от природы их поверхностного слоя и структурно-адсорбционных характеристик (величины удельной поверхности, сорбционного объема и диаметра пор).

Простыми и удобными способами получения аморфных сорбционных материалов на основе диоксида кремния, содержащих в поверхностном слое комплексообразующие функциональные группы, являются золь-гель и темплатный методы [1]. Изменяя условия синтеза, можно влиять на состав, строение и свойства функционализированных кремнеземов, а также на параметры их пористой структуры. Однако достоверные данные о структуре и поведении упомянутого поверхностного слоя можно получить путем квантово-химического моделирования этого слоя и сравнения результатов с данными, полученными с помощью экспериментальных физических методов [2].

Цель этой работы – изучение методом квантовой химии азот- фосфор- и серосодержащих фрагментов, моделирующих поверхность кремнезема с комплексообразующими группами. Такие группы образуют устойчивые комплексы с ионами тяжелых металлов и перспективны для применения, например, в твердофазной экстракции. Оптимизированные геометрии некоторых фрагментов приведены на рис. 1. Оптимизация геометрии, расчет полной энергии и ИК спектров этих фрагментов проводились методом DFT/ B3LYP/6-311+g(d,p).