

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 76
июль
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СОЛОВЙОВА К.Д., ПАШКОВА О.В., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., ХОМЕНКО Б.С., БІЛОУС А.Г. Вплив природи залізовмісного компоненту на фазовий склад, мікроструктуру та властивості гексафериту барію М-типу 3
- УЛУГ Б., ТЮРКДЕМІР Х.М., УЛУГ А., БЮЮКГЮНГЮР О., ЮЧЕЛ М.Б., СМІНТИНА В.А., ГРІНЕВИЧ В.С., ФІЛЕВСЬКА Л.Н. Структурні, спектроскопічні й термічні дослідження діхлордіацетилацетонату олова (IV), синтезованого у водному розчині 12
- МАЛЬОВАНІЙ С.М., ПАНОВ Е.В., ГЕНКІНА О.О., ГЛУЩАК Т.С., ЛАПШИН В.Ф. Поверхнева електропровідність допованих нанокристалів діоксиду стануму 18
- ЛИТВИН В.А., ГАЛАГАН Р.Л., МІНАЄВ Б.П. Експериментальне і теоретичне дослідження механізму формування срібних нанокластерів у реакції відновлення Ag^+ -йона 1,2-дигідроксиантрахіноном 24
- ГЕТЬМАН Є.І., ЯБЛОЧКОВА Н.В., КАНЮКА Ю.В. Визначення меж ізоморфного заміщення стронцію гадолінієм у структурі гідроксованадату 28
- КАПРАН А.Ю. Парціальне окиснення і розклад метанолу на структурованих металооксидних Cu–Zn–Ce-вмісних каталізаторах 32
- ІЩЕНКО О.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., ГАЙДАЙ С.В., МІСЧАНЧУК Б.Г. Адсорбційні властивості газочутливих матеріалів сенсора CO 37
- ФЕСЕНКО А.В., ДАЦЮК Ю.І., ПРУДІУС С.В., СОНЦЕВ В.М., БРЕЙ В.В. Прямий синтез бутилбутирату з *n*-бутанолу на Cu–Pd/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃-каталізаторі 40

Електрохімія

- КОЗІН Л.Х., БОГДАНОВА А.К., ЗАХАРЧЕНКО М.Ф. Вплив тіоціонату на кінетику і механізм розчинення золота в тіокарбамідних розчинах з окислювачем 44
- КОВАЛЬЧУК Є.П., МАКАРОВСЬКА Р.Є., КОВАЛИШИН Я.С., КОВАЛЬЧУК О.О. Відновлювальна конденсація катіонів арендіазонію на мідному катоді 51
- БЛІНКОВА Л.В., ВОРОБЕЦЬ В.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Фотоелектрохімічні та електрокаталітичні властивості плівок оксиду титану, модифікованного лантаном 56

Аналітична хімія

- ЧИВІРЬОВА Н.О., САХАРОВА О.О., АНТОНОВИЧ В.П., СТОЯНОВА І.В., СТОЯНОВ О.О., ЗІНЧЕНКО В.Ф., ТОПОРОВ С.В. Йонметричне визначення фтору у важкорозчинних функціональних матеріалах на основі фторидів рідкісноземельних елементів після розкриття комплексоутворюючими реагентами 59
- СКРИННИК М.М., МІЛЮКІН М.В. Визначення копланарних поліхлорованих біфенілів у біоті басейну Дніпра методом газової хроматографії / мас-спектрометрії 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СОЛОВЬЕВА Е.Д., ПАШКОВА Е.В., ИВАНИЦКИЙ В.П., ХОМЕНКО Б.С., БЕЛОУС А.Г. Влияние природы железосодержащего компонента на фазовый состав, микроструктуру и свойства гексаферрита бария М-типа	3
УЛУГ Б., ТЮРКДЕМИР Х.М., УЛУГ А., БЮЮКГЮНГЮР О., ЮЧЕЛ М.Б., СМЫНТЫНА В.А., ГРИНЕВИЧ В.С., ФИЛЕВСКАЯ Л.Н. Структурные, спектроскопические и термические исследования дихлор-диацетилацетоната олова (IV), синтезированного в водном растворе	12
МАЛЕВАНЬ С.М., ПАНОВ Э.В., ГЕНКИНА Е.А., ГЛУЩАК Т.С., ЛАПШИН В.Ф. Поверхностная электропроводность допированных нанокристаллов диоксида олова	18
ЛИТВИН В.А., ГАЛАГАН Р.Л., МИНАЕВ Б.П. Экспериментальное и теоретическое исследование механизма формирования серебряных нанокластеров в реакции восстановления Ag^+ -иона 1,2-дигидроксиантрахиноном	24
ГЕТЬМАН Е.И., ЯБЛОЧКОВА Н.В., КАНОКА Ю.В. Определение пределов изоморфного замещения стронция гадолинием в структуре гидроксованадата	28
КАПРАН А.Ю. Парциальное окисление и разложение метанола на структурированных металлооксидных Cu–Zn–Ce-содержащих катализаторах	32
ИЩЕНКО Е.В., ЯЦИМИРСКИЙ А.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., ГАЙДАЙ С.В., МИСЧАНЧУК Б.Г. Адсорбционные свойства газочувствительных материалов сенсора CO	37
ФЕСЕНКО А.В., ДАЦЮК Ю.И., ПРУДИУС С.В., СОНЦЕВ В.М., БРЕЙ В.В. Прямой синтез бутил-бутирата из <i>n</i> -бутанола на Cu–Pd/ZnO–ZrO ₂ –Al ₂ O ₃ -катализаторе	40

Электрохимия

КОЗИН Л.Ф., БОГДАНОВА А.К., ЗАХАРЧЕНКО Н.Ф. Влияние тиоционата на кинетику и механизм растворения золота в тиокарбамидных растворах с окислителем	44
КОВАЛЬЧУК Е.П., МАКАРОВСКАЯ Р.Е., КОВАЛИШИН Я.С., КОВАЛЬЧУК О.О. Восстановительная конденсация катионов арендиазония на медном катоде	51
БЛИНКОВА Л.В., ВОРОБЕЦ В.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства пленок оксида титана, модифицированного лантаном	56

Аналитическая химия

ЧИВИРЕВА Н.А., САХАРОВА О.А., АНТОНОВИЧ В.П., СТОЯНОВА И.В., СТОЯНОВ А.О., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТОПОРОВ С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами	59
СКРИННИК М.М., МИЛЮКИН М.В. Определение копланарных полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии	65

Contents № 7

Inorganic and Physical Chemistry

SOLOVJEVA Ye.D., PASHKOVA Ye.V., IVANITSKY V.P., KHOMENKO B.S., BELOUS A.G. Effect of iron-containing component nature on phase composition, microstructure and properties of barium hexaferrite M-type	3
ULUG B., TURKDEMIR H.M., ULUG A., BUYUKGUNGOR O., YUCEL M.B., SMYNTYNA V.A., GRINEVICH V.S., FILEVSKAYA L.N. Structure, spectroscopic and thermal characterization of bis(acetylacetonato)dichlorotin (IV) synthesized in aqueous solution	12
MALYOVANYI S.M., PANOV E.V., GENKINA Ye.A., GLUSHCHAK T.S., LAPSHIN V.F. Surface electro conductivity of doped tin dioxide nanocrystallines	18
LYTVYN V.A., GALAGAN R.L., MINAJEV B.P. Experimental and theoretical research of the reaction mechanism of the silver nanoclusters formation in Ag^+ ion reduction by 1,2-dihydroxyanthraquinon	24
GETMAN Ye.I., YABLOCHKOVA N.V., KANJUKA Yu.V. Identification of isomorphous substitution range of gadolinium for strontium in the structure of hydroxyvanadate	28
KAPRAN A.Yu. Partial oxidation and decomposition of methanol over structured metal oxide Cu–Zn–Ce-containing catalysts	32
ISCHENKO Ye.V., YATSIMIRSKY A.V., MAXIMOVICH N.P., GAYDAY S.V., MISCHANCHUK B.G. Adsorption properties of gas-sensitive materials of CO sensor	37
FESENKO A.V., DATSIUK Yu.I., PRUDIUS S.V., SONTSEV V.M., BREI V.V. One-pot synthesis of butyl butyrate from <i>n</i> -butanol over Cu–Pd/ZnO–ZrO ₂ –Al ₂ O ₃ catalyst	40

Electrochemistry

KOZIN L.F., BOGDANOVA A.K., ZAKHARCHENKO N.F. Effect of thiocyanate on the kinetics and mechanism of gold dissolution in thiocarbamide solutions with oxidant	44
KOVAL'CHUK Ye.P., MAKAROVSKAYA R.Ye., KOVALISHYN Ya.S., KOVAL'CHUK O.O. Reducing condensation of cationes of arendiazonium on copper cathode	51
BLINKOVA L.V., VOROBETS V.S., KOLBASOV G.Ya. Photoelectrochemical and electrocatalytic properties of titanium oxide films modified by La	56

Analitical Chemistry

CHIVIREVA N.A., SAKHAROVA O.A., ANTONOVICH V.P., STOYANOVA I.V., STOYANOV A.O., ZINCHENKO V.F., TOPOROV S.V. Determination of fluorine with fluoride-selective electrode in hard-to-decompose materials based on fluorides of rare-earth elements after decomposition by complexing reagents	59
SKRYNNYK M.M., MILYUKIN M.V. Gas chromatographic/mass spectrometric determination of coplanar polychlorinated biphenyls in biota of Dnieper river basin	65

УДК 549.73/546.43.72:[544.016.5]

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, В.П. Иваницкий, Б.С. Хоменко, А.Г. Белоус

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

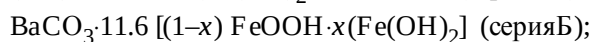
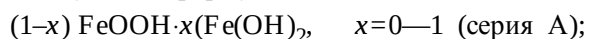
Исследовано влияние природы железосодержащего компонента (соотношение ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и природы аниона осадителя OH^- и CO_3^{2-}) на фазовый состав, микроструктуру и свойства гексаферрита бария М-типа. Определены параметры синтеза из растворов, позволяющие увеличить намагниченность нанодисперсного ГФБ.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время интерес к нанодисперсному гексаферриту бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита (М-тип) существенно возрос [1—9]. Это объясняется перспективностью использования ГФБ в производстве постоянных магнитов нового поколения [5], для разработки систем высокоплотной записи и хранения информации [10], различных современных СВЧ-устройств [6—7], а также для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [8—9]. Известно [11], что свойства ферритов существенно зависят от физико-химических свойств исходных реагентов, особенно от железосодержащего компонента. Из химических методов синтеза нанокристаллических ферритов, в том числе и гексаферритов, метод осаждения трудно растворимых компонентов не потерял своей актуальности и имеет ряд очевидных преимуществ по сравнению с золь-гель методом, особенно если речь идет о многотоннажном производстве. Наиболее привлекательным является карбонатно-гидроксидный прекурсор, отличающийся простотой осаждения компонентов и возможностью регулирования размера и формы частиц осадков. Немаловажным является также доступность и дешевизна исходных реагентов. Для получения ферритов из растворов обычно используют раствор железа (III) или (II) [11]. Однако систематических исследований, посвященных влиянию степени окисления исходного железа на ферритообразование, морфологию частиц ГФБ и их свойства в литературе недостаточно.

В связи с изложенным выше целью данной работы — исследование влияния степени окисления исходного железа (соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) и природы аниона осадителя (OH^- и CO_3^{2-}) на фа-

зовый состав, морфологию частиц и магнитные свойства ГФБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали три серии образцов, прекурсоры которых отвечают следующим формулам:



Гидроксидные осадки серии А получали осаждением из 1 М растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_2 и их смесей с различным соотношением $\text{Fe(III)} : \text{Fe(II)}$ при последовательном (ПОГ) и совместном (СОГ) осаждении гидроксидов (при ПОГ на осажденный гидроксид железа (III) осаждали гидроксид железа (II)).

Осадки серии Б получали осаждением карбоната бария из 1 М раствора BaCl_2 на соответствующие (предварительно осажденные) гидроксидные осадки железа с различным соотношением $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ (на осадки А). Осаждение гидроксидов проводили концентрированным раствором NH_4OH , а BaCO_3 — раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с добавлением NH_4OH при постоянном перемешивании.

Осадки серии В отличаются от осадков Б тем, что осаждение железа в них проводили не раствором NH_4OH , а $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Подачу реагентов в реактор осуществляли при постоянном строго контролируемом pH (с помощью блока автоматического титрования БАТ-15), при котором обеспечивается полное осаждение соответствующих компонентов. Осадки отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов NO_3^- и Cl^- , сушили на воздухе при комнатной температуре и при 350 К, а затем прокаливали при температуре 1073 К (образцы А) и в интервале 1173—1373 К (образцы Б и В).

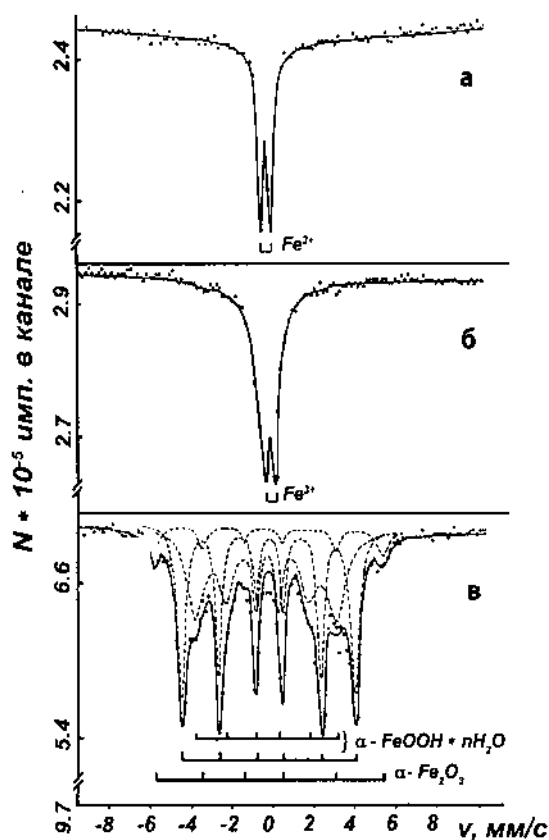
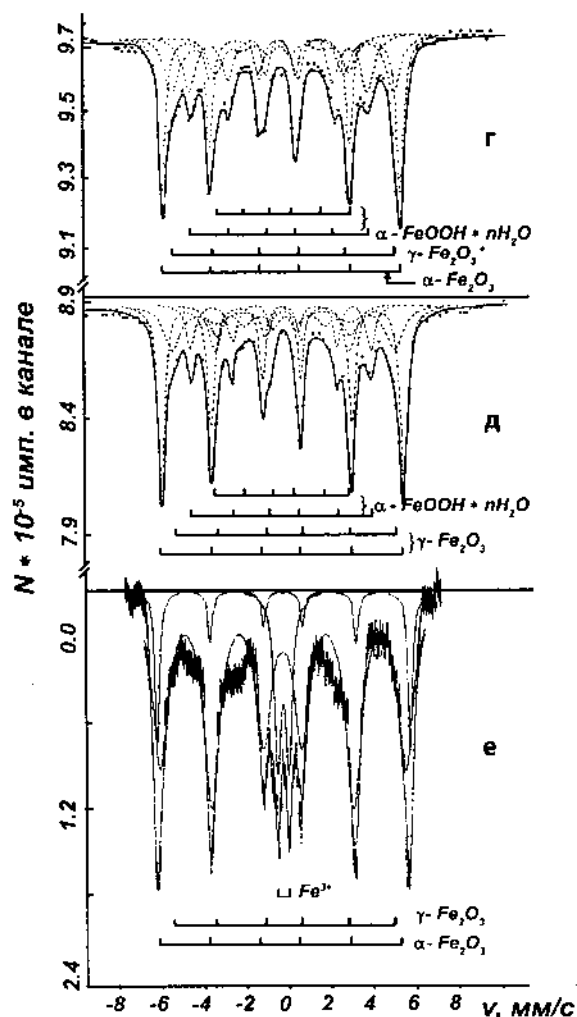


Рис. 1. Мессбауэровские спектры воздушно-сухих гидроксидно-оксидных осадков железа (III,II), полученных при различных условиях осаждения (ПОГ и СОГ) и соотношениях $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ (% мол.): 100:0 (а,б); 85:15, ПОГ (в); 50:50, ПОГ (г); 50:50, СОГ (д); 0:100 (е). Съемка при 300 К (а, в-е) и 77 К (б).



Фазовый состав образцов серии А исследовали методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры (МС) были получены на спектрометре динамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений с использованием анализатора АИ-4096. В качестве источника γ -квантов использовали ^{57}Co в матрице Сг. Температура поглоителя 300 и 77 К, а источника — 300 К. Калибровку шкалы скоростей проводили по положению линий α -Fe. Компьютерную обработку МС выполняли по методу наименьших квадратов.

Образцы Б и В исследовали методами рентгенофазового (РФА) и полнопрофильного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-ЗМ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10с). В качестве внешних стандартов были взяты SiO_2 (стандарт 2 Θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [12]. Для рентгенофазо-

вого анализа использовали базу данных ICSD.

Микрофотографии снимали на растровом электронном микроскопе рентгеновского микроанализатора ICXA-733 фирмы JEOL.

Средний размер частиц определяли методом усредненных диаметров при обработке микрофотографий [13].

Намагниченность образцов измеряли на магнитно-весовой установке, описанной в работе [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 представлены МС рентгеноаморфных воздушно-сухих (в/с) осадков, на рис. 2 — МС этих же образцов после их термообработки (серия А). В табл. 1 приведена характеристика исследуемых образцов и результаты компьютерной обработки их МС.

Мессбауэровский спектр воздушно-сухого образца 1(1), полученного осаждением гидроксида из раствора железа (III) (см. табл. 1), представлен

Т а б л и ц а 1

Параметры Мессбауэровских спектров гидроксидов и оксидов железа (серия А), полученных при различных условиях ^а

Образец	Fe ₂ O ₃ : FeO, % мол.	Фазовый состав	H _{эф} , кЭ	ИС	КР	Г	S, %
				мм/с			
1 (1)	100:0	Fe ³⁺	0	0.60(2) ^Г	0.72(2)	0.53(2)	100
1 (1) ^б	100:0	Fe ³⁺	0	0.74(2)	0.80(2)	1.01(2)	100
1 (2)	100:0	Fe ³⁺ (с.п.ф.) ^Б	0	0.62(2)	0.72(2)	0.53(2)	93(2)
1 (2) ^б	100:0	α-Fe ₂ O ₃	506(3)	0.66(2)	0.21(3)	0.23(5)	7(3)
		α-Fe ₂ O ₃	530(3)	0.75(2)	0.16(3)	0.50(4)	24(3)
		β-FeOOH I	470(3)	0.74(3)	0.19(6)	1.2(4)	34(7)
		II	437(3)	0.72(3)	0.09(5)	1.20(9)	42(4)
1 (3)	100:0	α-Fe ₂ O ₃	518(3)	0.63(1)	0.22(1)	0.32(1)	100
2 (1)	85:15, ПОГ	γ-Fe ₂ O ₃	468(3)	0.65(4)	0.04(3)	0.6(1)	4(1)
		α-FeOOH I	372(3)	0.66(2)	0.27(2)	0.58(2)	39(2)
		II	316(3)	0.67(2)	0.24(2)	1.8(1)	57(4)
2 (2)	85:15, ПОГ	γ-Fe ₂ O ₃	485(3)	0.60(3)	−0.06(3)	0.52(5)	5(1)
		α-FeOOH I	373(2)	0.64(2)	0.27(2)	0.57(2)	39(1)
		II	332(2)	0.65(2)	0.26(2)	1.57(5)	56(3)
2 (3)	85:15, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃	518(2)	0.63(2)	0.22(1)	0.31(2)	100
3 (1)	50:50, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃ + γ-Fe ₂ O ₃	491(3)	0.58(2)	0.01(2)	0.53(1)	37(1)
		γ-Fe ₂ O ₃	478(2)	0.59(3)	−0.09(5)	1.00(6)	24(2)
		α-FeOOH I	367(3)	0.59(2)	0.20(3)	1.00(5)	24(1)
		II	275(3)	0.74(9)	0.10(7)	0.98(7)	15(2)
		α-Fe ₂ O ₃	540(3)	0.77(2)	0.07(2)	0.37(2)	20(1)
3 (1) ^б	50:50, ПОГ	γ-Fe ₂ O ₃	527(3)	0.64(2)	−0.06(2)	0.58(1)	32(1)
		α-FeOOH	508(3)	0.72(2)	0.23(2)	0.57(1)	48(1)
		α-Fe ₂ O ₃	502(3)	0.57(2)	0.07(2)	0.48(2)	36(2)
		γ-Fe ₂ O ₃	478(3)	0.59(2)	0.10(3)	0.88(5)	25(2)
		α-FeOOH I	373(3)	0.65(2)	0.28(2)	0.99(3)	27(1)
3 (2)	50:50, ПОГ	II	273(3)	0.62(2)	0.16(4)	1.3(2)	12(2)
		α-Fe ₂ O ₃	518(2)	0.63(2)	0.21(2)	0.32(1)	100
		γ-Fe ₂ O ₃ I	494(3)	0.60(2)	0.00(1)	0.58(2)	45(1)
4 (1)	50:50, СОГ	II	451(3)	0.68(2)	0.06(3)	1.30(5)	25(1)
		α-FeOOH I	366(3)	0.66(2)	0.25(2)	0.63(3)	13(1)
		II	273(3)	0.71(2)	0.14(2)	0.89(3)	17(1)
4 (2)	50:50, СОГ	γ-Fe ₂ O ₃ I	494(1)	0.60(2)	0.00(1)	0.62(2)	54(1)
		II	454(3)	0.58(2)	0.01(3)	1.01(3)	9(1)
		α-FeOOH I	368(3)	0.65(2)	0.25(2)	0.61(2)	17(1)
		II	274(3)	0.67(2)	0.13(2)	1.20(4)	20(2)
		α-Fe ₂ O ₃	517(3)	0.62(2)	0.23(2)	0.31(2)	100
4 (3)	50:50, СОГ	α-Fe ₂ O ₃	517(3)	0.62(2)	0.23(2)	0.31(2)	100
5 (1)	0:100	Fe ³⁺ (с.п.ф.)	0	0.64(5)	0.72(4)	0.51(5)	11(4)
		α-Fe ₂ O ₃	504	0.63(5)	0.01(4)	0.40(4)	11(4)
		γ-Fe ₂ O ₃	483	0.62(5)	−0.03(4)	1.17(5)	78(3)
5 (1) ^б	0:100	Fe ³⁺ (с.п.ф.)	0	0.73(6)	0.68(4)	0.58(4)	7(5)
		α-Fe ₂ O ₃	535	0.73(6)	−0.04(4)	0.37(4)	17(4)
		γ-Fe ₂ O ₃	505	0.74(6)	0.04(4)	1.26(5)	76(4)
		α-Fe ₂ O ₃	505	0.74(6)	0.04(4)	1.26(5)	76(4)

^а H_{эф} — эффективное магнитное поле на ядре железа; ИС — изомерный сдвиг относительно нитропруссиды натрия; КР — квадрупольное расщепление; Г — ширина линии поглощения на половине высоты; S — относительная площадь компоненты в общем спектре; ^б измерение проводилось при температуре жидкого азота; ^в с.п.ф. — суперпарамагнитная фаза; ^Г в скобках после номера образца цифры 1,2,3 означают соответственно образец воздушно-сухой, после сушки и прокаливании; цифра в скобках после измеренных величин — погрешность в последнем знаке.

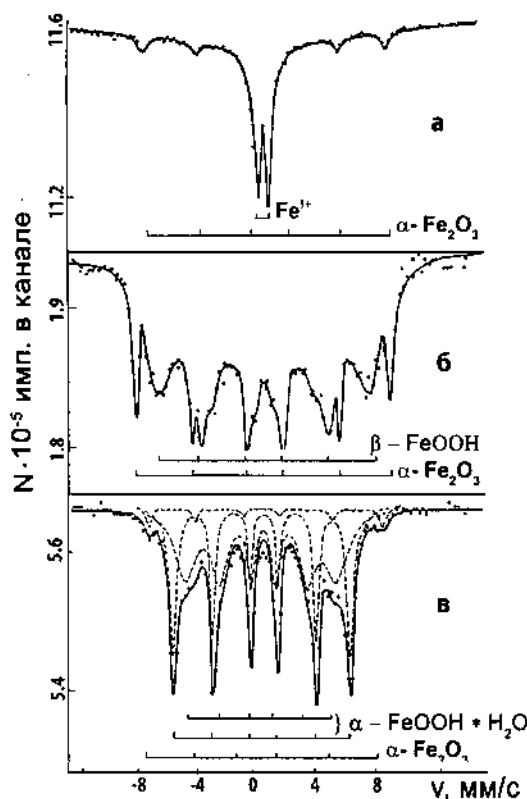
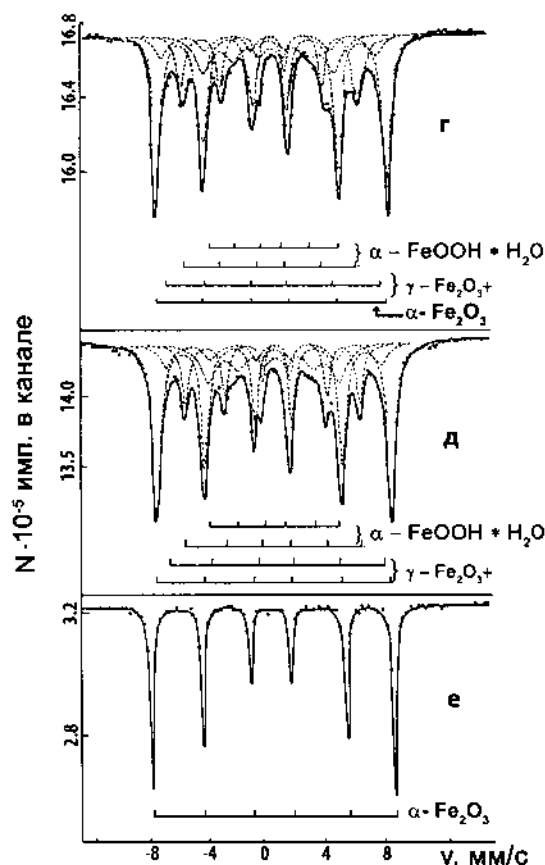


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов железа (III, II), полученных при различных условиях осаждения (ПОГ и СОГ) и соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ (% мол.), после их термообработки: 100:0 (а,б); 85:15, ПОГ (в); 50:50, ПОГ (г,е); 50:50, СОГ (д). Сушка при $T=350$ К (а–д), прокалка при 1073 К (е); съемка при 300 К (а, в–е) и 77 К (б).

квадрупольным дублетом с параметрами, характерными для высокоспиновых ионов Fe^{3+} , находящихся в кислородном октаэдрическом окружении (рис. 1, а). Понижение температуры образца до 77 К приводит к существенному росту ширины линий дублета, что указывает на релаксационный характер спектра, связанный с малыми размерами частиц (рис. 1, б). На МС этого же образца, высушенного при температуре 350 К (рис. 2, а), на фоне суперпарамагнитного дублета наблюдается более четкое проявление магнитной сверхтонкой структуры. По величине эффективного магнитного поля на ядрах $\text{Fe}^{3+}(H_{\text{эф}})$ слабоинтенсивный секстет приписан нами частицам гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (табл. 1, образец 1(2)) [15]. МС этого образца, измеренный при 77 К, представляет собой суперпозицию существенно уширенных секстетов, характерных для переходных между



суперпарамагнитным и ферромагнитным состоянием частиц (рис. 2, б). На фоне этого переходного спектра четко выделяются узкие линии секстета, отвечающего фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наряду с гематитом в слабо разрешенном релаксационном спектре этого образца выделены также два секстета (табл. 1, образец 1(2)) с параметрами, близкими к параметрам $\beta\text{-FeOOH}$ [16, 17]. Известно [18], что конечным продуктом старения рентгеноаморфного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является гегит ($\alpha\text{-FeOOH}$), а образование $\beta\text{-FeOOH}$ может проходить при нагревании ($T=350\text{—}370$ К) в маточном растворе осадка, полученного осаждением из водных растворов аммиаком. Это позволяет нам отнести квадрупольный дублет на МС образца 1(1) (рис. 1, а,б) к фазе суперпарамагнитного $\alpha\text{-FeOOH}$, трансформирующегося в $\beta\text{-FeOOH}$ в процессе нагревания при температуре 350 К (рис. 2, а,б).

Мессбауэровские спектры воздушно-сухих осадков, полученных при комнатных температурах из смеси растворов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ (образцы 2(1), 3(1) и 4(1), описываются тремя, четырьмя и четырьмя секстетам соответственно (см. табл. 1

и рис. 1, в–д). Секстеты с $H_{\text{эф}}=468\text{—}527$ и ИС= $=0.57\text{—}0.68$ отнесены к маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19, 20], а секстеты с $H_{\text{эф}}=273\text{—}372$ и ИС= $=0.59\text{—}0.74$ — к гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) [21, 22]. Появление двух компонент в спектре $\alpha\text{-FeOOH}$ является отражением значительной его обводненности [23, 24].

Мессбауэровский спектр образца 5(1), полученного осаждением гидроксидов из раствора железа (II), представлен линиями магнитного расщепления и дублетом квадрупольного расщепления (рис. 1, е). Компьютерное разделение спектров позволило выделить в них два секстета магнитного расщепления (рис. 1, е, табл. 1). Измерения МС при температуре 77 К привели к увеличению $H_{\text{эф}}$ первого секстета от 504 до 535 кЭ, а второго — от 483 до 505 кЭ. Указанные значения $H_{\text{эф}}$ первого секстета характерны для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а второго — для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Из сопоставления МС гидроксидно-оксидных образцов железа, представленных на рис. 1 и 2, видно, что картина МС образцов после сушки при 350 К (рис. 2) изменяется только для образца 1, полученного осаждением гидроксида из раствора железа (III).

Фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа по результатам мессбауэровской спектроскопии приведен в табл. 2. Прокаливание осадков железа при температуре 1073 К приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами МС, характерными для хорошо окристаллизованного гематита. Несмотря на различие фазового состава осадков (табл. 2) вид МС $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, е) и их параметры (табл. 1) идентичны.

Из табл. 2 следует, что введение в реакционную смесь железа (II) приводит к формированию фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Содержание $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в осадках возрастает с увеличением количества исходного железа (II) (образцы 2,3,5), а также при переходе от последовательного осаждения гидроксидов к совместному (образцы 3 и 4). Очевидно, что соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол., а также тесный контакт между частицами при СОГ обуславливают преимущественные условия для химического взаимодействия, приводящего к образованию магнетита (Fe_3O_4) и окислению

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа, полученный по результатам мессбауэровской спектроскопии

Образец	Условия осаждения		Фазовый состав, % мол.		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$, % мол.	Порядок осаждения	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	100:0	—	100	—	—
2	85:15	ПОГ	98	0	2
3	50:50	ПОГ	62.4	10.8	26.8
4	50:50	СОГ	43.6	0	56.4
5	0:100	—	11.8	16.1	72.1

его до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому выход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в СОГ по сравнению с ПОГ в 2 раза выше. Однако осадки СОГ характеризуются плохой фильтруемостью, а частицы образцов после сушки и прокалики образуют прочные агрегаты, требующие размола. Поэтому нами выбран метод последовательного осаждения карбоната бария на предварительно осажденные осадки гидроксидов и гидрокарбонатов железа (III) и (II) (серии А и Б соответственно).

На рис. 3 представлены микрофотографии некоторых гидроксидно-оксидных осадков железа (серия А). Из микрофотографий видно, что при осаждении осадков из раствора железа (III) формируются частицы пластинчатой (рис. 3, а), а из растворов железа (II) — игольчатой формы (рис. 3, б). Для магнетитового соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол. при совместном осаждении гидроксидов зафиксировано состояние, когда игольчатые частицы формируются в клубки (рис. 3, в). Та-

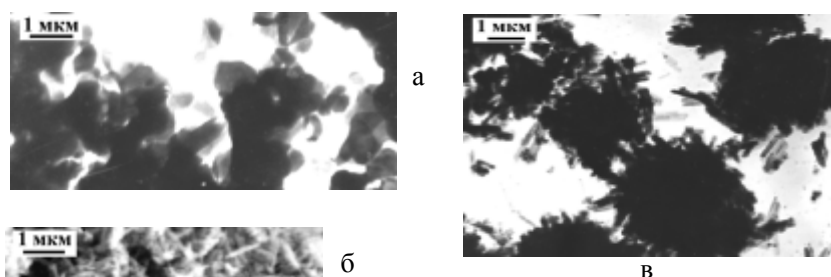


Рис. 3. Микрофотографии воздушно-сухих гидроксидно-оксидных осадков железа, полученных при осаждении из растворов железа (III,II) (серия А). $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 100:0$ (а); $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0:100$ (б); $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол. (в).

кая ориентация частиц, вероятно, обусловлена преимущественно электростатическим взаимодействием между частицами в этих условиях. Очевидно, что форма “вторичных” частиц, образующихся после термообработки осадков, определяется ориентацией “первичных”. Из анализа результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 3, можно сделать вывод о влиянии фазового состава осадков на морфологию частиц. Вероятно, что фаза α -FeOОН способствует формированию частиц с пластинчатой формой, а γ -Fe₂O₃ — с игольчатой.

При термообработке осадков, отвечающих системам Б и В (BaCO_3 —FeOОН—Fe(OH)₂ и BaCO_3 —FeOОН—FeCO₃) в интервале температур 1173—1373 К по данным РФА обнаружены только две фазы: α -Fe₂O₃ и ГФБ М-типа со структурой магнетоплюмбита (пр.гр. $D_6^4h(P6_3/mmc)$). Выход ГФБ (%) и удельная намагниченность насыщения в за-

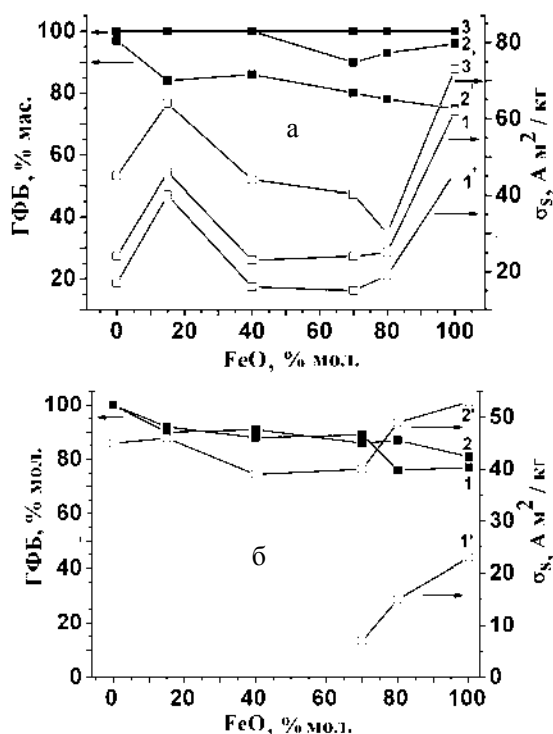


Рис. 4. а — Зависимость выхода гексаферрита бария (1–3) и удельной намагниченности насыщения (1'–3') от содержания FeO и температуры прокаливании образцов системы BaCO_3 —FeOОН—Fe(OH)₂ (серия Б): 1, 1' — 1173; 2, 2' — 1273; 3, 3' — 1323 К; б — зависимость выхода гексаферрита бария (1, 2) и удельной намагниченности насыщения (1', 2') от содержания FeO и температуры прокаливании образцов системы BaCO_3 —FeOОН—FeCO₃ (серия В): 1, 1' — 1273; 2, 2' — 1323 К.

висимости от содержания FeO (в общем количестве оксидов железа) и температуры прокаливании образцов Б и В приведены на рис. 4, а и б, а микрофотографии соответствующих образцов, прокаленных при температуре 1373 К — на рис. 5 и 6 соответственно. Как следует из рис. 4, а, выход ГФБ при термообработке при температурах 1173—1273 К (кривые 1, 2) уменьшается с увеличением количества железа (II) в исходных растворах и соответственно фазы γ -Fe₂O₃ в исследуемых прекурсорах (табл. 2). Это связано с тем, что наличие фазы дефектного γ -Fe₂O₃ в исследуемых прекурсорах способствует увеличению их активности [8] и, следовательно, смещению начала реакции ферритообразования в область более низких температур. Увеличение при этом количества фазы ГФБ затрудняет диффузию катионов, не вступивших в химическую реакцию, и замедляет скорость образования однофазного ГФБ.

Из рис. 4, а (кривая 2) следует, что образование однофазного ГФБ в системе BaCO_3 —FeOОН может проходить в интервале 1223—1273 К, а в системе BaCO_3 —Fe(OH)₂ — при более высоких температурах. При сравнении выхода ГФБ при термообработке в системах Б и В видно, что в последней процесс ферритообразования существенно замедляется (рис. 4, а, б, кривые 1, 2). Получить однофазный ГФБ в исследуемом интервале температур в системе В нам не удалось. Это можно объяснить тем, что при синтезе ГФБ в системе BaCO_3 —FeOОН лимитирующей стадией диффузионного режима может быть противодиффузия CO₂, образующегося при разложении BaCO_3 . Приведенные выше результаты подтверждают это. Скорость ферритообразования в системе В по сравнению с Б, вероятно, уменьшается вследствие диффузионных осложнений, обусловленных увеличением количества CO₂, образующегося при разложении BaCO_3 и FeCO₃.

Известно, что для улучшения магнитных характеристик ГФБ необходимо, чтобы его перемагничивание при приложении внешнего размагничивающего поля происходило путем вращения вектора намагниченности [25, 26]. Такой механизм может быть реализован, если частицы зерна поликристаллического ГФБ будут однодоменными [5, 25, 26]. Критический размер частицы (зерна) ГФБ ($D_{кр}$), при котором она становится однодоменной, составляет 1—1.3 мкм [25—28].

Как следует из рис. 5 и 6, размеры частиц образцов Б и В, полученных после термообработ-

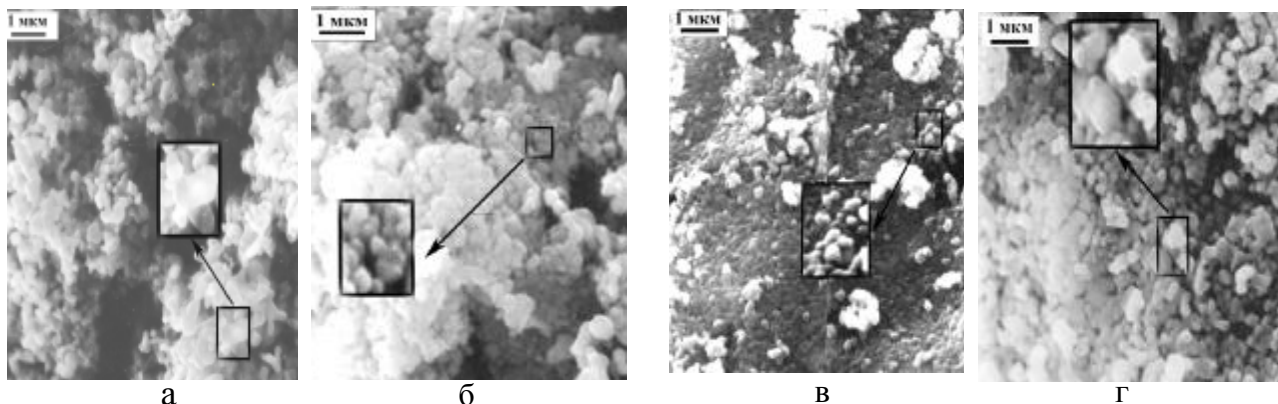
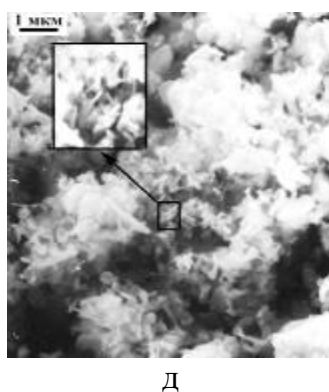


Рис. 5. Микрофотографии гексаферрита бария, полученного при термообработке ($T=1323$ К) образцов $\text{BaCO}_3\text{—FeOOH—Fe(OH)}_2$ (серия Б) с содержанием исходного FeO 0, 15, 40, 80 и 100 % мол. (а–д соответственно).



ки при 1323 К, изменяются в зависимости от количества железа (II) в пределах 90—1000 и 140—500 нм соответственно. Исходя из изложенного выше, размерность полученных порошков

ГФБ отвечает их однодоменности. Из анализа микрофотографий, представленных на рис. 3, 5 и 6, можно сделать вывод, что форма частиц железосодержащего компонента в прекурсоре оказывает влияние на форму частиц ГФБ.

Из микрофотографий образцов серии Б видно, что образцы, полученные из раствора железа (III) (рис. 5, а) и смеси железа (III) и (II) (при содержании FeO — 15 % мол.) (рис. 5, б), характе-

ризуются пластинчатой формой частиц с размерами пластинок $D_{\text{ср}}$ 220 и 300 нм соответственно. Увеличение содержания железа (II) до 40 % мол. FeO приводит к уменьшению размера пластинчатых частиц до $D_{\text{ср}}=90$ нм и образованию частиц с округлой формой (рис. 5, в). С дальнейшим повышением его содержания до 80 и 100 % мол. FeO размер пластинок увеличивается до $D_{\text{ср}} \sim 190$ и ~ 1000 нм с появлением наряду с ними изотропных и игольчатых частиц соответственно (рис. 5, г, д).

Для образцов серии В характерно образование частиц ГФБ с пластинчатой формой (рис. 6). Размеры частиц в зависимости от содержания FeO изменяются в пределах 140—500 нм (рис. 6, а–г).

Как следует из рис. 1, 2 и табл. 1, в гидроксидно-окисных осадках железа (III, II) ионов Fe^{2+} не обнаружено. Поскольку магнитная структура исследуемых образцов ГФБ определяется

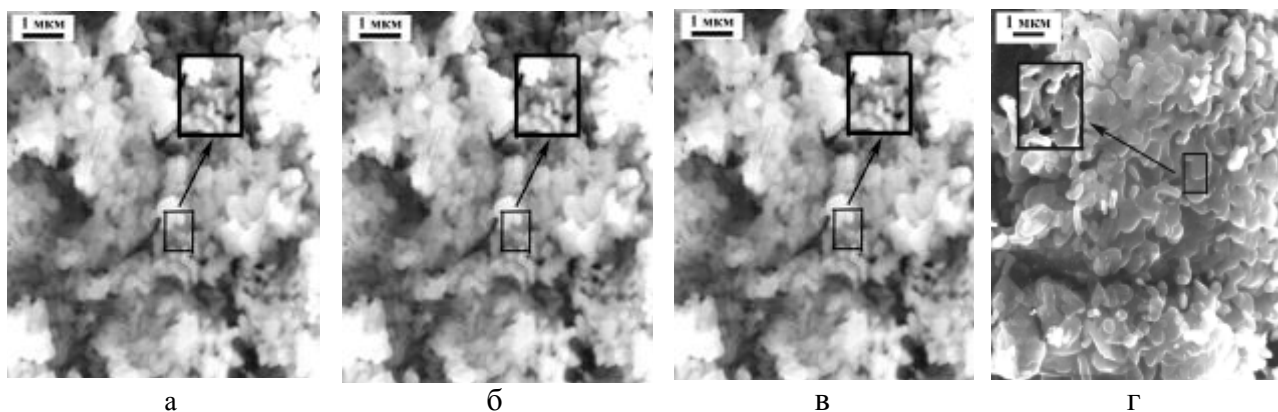


Рис. 6. Микрофотографии гексаферрита бария, полученного при термообработке ($T=1323$ К) образцов $\text{BaCO}_3\text{—FeOOH—FeCO}_3$ (серия В) с содержанием исходного FeO 0, 15, 40, 80 % мол. (а–г соответственно).

только одним сортом магнитных ионов — Fe^{3+} , их намагниченность зависит, в основном, от микроструктуры частиц. Это подтверждает корреляция концентрационных зависимостей намагниченности (δ_s) образцов Б и В, прокаленных при температуре 1323 К (рис. 4, а, кривая 3' и рис. 4, б, кривая 2'), и размера частиц $D_{\text{ср}}$ соответствующих образцов (рис. 7, а и б соответственно). Су-

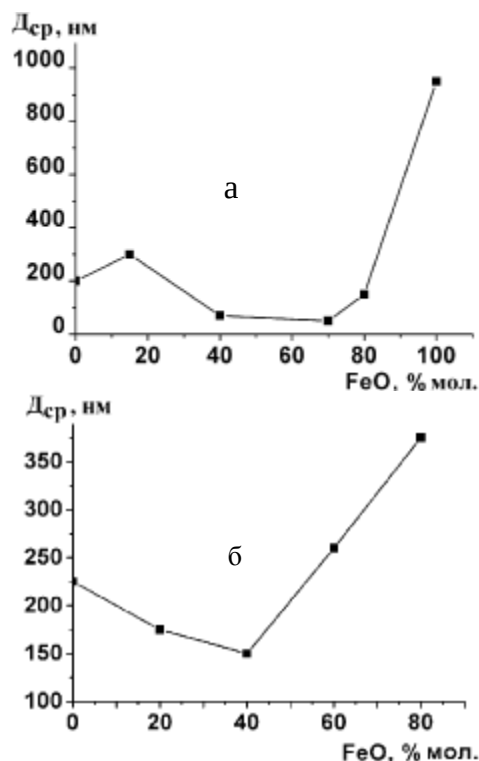


Рис. 7. Зависимость среднего размера частиц от содержания FeO (% мол.) в образцах серий Б (а) и В (б).

щественное уменьшение намагниченности насыщения с уменьшением размера частиц в пределах от 300 до 90 нм (рис. 4, а и рис. 7, а) может быть связано также с уменьшением при этом фактора анизотропии формы (отношение диаметра пластинки D к ее толщине h , D/h). Это видно на микрофотографиях образцов Б (рис. 5) и В (рис. 6). На рис. 5, в, г видно наличие сферических частиц, а на рис. 6, б, г имеются частички ГФБ, ось (001) которых расположена параллельно плоскости фотографии, что позволяет определить толщину пластинок. Как видно из рис. 6, б, г, для мелкодисперсных частичек толщина пластинок практически не меняется для образцов с различным диаметром пластинок. То есть с уменьшением D уменьшается

отношение D/h , и, следовательно, уменьшается способность к магнитному текстурированию. Это, вероятно, вызывает снижение намагниченности ГФБ (см. рис. 4, а, кривая 3', рис. 5 и рис. 4, б, кривая 2', рис. 6). На основании изложенного выше мы пришли к выводу, что в области однодоменности частиц ГФБ влияние анизотропии формы на намагниченность насыщения превалирует над влиянием дисперсности. Так, на концентрационной зависимости удельной намагниченности насыщения увеличение δ_s наблюдается для образцов Б, характеризующихся пластинчатой формой частиц и сравнительно большим размером пластинок (15 % FeO), а также образцов, содержащих крупные пластинчатые частицы с $D_{\text{ср}}=1.4$ мкм, $D/h=5-4$ совместно с иглообразными частицами (100 % FeO) (см. рис. 4, а, кривая 3', рис. 5 и 7, а). Намагниченность насыщения образцов В в интервале содержания FeO от 40 до 100 % мол. возрастает с увеличением $D_{\text{ср}}$, несмотря на уменьшение выхода ГФБ в этом интервале составов (рис. 4, б, кривые 2 и 2'; рис. 6 и 7, б). Эти результаты показывают целесообразность контроля и регулирования анизотропии формы частиц при синтезе нанодисперсного ГФБ из растворов.

Таким образом, методом МС установлен фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа в зависимости от соотношения ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в исходных растворах и порядка осаждения. Отмечено, что фазовый состав осадков железа определяет форму их частиц. Формированию анизотропных по форме частиц в виде пластинок способствует $\alpha\text{-FeOOH}$, а иглол — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исследовано влияние природы железосодержащего компонента (соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ и природы аниона осадителя OH^- и CO_3^{2-}) на процесс ферритообразования, морфологию частиц и магнитные свойства ГФБ М-типа. Показано, что частичное или полное замещение Fe(III) на Fe(II) в исходных растворах железа, а также замена иона осадителя OH^- на CO_3^{2-} замедляют получение однофазового ГФБ при термообработке карбонатно-гидроксидных осадков Ва и Fe.

Установлено, что метод осаждения гидроксидов карбонатов позволяет получать однодоменные нанодисперсии ГФБ ($D_{\text{ср}}=80-90$ нм) с анизотропией формы частиц (в виде пластинок). Показана возможность получения частиц ГФБ с округлой формой при использовании смеси исходных солей железа (III) и (II). Определены параметры синтеза

из растворов, позволяющие увеличить намагниченность нанодисперсного ГФБ (уменьшение количества ионов CO_3^{2-} в прекурсор, частичное замещение ионов Fe^{3+} на Fe^{2+} до 15 % мол. FeO , контроль и регулирование анизотропии формы частиц).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив природи залізовмісного компоненту (співвідношення йонів $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і природи аніона осаджувача OH^- і CO_3^{2-}) на фазовий склад, мікроструктуру та властивості гексафериту барію М-типу. Визначено параметри синтезу з розчинів, які дозволяють збільшити намагніченість нанодисперсного ГФБ.

SUMMARY. The effect of the nature of iron-containing precursor (the ratio of ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and the type of precipitating anion OH^- and CO_3^{2-}) on phase composition, microstructure and properties of M-type barium hexaferrite have been studied. The synthesis parameters from solution, which allow of nano-sized barium hexaferrite, have been determined.

1. Dimri M.C., Kashyap S.C., Dube D.C. // *Ceram. International*. -2004. -**30**. -P. 1623—1626.
2. Guorging Xu, Hongliang Ma, Minjiang Ihong et al. // *J. Magn. Materials*. -2006. -**301**. -P. 383—388.
3. Mali A., Atail A. // *J. Alloys and Comp.* -2005. -**399**. -P. 245—250.
4. Frey N.A., Heinal R., Srinath S., Dudnay N.I. // *Materials Res. Bull.* -2005. -**40**. -P. 1286—1293.
5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // *Усп. химии*. -2005. -С. 539—569.
6. Зависяк И.В., Костенко В.И., Чамор Т.Г., Чевнюк Л.В. // *Журн. техн. физики*. -2005. -**75**, № 4. -С. 128—130.
7. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et. al. // *J. Appl. Phys.* -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
8. Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al. // *Progress in Solid State Chemistry*. -2009. -P. 1—14.
9. Hoell A., Muller R., Heinemann A., Wledenmann A. // *Magneto hydrodynamics*. -2006. -**39**, № 1. -P. 109—116.

10. Chou T.S., Doh J., Je J.H., Noh D.Y. // *J. Appl. Phys.* -1999. -**86**, № 4. -P. 1958—1964.
11. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. // *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. -М.: Металлургия, 1979.
12. *Certificate of Analysis Standart Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction*. Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
13. Саятников С.А. *Стереохимическая металлография*. -М.: Металлургия, 1976.
14. Клочай И.Ф., Давидович А.Г., Тименко А.Г. и др. // *Порошк. металлургия*. -1997. -№ 4.
15. *Химическое применение мессбауэровской спектроскопии* / Под ред. В.И. Гальданского, М.М. Крижановского, В.В. Храпова. -М.: Мир, 1970.
16. Гончаров Г.К., Ефимов А.А., Калямин В.В., Тамилов С.Б. // *Журн. общ. химии*. -1979. -**48**, № 10. -С. 2398—2408.
17. Вознюк П.О. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -Киев, 1974.
18. Чалый В.П. *Гидроокиси металлов*. -Киев: Наук. думка, 1972.
19. Bauminger R., Cohen S.V., Marinov A. et. al // *Phys. Rev.* -1961. -**122**, № 5. -P. 1447—1450.
20. Суздаев И.П. *Динамический эффект в гамма-резонансной спектроскопии*. -М.: Атомиздат, 1979.
21. Nakamura T., Shimizu S. // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* -1964. -**42**, № 5. -P. 299—318.
22. Takada T., Kiyama M., Bando I. // *J. Phys. Soc. Japan*. -1964. -№ 19. -P. 1774—1779.
23. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразова Т.К. // *Кристаллография*. -1976. -**21**, № 4.
24. Hrynkuwicz A., Kuigawezuk D., Tomala K. // *Phys. Lett.* -1965. -**17**, № 2. -P. 93—95.
25. Круничка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. -М.: Мир, 1976. -Т. 2.
26. Смит Л., Вейн Х. *Ферриты*. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
27. Wernsdorfer W., Mailly D., Benoit A. // *J. Appl. Phys.* -2007. -P. 5094.
28. Martin I.I., Noguas I., Liu K. et. al. // *J. Magn. Magn. Materials*. -2003. -P. 256, 449.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт геохимии, минералогии и рудообразования
НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2010

UDC 54.03

B. Ulug, H.M. Turkdemir, A. Ulug, O. Buyukgungor, M.B. Yucel,
V.A. Smyntyna, V.S. Grinevich, L.N. Filevskaya

STRUCTURE, SPECTROSCOPIC AND THERMAL CHARACTERIZATION OF BIS(ACETYLACETONATO)DICHLOROTIN(IV) SYNTHESIZED IN AQUEOUS SOLUTION

Bis(acetylacetonato)dichlorotin(IV) is synthesized from the aqueous solutions of tin(IV) chloride and acetylacetone followed by vacuum drying at room temperature. DTA/TGA, FTIR, UV-VIS, X-ray powder and single crystal, mass spectra and elemental analysis are performed to characterize the product. X-ray powder diffraction suggests that the sample may contain some impurities such as SnO, SnO₂ and Sn₂O₃ while the mass spectra indicates the existence of Sn(acac)₄, which is arguable due to the steric effect. Single crystal investigation reveals that the product synthesized in aqueous solution is Sn(acac)₂Cl₂, crystallized in monoclinic system in space group C2/c with unit cell constants $a=13.983(2)$, $b=7.8928(8)$, $c=13.7889(19)$ Å and $\beta=107.601(11)^\circ$, whose volume is 1.43 % smaller than the one synthesized in dry toluene.

INTRODUCTION. High optical transmittance together with high conductivity makes tin oxide a material useful for many promising technological applications such as gas sensors [1—6], photo-conducting devices [7], spectrally selective reflectors and dye-based solar cells [8—10], ultrafiltration membrane [11], transparent conductive glasses [12] and molecular shape recognition [13]. Due to its unique properties, tin oxide has been gaining even increasing attention both on methods of preparation [14—24] and its electrical and optical properties [15, 25].

Several methods for the preparation of tin oxide films and nanoparticles have been previously reported such as sonochemical [15], modified successive ionic layer adsorption and reaction [16], chemical vapor deposition [17], magnetron sputtering [18], pyrolysis of thin organometallic compounds [19, 20], evaporation of tin in oxygen atmosphere [19, 20], spray pyrolysis [21], sol-gel [14, 22], solution phase synthesis [23], molecular-beam deposition [24]. The synthesis of tin oxide nanoparticles with high crystallinity, homogeneous composition, and well-defined particle morphologies with narrow size distributions is of particular technological interest since grain size and morphology are extremely important on the electrical and optical properties as well as the gas sensitivity of tin oxides [6, 26—28]. Some of the methods used in producing tin oxide films are too expensive to employ in mass production while some suffer from broad particle size distribution which is extremely difficult to control. In these respect sol-gel methods gain importance since the particle size as well as the structure of tin oxide can be controlled in many ways such as changing the concentration of

precursor solution, heat treatment conditions.

Sol-gel methods are usually based on the decomposition of a complex of Sn(IV) and acetylacetone, H(acac), namely Sn(acac)₂Cl₂, produced by different methods [29—32], which involve some tedious and time consuming processes since Sn(acac)₂Cl₂ is prepared in solvents such as chloroform [31] and dry toluene [32]. We report here a new simple method for the synthesis of Sn(acac)₂Cl₂ in aqueous solution and fully characterize the reaction product and its crystal structure using differential thermal analysis/thermo gravimetric analysis (DTA/TGA), elemental analysis, ion chromatography, Fourier transform infrared (FTIR), Ultraviolet-Visible (UVVIS), ¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), XRay Diffraction (XRD) and Mass Spectrum (MS).

EXPERIMENTAL PART. Synthesis. 5 mL of 25 % water solution of NH₄OH is added into a freshly prepared solution of 0.12 mol (14 mL) Tin(IV) chloride dissolved in 50 mL icecold double distilled water. The solution is then poured into a solution of 0.5 mol (50 mL) acetylacetone dissolved in 250 mL double distilled water held at 40 °C. Although thick and white sediment immediately appears, mixture is kept mixing for two hours. 600 mL distilled water is added in before it is allowed to settle down for 15 minutes. Sediment is then filtered and washed by double-distilled water subsequent to drying at 10⁻² mbar. Washing and drying processes are repeated once more with benzene to remove some possible organic residues. The product is crystallized by slow evaporation of acetone in which it is dissolved in at room temperature. All reagents are of AR grade.

Characterization. FTIR absorbance spectrum of

the samples is measured by Bruker–Tensor 27 spectrometer with 1.0 cm^{-1} interval with a resolution of 2 cm^{-1} . 20 scans are performed in the range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Solid samples are pelletized with dried KBr. UV-VIS absorbance spectra of the samples dissolved in acetone are recorded at room temperature in the wavelength range $300\text{--}1000\text{ nm}$ using Varian-Cary 100 Bio UV-VIS spectrophotometer.

Simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis are carried out with a Perkin–Elmer Exstar 6000 analyzer in air and nitrogen atmospheres with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Carbon and hydrogen content are determined using Euro EA 2300 elemental analyzer whereas Cl and Sn analysis are performed after dissolving the product in HNO_3 using Waters 432 ion chromatography and Perkin Elmer ICP-OES Optima 2100 DV, respectively. ^1H and ^{13}C NMR spectra are recorded on a Varian AS 400 spectrometer operating at 400 MHz .

Powder XRD data is collected on Rigaku–Rad B-DMAXII diffractometer with graphite-monochromated $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.54056\text{ \AA}$) from 2 to 80° (2θ) in steps of 0.01° whereas single crystal data are collected on a graphite-monochromated Stoe IPDS-II diffractometer using $\text{MoK}\alpha$ -radiation ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$). Powder and crystal data are collected at room temperature. Single crystal data collection and cell refinement are performed using X-AREA [33] while data reduction is accomplished using X-RED32 [33]. SHELXL-97 [34] program system is used for solving and refining the crystal structure.

Mass spectrum is recorded using Agilent 6300 Series LC/MS system.

RESULTS AND DISCUSSION.

Thermal decomposition of the product (fig. 1) consists of several stages. Weight loss observed between the room temperature and $192.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ which is about 4.0% is likely due to the evaporation of adsorbed and hydrated water. A well defined endothermic peak appearing at $204.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ is associated with the melting point. TGA and DTA data (fig. 1), reveals an oxygen-related structuring in temperature range $192.0\text{--}308.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, one at $277.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the other at $286.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Slight increase in the slope of TGA data in air at $277.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ suggests that this might be related to

the reaction of thermally decomposed fragments either with oxygen and/or hydrogen before they leave the structure. This is supported by the lack of steepness in DTA curve obtained in nitrogen atmosphere at the same temperature range. The strong exothermic peak appeared between 620 and $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the DTA curve taken in air is not observed in the curve taken in nitrogen. Exothermic peak observed in air at around $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponds to weight loss of 1.5% and may due to combustion of organic residues be formed by the decomposition of acetylacetonate. Further increase in temperature does not result in any more weight loss. Residual weight at $308.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in fig. 1 is about 28% and can be associated with SnO_2 content of the product.

C, H, Sn and Cl contents of the product, which are 29.28 , 3.41 , $30.90 \pm 1.1\%$ and $16.50 \pm 0.60\%$, respectively, are comparable with the elemental ratios calculated for $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (30.97 , 3.64 , 30.61 and 18.28% , respectively) and for $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28.34 , 4.28 , 28.00 and 16.73% , respectively). Although C, H and Sn content of the product are quite in agreement with $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, measured Cl content addresses $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. TGA result given in fig. 1 from which a residual weight of 28% is calculated seems to support it too. However, considering the sublimation of Sn that may take place during the heating, thermal analysis can be expected to present lower Sn content than what it should be. It can thus be argued that the results of thermal and elemental analysis are consistent and suggest the formula $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$.

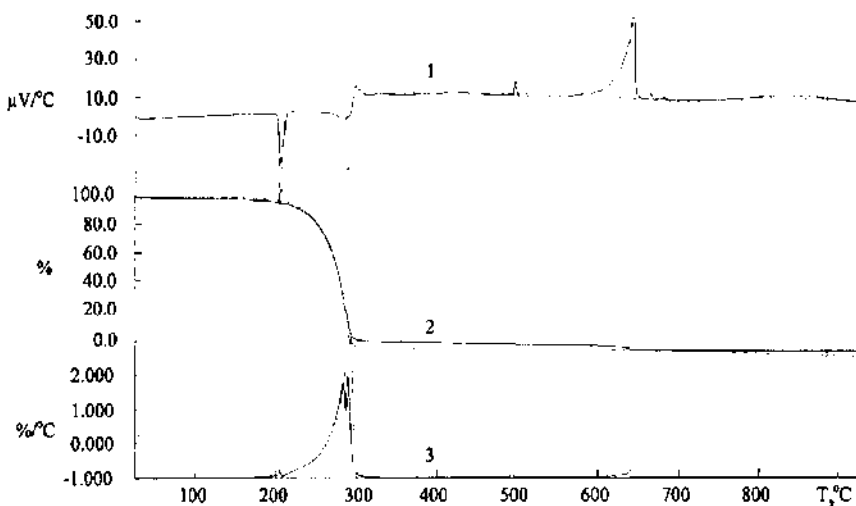


Fig. 1. DTA (1), TGA (2) and DTG (3) results of the product. Solid and broken lines represent the data taken in nitrogen and air, respectively.

Methyl group of acetylacetonato (acac) exhibits equal intensity singlet at 2.122 and 2.214 ppm due to CH_3 groups while CH protons gives singlet at 5.709 ppm in the ^1H NMR spectrum of the sample. ^{13}C NMR resonances located at 27.973 and 102.655 ppm correspond to CH_3 and CH groups of acac, respectively, whereas the signals due to C=O and C—O groups appear at 195.856 and 196.421 ppm, respectively. As one may expect the amplitude ratio of the signals arising from CH and CH_3 groups is about 1/3 in ^1H NMR and signals from CH, C—O, C=O and CH_3 groups are about 1/2 in ^{13}C NMR.

FTIR absorbance spectra of the product exhibits strong bands in the range $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ and some weak bands placed on a small broad band located between 2400 and 3600 cm^{-1} (fig. 2). None of the characteristic bands of benzene are observed on FTIR spectra of the sample indicates the effective removal of benzene. Vibrations extending from 2500 to 3600 cm^{-1} have related to the presence of hydrogen bond involved in O—H oscillators arising from SnOH groups and/or adsorbed water molecules [35]. Based on Density Functional Theory (DFT) some bands appearing between 3031 and 3108 cm^{-1} are however assigned to $\nu(\text{CH})_{\text{methyl}}$ and $(\text{CH})\text{CH}_3$ [36]. All but the vibration at 810 cm^{-1} match quite well with the IR active bands of $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ [36]. Vibrations between 415 and 590 cm^{-1} are assigned to the coupled modes of (SnO), (OSnCl), (OSnO) and (OSnCl/ OSnO)

[30, 35, 36] while the strong vibrations appearing at 1540 and 1570 cm^{-1} were related to the enol form of acetylacetonate group bonded to tin [35, 36]. It can therefore be argued with confident that all (acac) groups are bonded to tin to form a complex and no free acetylacetonate exists in the product.

UV-VIS spectrum of the sample reveals strong absorbance at 331.6 nm due to (acac) group and confirms the FTIR results that acetylacetonate is bonded to tin. X-ray powder diffraction result (fig. 3), indicates that all peaks are due to $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ though some impurities which can be attributed to SnO, SnO_2 and Sn_2O_3 are also present.

Signals in the mass spectra of the product (fig. 4), are grouped at around 515.3 , 417.0 , 353.0 , 314.3 , 289.0 and 101.1 m/z in which the highest occurrence is at 353.0 m/z . 515.3 m/z at which the signal has the lowest occurrence ($1/33^{\text{th}}$ of the highest peak at 353.0 m/z) is consistent with $\text{Sn}(\text{acac})_4$. Signal at 416.1 m/z can be related to $\text{Sn}(\text{acac})_3$ e.g., one of four (acac) groups in $\text{Sn}(\text{acac})_4$ is fragmented. Signals at 353.0 m/z and 317.95 m/z correspond to the fragments of

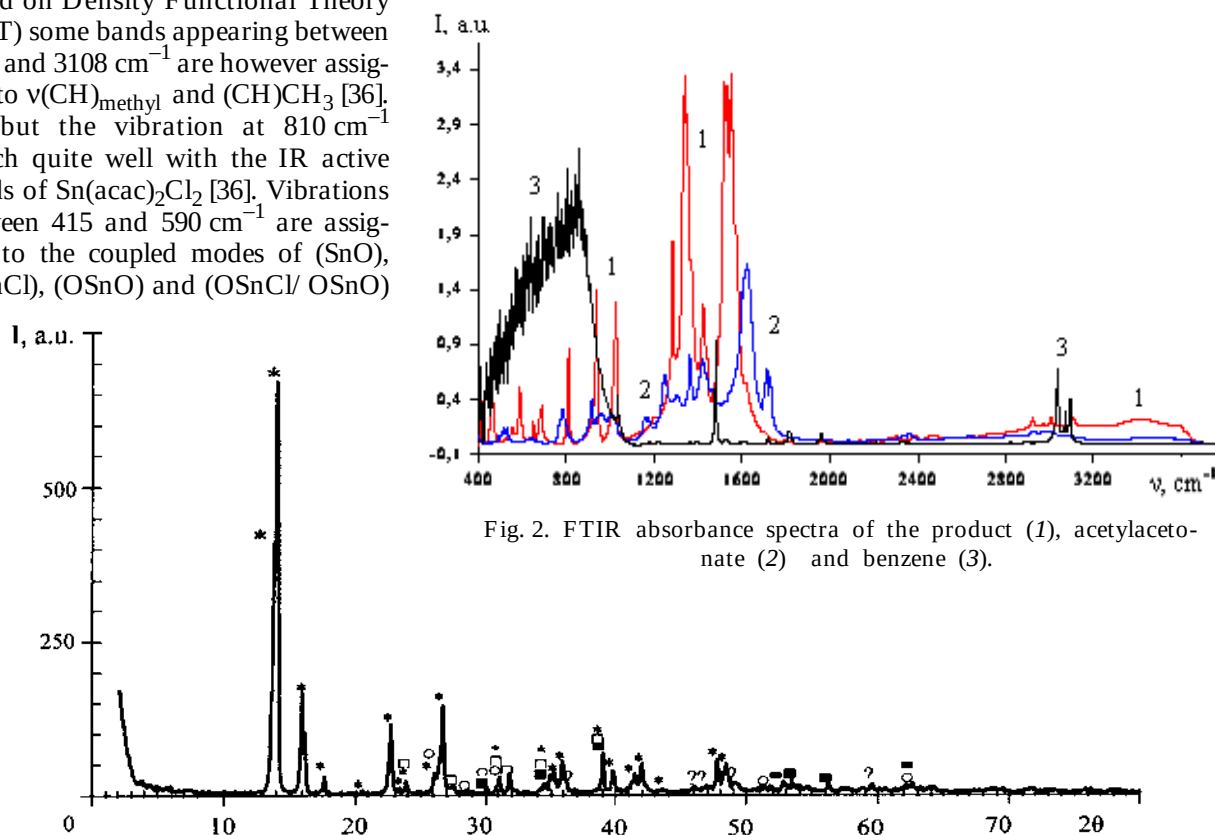


Fig. 2. FTIR absorbance spectra of the product (1), acetylacetonate (2) and benzene (3).

Fig. 3. Powder XRD pattern of the product. * — $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, • — SnO, o — SnO_2 , • — Sn_2O_3 , ? — unknown.

$\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, namely $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}$ and $\text{Sn}(\text{acac})_2$ in which one and two chlorine atoms are removed, respectively. The signal at $289.0\text{ }m/z$ is consistent with $\text{Sn}(\text{acac})$ while the one at $101.1\text{ }m/z$ is related to $\text{H}(\text{acac})$. Mass spectra of the product is in line with powder XRD data that the product is essentially $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ but contains some traces of $\text{Sn}(\text{acac})_4$.

Single crystal investigation confirms that the product is $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, crystallized in monoclinic system in space group $C2/c$ with unit cell constants $a=3.983(2)$, $b=7.8929$, $c=13.7889(19)\text{ \AA}$ and $\beta=107.601(11)^\circ$. Molecular structure of $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ is depicted in fig. 5 while the crystal data and the measured bond lengths and angles are summarized in table 1 and table 2, respectively *. Unit cell parameters a , b and c given in table 1 differ 0.67 %, -0.34% and -1.82% , respectively, from that of the samples produced in dry toluene [32]. Consequence of this, the unit cell volume of our product is smaller by 1.43 % while the density is higher by 1.41 % compared to the one produced in dry toluene [32]. Although $(\text{acac})^-$ in some cases binds to metals through the central carbon atom, C3 in fig. 5, molecular structure acqui-

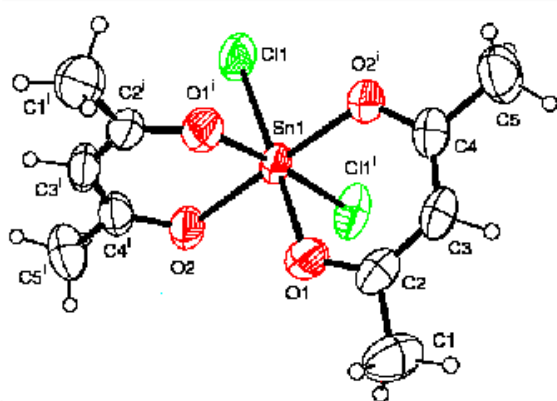


Fig. 5. Molecular structure of $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$.

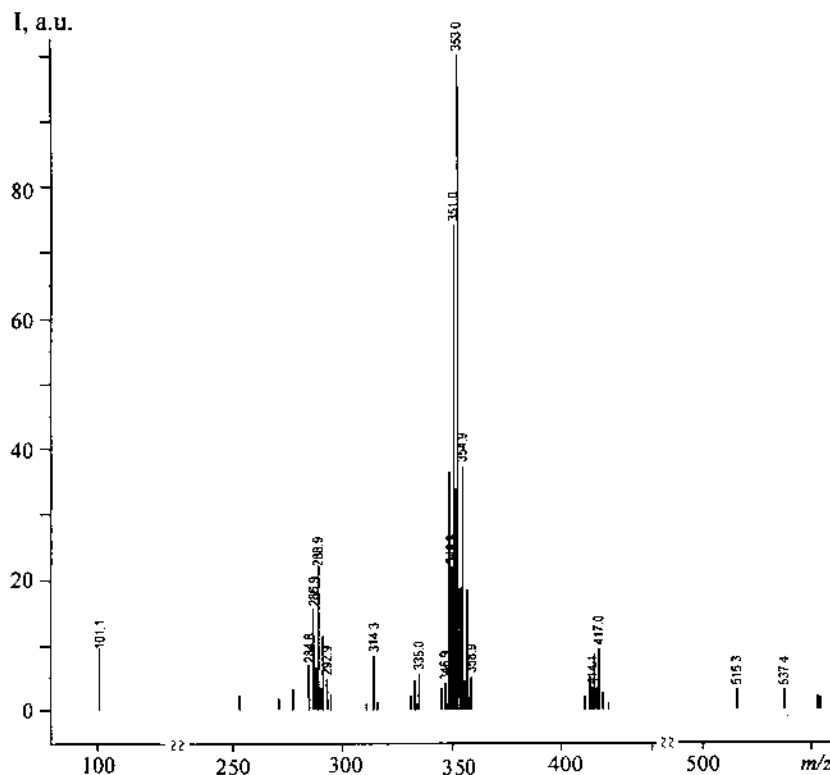


Fig. 4. Mass spectrum of the product.

red indicates that it is bonded to tin atom through oxygen.

Signals at $515.3\text{ }m/z$ and $416.1\text{ }m/z$, which correspond to $\text{Sn}(\text{acac})_4$ and to $\text{Sn}(\text{acac})_3$, respectively, in fig. 4 suggest the presence of $\text{Sn}(\text{acac})_4$ and $\text{Sn}(\text{acac})_3\text{Cl}$ in the product. Signal at $416.1\text{ }m/z$ could only be due to the fragments of $\text{Sn}(\text{acac})_4$ and/or $\text{Sn}(\text{acac})_3\text{Cl}$ since $\text{Sn}(\text{acac})_3$ can not exist as a free standing compound. Such a possibility is not supported by thermal analysis since DTA reveals very sharp melting point at 204.0°C (fig. 1). Although DTA obtained in air indicates some complexities around 300°C , which could be related to the impurities such as those $\text{Sn}(\text{acac})_4$ and $\text{Sn}(\text{acac})_3\text{Cl}$, its wane in DTA taken in nitrogen atmosphere excludes such possibility. In this respect, FTIR and UV-VIS spectra are not so diagnostic though powder XRD should be more indicative. Library search of powder XRD indicates the existence of SnO , SnO_2 and Sn_2O_3 impurities (fig. 3), despite the fact that the

* CCDC 735456 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Table 1

Crystal data and structure refinement parameters of bis-(acetylacetonato)dichlorotin (IV)

Parameters	Crystal data
Empirical formula	Sn(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ Cl ₂
Formula weight	387.80
Temperature, K	296
X-ray, Å	MoK _α , 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13.983(2), 7.8928(8), 13.7889(19)
α, β, γ, °	90.00, 107.601(11), 90.00
<i>Z</i>	4
<i>V</i> , Å ³	1450.5(3)
<i>D</i> , g/cm ³	1.776
Absorption coefficient, mm ⁻¹	2.16
№ of reflection collected	3440
Theta range for data collection	3.00–26.50
Independent reflections	1474
Measurement	Stoe IPDS-II
Monochromator	Plane graphite
Structure determination	SHELXL-97
Absorption correction	Integration Stoe X-RED
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0213
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0231
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0.0583
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.145
Peak and hole, Å ³	0.297, –0.674

sample is prepared at room temperature. Since XRD data of such compounds are not known no further comment is possible.

It should also be noted that yield of Sn(acac)₄ must be very low for the conditions deployed since it does not appear in significant amount despite the fact that the molar ratio of the constituents, namely M[SnCl₄] to M[H(acac)], is kept 1/4 or lower. Molecular structure depicted in fig. 5 and the data given in table 2 suggest that attaching the third and forth (acac) units to Sn atom can not be so straightforward due to the steric effect.

CONCLUSION. Bis(acetylacetonato)dichlorotin (IV) is synthesized from the aqueous solutions of tin (IV) chloride and acetylacetone followed by vacuum drying at room temperature. All the analysis performed are consistent and suggest that the pro-

Table 2

Some selected bond lengths (Å) and angles (°) of bis(acetylacetonato)dichlorotin (IV)

Bond	Bond length, Å	Bond	Angle, °
Sn(1)–O(1)	2.0733(17)	O(1)–Sn(1)–O(1) ^{i*}	84.08(7)
Sn(1)–O(2)	2.058(2)	O(1)–Sn(1)–O(2) ⁱ	86.69(8)
Sn(1)–Cl(1)	2.3543(9)	O(2)–Sn(1)–O(2) ⁱ	172.22(6)
O(1)–C(2)	1.280(3)	O(1)–Sn(1)–Cl(1)	173.36(5)
O(2)–C(4)	1.296(3)	O(2)–Sn(1)–Cl(1)	93.74(6)
C(1)–C(2)	1.491(4)	Cl(1)–Sn(1)–Cl(1) ⁱ	97.00(3)
C(2)–C(3)	1.381(4)	C(2)–O(1)–Sn(1)	125.33(17)
C(3)–C(4)	1.390(4)	C(4)–O(2)–Sn(1)	124.70(17)
C(4)–C(5)	1.490(5)		

* Symmetry code *i*: 1–*x*, *y*, $\frac{1}{2}$ –*z*.

duct is essentially Sn(acac)₂Cl₂. Single crystal data reveals that Sn(C₅H₇O₂)₂Cl₂ crystallized in monoclinic system in space group C2/c with unit cell dimensions *a* = 13.983(2), *b* = 7.8929, *c* = 13.7889(19) Å and β = 107.601(11)°. The unit cell is found to be about 1.43 % smaller than the one synthesized in dry toluene. Mass spectra indicates the existence of Sn(acac)₄ in the product whereas the molecular structure obtained makes it disputable due to the steric effect.

The authors gratefully acknowledge the financial support of The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under the Grant N 107T277 and the support of Ministry of Ukraine for Education and Science under the Grant N M/349-2008. BU, AU and BMY also acknowledge the support of Akdeniz University, Turkey. Authors specially thank to prof. Dr. H. Ibrahim Adiguzel for collecting the powder XRD data and Ismail Kabacelik for taking the FTIR and UV-VIS spectra. Associate prof. S. Savin is also gratefully acknowledged for his valuable assistance during the sample preparation.

РЕЗЮМЕ. Дихлордиацетилацетонат олова (IV) синтезирован в водном растворе хлорида олова (IV) и ацетилацетона с последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре. Свойства синтезированного продукта исследованы методами DTA/TGA, FTIR, UV-VIS, рентгеновской дифракции, масс-спектропии и элементного анализа. Согласно результатам рентгеновской дифракции порошков, образец может содержать немно-

го примесей, таких как SnO , SnO_2 и Sn_2O_3 , в то же время массовые спектры указывают на существование $\text{Sn}(\text{асас})_4$, что является спорным из-за стерического эффекта. Рентгенографические исследования отдельных кристаллов показывают, что продуктом, синтезированным в водном растворе, является $\text{Sn}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$, кристаллизованный в моноклинной системе в пространственной группе $C2/c$ с постоянными решетки $a=13.983(2)$, $b=7.8928(8)$, $c=13.7889(19)$ Å, $\beta=107.601(11)^\circ$ и объемом на 1.43 % меньшим, чем объем вещества, синтезированного в сухом толуоле.

РЕЗЮМЕ. Діхлордіацетилацетонат олова (IV) синтезований у водному розчині хлориду олова (IV) і ацетилацетона з наступним сушінням у вакуумі при кімнатній температурі. Властивості синтезованого продукту досліджені методами DTA/TGA, FTI, UV-VIS, рентгєнівської дифракції, мас-спектроскопії та елементного аналізу. Згідно з результатами рентгєнівської дифракції порошків зразок може містити небагато домішок, таких як SnO , SnO_2 і Sn_2O_3 , у той же час масові спектри вказують на існування $\text{Sn}(\text{асас})_4$, що є суперечним внаслідок стеричного ефекту. Рентгєнографічні дослідження окремих кристалів показують, що продуктом, синтезованим у водному розчині, є $\text{Sn}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$, кристалізований у моноклінній системі в просторовій групі $C2/c$ із сталими ґратки $a=13.983(2)$, $b=7.8928(8)$, $c=13.7889(19)$ Å і $\beta=107.601(11)^\circ$ та об'ємом, на 1.43 % меншим за об'єм речовини, синтезованої в сухому толуолі.

1. Stepanov A.G. // J. Organomet. Chem. -1989. -**361**. -P. 157—159.
2. Comini E., Faglia G., Pan Z. et al. // Appl. Phys. Lett. -2002. -**81**. -P. 1869—1871.
3. Song K.H., Park S.J. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. -1993. -**4**. -P. 249—253.
4. Wang X., Yee S.S., Carey W.P. // Sens. Actuators B. -1995. -**24-25**. -P. 454—457.
5. Varghese O.K., Malhotra L.K. // Ibid. -1998. -**53**. -P. 19—23.
6. Xu J., Tamaki N.N., Yamazoe N. // Ibid. -1991. -**3**. -P. 147—155.
7. Comini E., Guidi V., Malagu C. et al. // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**. -P. 1882—1887.
8. Vuong D.D., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sensors and Actuators B. -2004. -**103**. -P. 386—391.
9. Stergiopoulos T., Arabatzis I.M., Cachet H., Falaras P. // J. Photochem. Photob. A: Chem. -2003. -**155**. -P. 163—170.
10. Ferrere S., Zaban A., Gsegg B.A. // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**. -P. 4490—4493.

11. Santos L.R.B., Santilli C.V., Barbot A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. -2000. -**19**. -P. 621—625.
12. Tadanaga K., Owan T., Morinaga J. et al. // Ibid. -2000. -**19**. -P. 791—794.
13. Tanimura T., Katada N., Niwa M. // Langmuir. -2000. -**16**. -P. 3858—3865.
14. Jarzebski Z.M., Marton J.P. // J. Electrochem. Soc. -1976. -**123**, N 10. -333C—346C.
15. Zhu J., Lu Z.H., Aruna S.T. et al. // Chem. Mater. -2000. -**12**. -P. 2557—2566.
16. Deshpande N.G., Vyas J.C., Sharma R. // Thin Solid Films. -2008. -**516**. -P. 8587—8593.
17. Lee S.W., Kim Y.W., Chen H. // Appl. Phys. Lett. -2001. -**78**. -P. 350—352.
18. Minami J., Nanto N., Tanata S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1988. -**27**. -P. L287—L289.
19. Nayral C., Ely T.O., Maisonnat A. et al. // Adv. Mater. -1999. -**11**. -P. 61—63.
20. Leite E.R., Weber I.T., Longo E., Varela J.A. // Ibid. -2000. -**12**. -P. 965—968.
21. Shanthi S., Subramanian C., Ramasamy P. // Cryt. Res. Technol. -1999. -**34**. -P. 1037—1046.
22. Hiratsuka S.R., Santilli V.C., Silva V.D., Pulcinelli H.S. // J. Non-Cryst. Solids. -1992. -**147-148**. -P. 67—73.
23. Cao Q., Gao Y., Chen X. et al. // Chem. Lett. -2006. -**35**. -P. 178—179.
24. Gaiduk P.I., Hansen J.L., Larsen A.N. // Appl. Phys. Lett. -2008. -**92**. -P. 193112(3).
25. Dutta K., De S.K. // J. Appl. Phys. -2007. -**102**. -P. 084110(7).
26. Rella R., Siciliano P., Capone S. et al. // Sensors and Actuators B. -1999. -**58**. -P. 283—288.
27. Chiorino A., Ghiotti G., Prinetto F. et al. // Ibid. -1999. -**59**. -P. 203—209.
28. Hooker S.A. // Proc. of the Nanoparticles 2002. -P. 1—7.
29. Morgan G.T., Drew H.D.K. // J. Chem. Soc. -1924. -**15**. -P. 372—381.
30. Ueeda R., Kawasaki Y., Tanaka T., Okawara R. // J. Organomet. Chem. -1966. -**5**. -P. 194—197.
31. Diltney W. // Ber. Deut. Chem. Ges. -1903. -**36**. -P. 923—930.
32. Shahzadi S., Ali S., Jin G.X. // J. Iranian Chem. Soc. -2006. -**3**, N 4. -P. 323—326.
33. X-AREA and X-RED32. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
34. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. -2008. -**A64**. -P. 112—122.
35. Monredon S. de, Cellot A., Ribot F. et al. // J. Mater. Chem. -2002. -**12**. -P. 2396—2400.
36. Tellez C.A., Hollauer E., Silva M.I.P. et al. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2001. -**57**. -P. 1149—1161.

Akdeniz University, Antalya,
Uludag University, Bursa,
19 Mayıs University, Samsun, Turkey
Odessa National I.I. Mechnikov University, Ukraine

Received 22.03.2010

УДК 543.272.7

С.М. Малеваный, Э.В. Панов, Е.А. Генкина, Т.С. Глушак, В.Ф. Лапшин

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

Изучена возможность модифицирования поверхности нанопорошка путем синтеза и допирования его в нитратном расплаве. Такой прием существенно трансформирует химические и электрофизические свойства поверхности SnO_2 , что адекватно отражается на поверхностной электропроводности нанокристаллов SnO_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Изменение поверхностной электропроводности при адсорбции газов — примесей воздуха на поверхности полупроводников впервые изучил J. Bardeen в 1954 году [1]. Особенно чувствительна к газам электропроводность широкозонных полупроводниковых оксидов металлов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др. [2, 3]. Поведение электропроводности этих полупроводников отличается рядом особенностей. Их величина критически чувствительна к химическому и фазовому составу поверхности [4, 5]. При этом σ обратимо изменяется при протекании поверхностных газовых реакций с участием хемосорбированного кислорода воздуха (O_2^- , O^- , O^{2-}) и многих компонентов газов-примесей в воздухе. Такая обратимость сохраняется в области температур до 400°C . Однако главная особенность широкозонных оксидов и, в первую очередь, кристаллов SnO_2 — коррозионная стабильность в атмосфере смесей воздуха с агрессивными газами при $T \leq 400^\circ\text{C}$, относительная дешевизна и простота их получения в нанокристаллической форме. Все эти преимущества нанокристаллического SnO_2 стали причиной большого количества исследований по выяснению возможностей использования поликристаллических пленок на основе SnO_2 в качестве чувствительных элементов твердотельных полупроводниковых газовых сенсоров. Ожидаемые преимущества таких сенсоров — дешевизна и простота их изготовления и применения, возможность модификации поверхности сенсорных материалов допантами — оксидами некоторых поливалентных металлов. При выборе допантов обычно руководствуются двумя подходами — структурно-фазовым и каталитическим. В первом случае допант изменяет стехиометрию, фазовый состав и концентрацию дефектов поверхности базового оксида, во втором — его каталитическую активность. Последнюю связывают либо с влиянием на зонную структуру оксид-

ной матрицы, либо на реакционную способность поверхностных комплексов.

В настоящей работе суммированы результаты исследований по влиянию условий получения, состава и структуры допированных нанокристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo}$) на их поверхностную электропроводность и сенсорную чувствительность. В отличие от известных методов химического соосаждения оксидов сложного состава из растворов с последующей термообработкой, в настоящей работе использован альтернативный метод [6, 7], согласно которому допированные оксиды получают при взаимодействии прекурсоров базового оксида и допанта в специфической реакционной среде — ионном расплаве. В настоящей работе рассматривается синтез кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ в нитратных расплавах. Главными особенностями такого синтеза являются: сравнительно низкие (по сравнению с твердофазным) температуры взаимодействия ($150\text{—}450^\circ\text{C}$), высокая растворимость многих неорганических солей в этом расплаве, низкая растворимость в расплаве оксидов и, особенно, оксидных комплексов, высокая окислительная и средняя реакционная активность среды, высокая скорость собственно химической реакции и ее транспортных стадий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нанокристаллические допированные диоксиды олова $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo}$) были синтезированы в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при $400\text{—}450^\circ\text{C}$. В качестве прекурсоров использовали $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитраты или хлориды $\text{Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni}$ и Na_2MoO_4 . Прекурсоры вводили в кристаллическом виде в расплав и выдерживали реакционную смесь 2 ч при $400\text{—}450^\circ\text{C}$. После этого расплав замораживали, размывали дистиллированной водой. Осадок отделяли центрифугированием и после тщательной отмывки от солей высушивали при 120°C в течение 6 ч. В отдельных

случаях применяли термообработку порошка в вакууме при $T \leq 400^\circ\text{C}$ продолжительностью 2—3 ч.

При выборе оптимальных условий взаимодействия прекурсоров в реакционной среде (расплаве нитратов) использовали данные дериватографии указанных расплавов. Для идентификации синтезированных порошков применяли методы: химического анализа (содержание ионов K^+ , Na^+ , Cl^- , контроль концентрации допантов), рентгенофазового (фазовый состав, средний размер частиц d , нм по формуле Шеррера), ИК-, ЯМР, ЭПР-спектроскопии (примесные и структурные дефекты), ПЭМ-, СЭМ-электронной микроскопии и локальной электронной дифракции (размер, форма частиц, агломераты, поверхность пленок, кристалличность образцов) и измерение электропроводности при постоянном напряжении зондовым методом, импедансную спектроскопию пленок $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ в диапазоне частот переменного тока 10 Гц—1000 кГц с использованием импеданс-метра (определение поверхностной электропроводности, механизма электропроводности пленок, их сенсорной чувствительности). Пленки изготавливали на подложках из конденсаторной керамики Al_2O_3 по технологии spin-coating из смеси порошка и раствора PVDF в 1-метил-2-пирролидоне. Контактные площадки на подложку наносили серебрясодержащей пастой и вжигали при 600°C 2 ч. Измерения сопротивления сенсорных пленок на основе $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ проводили в вакууме, сухом воздухе, смеси воздуха с парами этанола в области температур 20—350 $^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Взаимодействие прекурсоров базового оксида и допанта в нашем случае существенно отличается от известного высокотемпературного гидролиза. По данным дериватографии при 120°C на воздухе происходит гидролизное разложение по схеме: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}\uparrow$. В расплаве нитратов протекают три процесса — обменная реакция с образованием $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ (100—220 $^\circ\text{C}$), образование оксинитрата $\text{SnO}_{2-x}(\text{NO}_3)_{2x}$ с последующим доокислением (200—240 $^\circ\text{C}$) и формированием выше 240°C оксидных фаз SnO_{2-x} . Похожие схемы реализуются и при взаимодействии прекурсоров допантов в нитратном расплаве (реакционной среде). Обязательным условием при формировании допированного оксида является участие в реакции оксинитратов как формы с высокой реакционной способностью. Из-за благоприятных условий (массопереноса и кристаллизации) при

синтезе в нитратных расплавах формируются нанопорошки $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ с хорошей кристалличностью, близкие по форме и размерам, с хорошей воспроизводимостью химического и фазового состава. Порошки представляют собой слабо агрегированные частицы размером 5—20 нм в зависимости от состава и условий получения (рис. 1).

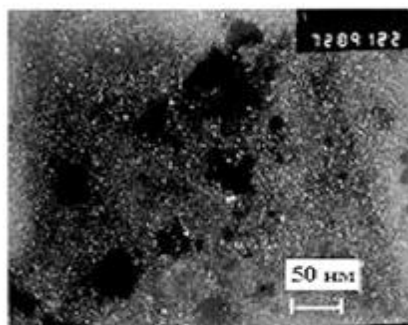


Рис. 1. ПЭМ-фотография порошка $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$.

Введение в SnO_2 в процессе его синтеза в расплаве допирующей добавки приводит к изменению химических и физических параметров оксида. Для выяснения параметров, коррелирующих с поверхностной электропроводностью, изучена их зависимость от типа и концентрации допанта. В широком диапазоне концентраций изучены два допанта — Bi_2O_3 и Sb_2O_5 . Первый (Bi_2O_3) может изменить структурно-фазовые характеристики кристаллов SnO_2 , второй (Sb_2O_5) является электронно-донорной добавкой к полупроводнику SnO_2 n -типа. При допировании SnO_2 возможны два случая: образование твердого раствора с допантом или сегрегация допанта на поверхности базового оксида.

Проследим изменение параметров a и c элементарной ячейки SnO_2 при введении допанта. Для вычисления этих параметров из полученных спектров рентгеновской дифракции использовали отражения от граней 110, 101 и 211 (рис. 2).

Для чистого SnO_2 имеем $a = 4.738 \text{ \AA}$, $c = 3.188 \text{ \AA}$, для образца $\text{SnO}_2 + 20\% \text{ мол. Bi}_2\text{O}_3$ получили $a = 4.7445 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ и $c = 3.2365 \pm 0.0014 \text{ \AA}$. Увеличение параметров a и c согласуется с соотношением ионных радиусов Sn^{4+} (0.69 $\text{\AA}$), Bi^{3+} (0.66 $\text{\AA}$) и происходит благодаря образованию твердого раствора (при малых x на основе касситерита). Здесь, по-видимому, реализуется схема гетеровалентного замещения Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной подрешетке SnO_2 с образованием кислородных вакансий

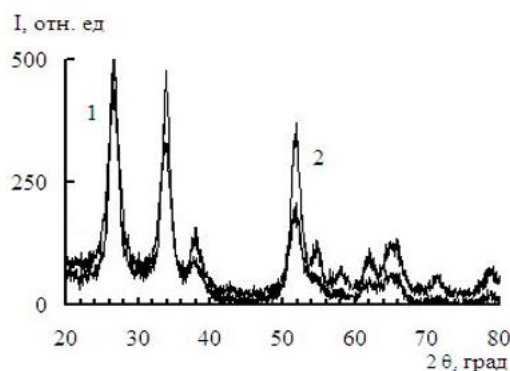


Рис. 2. Рентгеновская дифракция для образцов $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (1), $\text{SnO}_2 + 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (2).

V^0 по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2} V_{x/2}^0$. Кислородные вакансии играют существенную роль в процессе адсорбции и при прохождении газовых реакций на поверхности SnO_2 . Ошибка определения величин a и c из рентгенографических данных для нанокристаллических образцов может быть значительной из-за сильного уширения рефлексов на дифрактограммах (см., например, рис. 3). Это означает, что при увеличении концентрации x допанта размер d частиц SnO_2 уменьшается.

Ниже приведены величины d , вычисленные по уширению рефлексов для 110 по формуле Шеррера:

Содержание Bi_2O_3 , % мол.	0	2	4	10	15	20
Размер кристалла $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, нм	11.25	11.74	10.06	8.70	7.62	6.25

Видно монотонное уменьшение d с ростом x . Такой же характер имеет зависимость d от x (при $x > 5\%$) для Bi_2O_3 , PbO и NiO (рис. 4). Это может означать локализацию твердого раствора вблизи поверхности базового кристалла SnO_2 , что препятствует дальнейшему его росту.

Были рассмотрены два возможных механизма формирования твердого раствора в системе $\text{SnO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$.

1. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной тетрагональной подрешетке SnO_2 . Этот процесс сопровождается образованием вакансий в анионной подрешетке для компенсации заряда по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2} V_{x/2}^0$.

2. В нашем случае KNO_3 является реакционной средой, то есть катионы калия присутствуют в избытке. Они могут включаться в кристалл SnO_2 для компенсации заряда. При таком внедрении образование вакансий не происходит, а имеет место

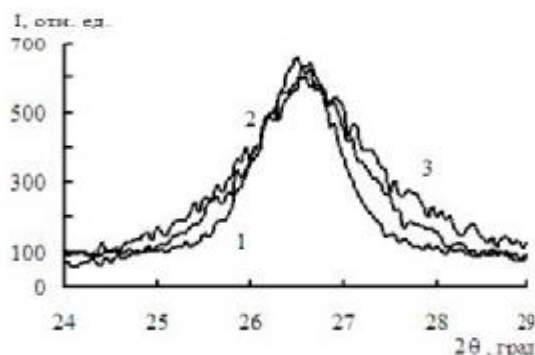


Рис. 3. Профиль рефлекса 110 касситерита порошка $\text{SnO}_2 + x\text{PbO}$ при значениях x , % мол.: 1.5 (1); 3 (2), 6 (3).

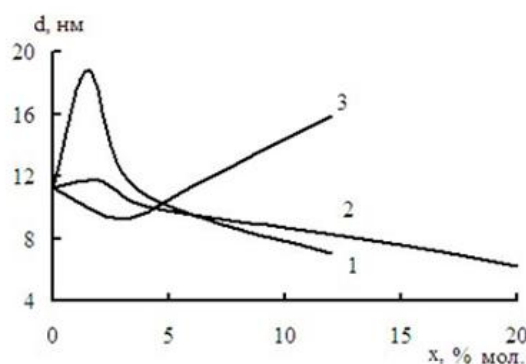
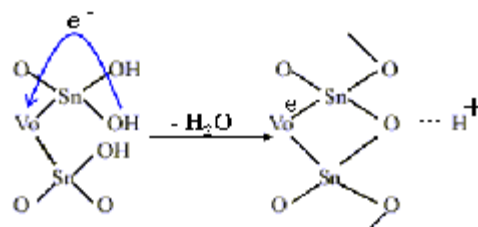


Рис. 4. Зависимость размера d кристаллов SnO_2 от концентрации x допантов: PbO (1), Bi_2O_3 (2), NiO (3).

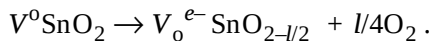
реакция: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{K}_y\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$. Для реализации этого механизма молярное содержание калия должно быть эквивалентно содержанию висмута. Химический анализ образцов $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (10 % мол.) показал содержание K^+ не более 0.06 %. Это позволяет сделать вывод в пользу формирования твердого раствора по механизму образования вакансий (см. выше).

Образование твердого раствора означает возможность протекания двух процессов:

1. Скачок электрона как механизм формирования суперкислотного центра:



2. Скачок электрона как частичное восстановление SnO_2 :



Образование кислородных вакансий подтверждено данными ЭПР-спектроскопии — величина сигнала ЭПР существенно зависит от режима сушки и термообработки, то есть от концентрации кислородных вакансий (рис. 5).

Процессы фазообразования, как будет показано ниже, существенно влияют на адсорбционные и каталитические свойства поверхности кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ и, в результате, на их электропроводность.

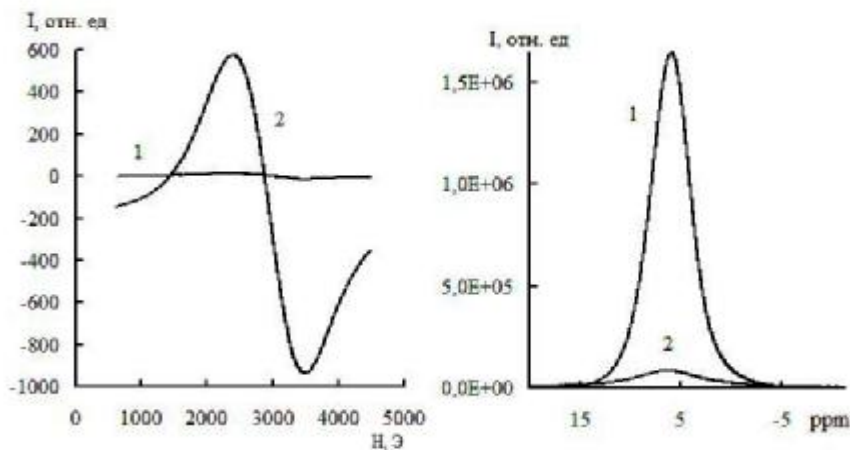


Рис. 5. Спектр ЭПР образца $\text{SnO}_2 + 7\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ после сушки (1) и термообработки при 400°C в вакууме (2).

Рис. 6. Спектр ЯМР образца $\text{SnO}_2 + 7\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ после сушки на воздухе при 120°C (1) и в вакууме (2).

Помимо структурных дефектов, поверхность кристалла $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ насыщена примесными дефектами — координированной поверхностью водой или ОН-группами. Уменьшить их концентрацию оказалось возможным с помощью термообработки в вакууме. Для контроля использовали данные ЯМР- (рис. 6) и ИК-спектроскопии, которые показали, что даже после термообработки при $T \leq 400^\circ\text{C}$ в течение 2—3 ч в вакууме нельзя полностью удалить функциональные группы с поверхности нанокристалла.

Температурная зависимость электропроводности σ , $1/T$ объемного поликристаллического образца чистого SnO_2 имеет вид (рис. 7), характерный для полупроводников. Энергия активации E_a электропроводности σ переноса электронов, вычисленная по зависимости Аррениуса $\sigma = \sigma_0/T \cdot [\exp(E_a/RT)]$ из графика рис. 7, составляет 0.9 эВ . Подобный вид имеют графики σ , $1/T$ для наших пленок, отличающихся составом и условиями по-

лучения (рис. 8). Вычисленная по ним энергия активации электропроводности E_a пленок приведена в таблице. Обращает на себя внимание существенное отличие величин E_a для пленок различного состава и условий термообработки. Только для пленок $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ в случае измерения σ в вакууме имеем $E_a = 0.9\text{ эВ}$. На воздухе эта величина уменьшается до 0.6 эВ . Уменьшение величины E_a для этой и других пленок (таблица), по-видимому, связано с тем, что в этом случае суммарная электропроводность включает в себя как электронную, так и ионную составляющую. Последняя может быть связана с ионным (протонным) переносом тока. Для пленок $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ такое предположение подтверждено экспериментально: после термообработки в вакууме по данным ЯМР-спектроскопии резко уменьшается содержание координированной поверхностью кристалла SnO_2 воды и, соответственно, увеличивается энергия активации с 0.33 до 0.66 эВ (таблица).

Измеренные спектры импеданса в диапазоне частот $10\text{ Гц} — 1\text{ МГц}$ пленок $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\% \text{CuO}$ в форме годографа импеданса (Z' — действительная, Z'' — мнимая составляющие) представлены на рис. 9, кривая 2. Наличие одной полуокружности в координатах Z' vs Z'' свидетельствует о том, что процесс переноса заряда контролируется одним элементарным актом.

Наличие одной полуокружности в координатах Z' vs Z'' свидетельствует о том, что процесс переноса заряда контролируется одним элементарным актом.

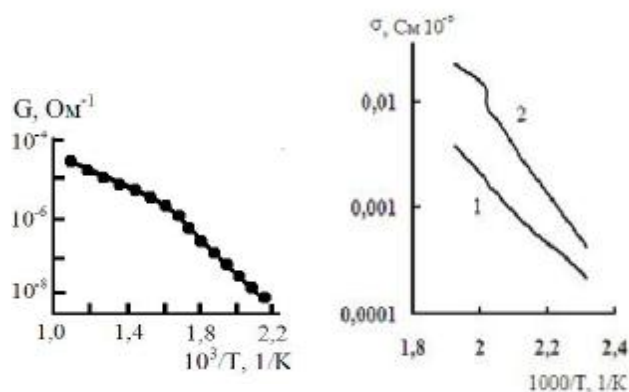


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности (G , $1/T$) поликристаллического образца чистого SnO_2 .

Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности (G , $1/T$) поликристаллической пленки состава $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: на воздухе (1) и в вакууме (2).

Состав, энергия активации электропроводности (E_a), размеры кристаллов допированных пленок SnO_2

Номер пленки	Состав образца	E_a , эВ	Размер частиц, нм
46	$\text{SnO}_2 + 2\% \text{Bi}_2\text{O}_3$	0.49	11.7
67	$\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}^*$	0.33	12.0
64	$\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}^{**}$	0.66	19.0
80	$\text{SnO}_2 + 8\% \text{CuO}$	0.16	6.2
45	$\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3^{***}$	0.62	14.0
45	$\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3^{****}$	0.90	14.0
50	$\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$	0.19	20.0

* Сушка при 120°C на воздухе, 2 ч; ** термообработка при 400°C в вакууме, 2 ч; *** электропроводность измерена на воздухе, **** в вакууме.

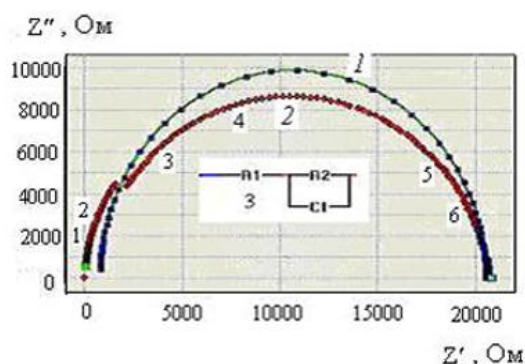


Рис. 9. Годограф импеданса Z' , Z'' : 1 — эквивалентной схемы 3; 2 — поликристаллической пленки состава $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\% \text{CuO}$ на воздухе, $t=20^\circ\text{C}$. Номера точек 1—6 на кривой 2 соответствуют частоте f , кГц: 20, 30, 70, 350, 830, 1740.

натах Z' , Z'' с центром на оси Z' свидетельствует о том, что процесс можно моделировать согласно [8] простой эквивалентной схемой из параллельно включенных конденсатора и резистора. Это означает, что электронный ток через пленку контролируется переносом через объем зерен $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ при отсутствии лимитирующей стадии переноса на границах зерен. С помощью программы EIS Spectrum Analyser и измеренных нами значений импеданса проведен анализ импеданса эквивалентной схемы (рис. 9, кривая 3). Найдены значения величин ее элементов: $C_1=3.70 \cdot 10^{-11}$ Ф, $R_1=800$ Ом, $R_2=19700$ Ом. Этим значениям отвечает годограф импеданса, приведенный на рис. 9, кривая 1. Наблюдаемое характеристическое вре-

мя процесса переноса заряда через пленку составляет: $\tau = R_2 C_1 = 7.5$ мкс. Емкость C_1 отвечает за релаксационные процессы на границе зерен $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$, а сумма $R_1 + R_2$ характеризует электропроводность пленки.

Газовые реакции на поверхности кристалла SnO_2 способствуют существенному изменению концентрации поверхностных электронов проводимости и, соответственно, величины поверхностной электропроводности полупроводника n -типа SnO_2 . Это видно на примере хемосорбции кислорода воздуха, которая протекает на поверхности SnO_2 при $T > 200^\circ\text{C}$ по схеме: $\frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_s^-$; $\text{O}_s^- + e^- \leftrightarrow \text{O}_s^{2-}$. Эта адсорбция сопровождается переходом электронов проводимости на адсорбированный кислород и, соответственно, уменьшением σ (рис. 10). Переходный процесс адсорбции–десорбции кислорода (рис. 10) протекает на SnO_2 обратимо с постоянной времени $\tau \approx 5$ с. Взаимодействие паров этанола с хемосорбированным кислородом O_s^- при наличии на поверхности SnO_2 сильных кислотных центров протекает по схеме окислительного дегидрирования:



Эта реакция, напротив, способствует увели-

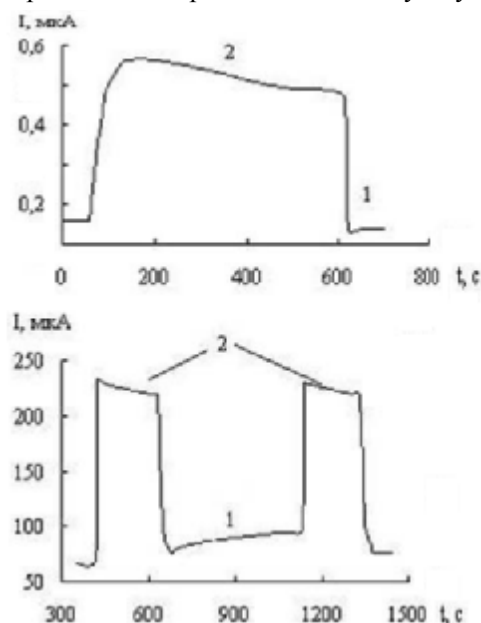


Рис. 10. Релаксация тока в образце $\text{SnO}_2 + 4\% \text{MoO}_3$ при замене воздуха (1) вакуумом (2), $t=280^\circ\text{C}$.

Рис. 11. Релаксация тока в образце $\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$ при изменении атмосферы воздуха (1) на атмосферу паров этанола (2). $C=329$ мкг/л, $t=280^\circ\text{C}$.

чению концентрации поверхностных электронов на SnO_2 и соответствующему росту, как видно на рис. 11, поверхностной электропроводности σ .

ВЫВОДЫ. В солевом расплаве в “мягких” условиях (450°C) можно синтезировать нанокристаллы диоксида олова с одновременным допированием их оксидами Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo. Введение допантов с концентрацией 0.5—10 % мол. в базовый оксид олова имеет двоякое действие — приводит к образованию либо твердого раствора, либо нанокompозита допанта со SnO_2 . Формирование твердого раствора со SnO_2 по механизму гетеровалентного замещения Sn^{4+} на M^{3+} вызывает образование вакансий в анионной под решетке, которые стимулируют процессы формирования суперкислотных центров и частичного восстановления SnO_2 . Эти два типа центров активно участвуют в поверхностных реакциях SnO_2 . Твердый раствор, как и допант, не образующий твердого раствора, локализуется у поверхности SnO_2 и существенно влияет на химию поверхности и ее электропроводность. При этом наблюдается определенная корреляция этих свойств. С помощью допанта возможно изменение фазового, химического состава, стехиометрии, структуры, дефектности поверхности, размеров кристаллов SnO_2 . Указанные параметры влияют на поверхностную электропроводность σ кристалла SnO_2 и соотношение ее составляющих (электронной и ионной). Вклад ионной составляющей σ уменьшается при снижении концентрации поверхностных OH^- -групп. Поверхностные и газовые реакции с участием кислорода и паров этанола изменяют концентрацию электронов приповерхностного слоя кристаллов SnO_2 и тем самым его σ . Введение в поверхностный слой оксидов-катализаторов (Fe, Mo, Cu) позволяет также управлять окислительно-восстановительными свойствами кристаллов SnO_2 и, таким образом, величиной σ .

РЕЗЮМЕ. Нанокристаллы SnO_2 , доповані оксидами Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo, одержано в нітратному роз-

плаві. Продукти синтезу ідентифіковано методами РФА, ПЕМ, ЕПР, ЯМР. Показано, що допування суттєво трансформує хімічні і електрофізичні властивості поверхні SnO_2 . Допант змінює розмір часток SnO_2 і такі фактори поверхні, як фазовий состав, стехіометрію, склад і концентрацію дефектів і, в результаті, концентрацію активних центрів на поверхні. Вивчено кореляцію між вказаними параметрами модифікування і поверхневою електропровідністю σ плівок SnO_2 , виготовлених з цих порошків, індивідуальність модифікуючого фактору окремих допантів. Для цього було досліджено залежності σ від температури та складу газового середовища.

SUMMARY. SnO_2 nanocrystals, doped with Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo oxides, have been synthesized in nitric melt. Products of the synthesize have been indetificated with X-ray phase analysis, TEM, EPR, NMR methods. It is showed that the doping considerably transforms chemical and electrophysical properties of SnO_2 surface. The dopant changes the size of SnO_2 particles and so surface factors as phase composition, stehiometry, composition and concentration defects and as result — surface concentration of active centers. The correlation between modification parametrs mentioned and surface electroconductivity σ SnO_2 films, made from these powders, individuality of modifying factor of single dopants have been studied. σ , $1/T$ dependences and σ of gas atmosphere dependence have been studied for it.

1. Bardeen J. Morrison S.R. // Physica. -1954. -**20**. -P. 873—878.
2. Noboru Yamazoe // Sensors and Actuators: Chemical. -2005. -**108**. -P. 2—14.
3. Gopel W., Schierbaum K.D. // Ibid. -1995. -**26**. -P. 1—12.
4. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. // Рос. хим. журн. -2007. -**11**, № 6. -С. 61—70.
5. Korotcenkov G. // Sens. Actuators. -2005. -107. -P. 209—232.
6. Волков С.В., Малеваный С.М., Панов Э.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1749—1754.
7. Генкіна О.О., Панов Е.В., Мальований С.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 13—15.
8. Stoyanov Z., Vladikova D. Differential Impedance Analysis. -Sofia: Marin Drinov Academ. Publ. House, 2005. -P. 40—42.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 22.02.2010

УДК 546.57:544.77.05/65:544.18

В.А. Литвин, Р.Л. Галаган, Б.П. Мінаєв

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ І ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ СРІБНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ У РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ Ag^+ -ЙОНА 1,2-ДИГІДРОКСИАНТРАХІНОНОМ

Досліджено стехіометрію реакції відновлення Ag^+ -йонів 1,2-дигідроксиантрахіноном (алізарином) у лужному середовищі. Ця реакція може розглядатися як модельна по відношенню до вивчених раніше процесів одержання срібних наночастинок з використанням синтетичних фульвокислот в якості відновника. Запропоновано гіпотетичний механізм утворення первинного металокластера, що відповідає знайденій стехіометрії, і проведено спектроскопічне дослідження процесу формування нанокластерної системи в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру. Для обґрунтування цього механізму виконано квантово-хімічні розрахунки ряду структур, що відповідають початковим стадіям процесу, за методом теорії функціоналу густини (ТФГ) у базисі LANL2DZ з імплементацією функціоналу B3LYP, який дає структуру та енергетику молекул з хімічно значимою точністю.

ВСТУП. Процеси відновлення Ag^+ -йона у водних розчинах за певних умов приводять до утворення нанокластерної системи, наночастинок металу в якій мають розміри в межах 1—10 нм. Такі гідрозолі привертають увагу дослідників завдяки їх особливим оптичним та електрофізичним властивостям, сильній бактерицидній та імуномодуючій діям [1, 2]. Розчини, що містять наночастинок металічного срібла, знаходять застосування у медицині, ветеринарії, легкій та харчовій промисловості, виробництві косметичних продуктів, засобів гігієни, мікроелектроніці та інших галузях виробництва, техніки і технології, де вказані властивості є істотними.

Раніше [3, 4] було показано, що ефективними відновлюючими агентами у синтезі срібних нанокластерів можуть виступати синтетичні аналоги природних фульвокислот. Такі продукти були одержані нами у реакції окиснення гематоксиліну молекулярним киснем у лужному середовищі.

Дослідження механізму реакції відновлення Ag^+ -йонів фульвокислотами є доволі складним завданням, оскільки структура і точний склад функціональних груп компонентів фульвокислотної суміші невідомі. Тому при вивченні цих реакцій доцільно використовувати як відновники модельні сполуки, які мають подібний до фульвокислот набір функціональних груп. У ролі таких сполук можна розглядати різноманітні оксиантрахінони, наприклад, алізарин або сполуки ряду дифенілпропану ($\text{C}_6\text{--C}_3\text{--C}_6$), наприклад, кверцетин.

У даній роботі вивчено стехіометрію процесу відновлення Ag^+ -йона з використанням низькомолекулярної модельної сполуки — 1,2-дигі-

роксиантрахінону — $\text{R}(\text{OH})_2$, де R означає ядро антрацендіону-9,10. Його молекула, окрім фенольних гідроксигруп, містить хіноїдну структуру, яка завжди присутня у фульвокислотах. Ця речовина легко очищається сублімацією. При довжині хвилі 400 нм, тобто у максимумі поглинання Ag -наночастинок, спектр 1,2-дигідроксиантрахінону має мінімум.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Стехіометрію процесу вивчали методом молярних відношень у серії експериментів, в яких варіювали r_{Ag} ($\text{Ag}^+ : \text{R}(\text{OH})_2$) і r_{OH} ($\text{OH}^- : \text{R}(\text{OH})_2$).

У кожному досліді серії потенціометрично відстежували рН та $\Delta p\text{Ag}$ реакційної суміші. Для вимірювання рН використовували скляний електрод, для визначення $\Delta p\text{Ag}$ — срібний електрод. За умовний нуль шкали $p\text{Ag}$ приймали його значення в момент змішування реагентів. Як електрод порівняння використовували аргентум (I) оксидний електрод з внутрішнім розчином складу — 0.1 М KNO_3 , 0.1 М NaOH . Для одночасної реєстрації обох показників електроди почергово, з періодичністю 90 с, підключалися до реєструючої комп'ютерної системи. Типові кінетичні криві наведені на рис. 1.

При введенні розчину Ag^+ -йонів у реакційну суміш при інтенсивному перемішуванні осад оксиду не випадає, тому можна припустити, що у присутності органічного компонента оксид Ag_2O знаходиться у колоїдному стані, утворюючи мікрофазу. З іншого боку, дисоціація гідратованого оксиду у водному розчині ($\text{DP} = 1.95 \cdot 10^{-8}$) у діапазоні рН 10—13 створює концентрацію вільних Ag^+ -йонів від $1.4 \cdot 10^{-4}$ до $1.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Ми припус-

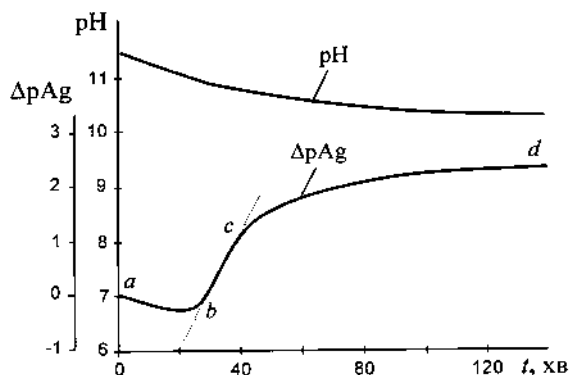


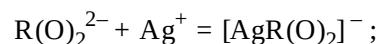
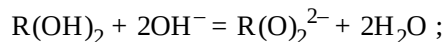
Рис. 1. Кінетичні криві зміни pH і ΔpAg у досліді з $r_{Ag} = 9$, $T = 303$ К.

каємо можливість комплексоутворення цих йонів з аніонами гідроксидантрахінону. Саме атом Ag у цьому комплексі може, на нашу думку, бути центром формування первинного металокластера.

Зниження pAg на ділянці ab відповідає збільшенню рівноважної концентрації Ag^+ -йона внаслідок зміщення рівноваги дисоціації аргентум (I) оксиду через зниження концентрації OH^- -йонів у системі. Вони витрачаються у реакції окиснювального гідроксидування органічної компоненти комплексу. Це веде до поступового розчинення мікрофази Ag_2O . Точка b на кривій $pAg = f(t)$ відповідає повному розчиненню мікрофази. На ділянці bc кінетичної кривої спостерігається лінійне зростання pAg . Оскільки після точки b у системі вже відсутня мікрофаза Ag_2O , то лінійне зростання pAg відповідає першому кінетичному порядку реакції за Ag^+ -йоном [3]. На цій стадії, ймовірно, відбувається також агрегування первинних кластерів і формування частинок значно більшого розміру, кількість атомів у яких може відповідати одному з так званих "магічних" значень.

Ряд $r_{Ag}(1,3,5,7,...)$ у рамках прийнятої концепції пояснюється таким чином: першою стадією формування первинного кластера є утворення комплексу $[AgR(O)_2]^-$ складу 1:1. Далі цей комплекс діє як молекулярний гальванічний елемент, анодом якого є молекула гідроксидантрахінону, яка зазнає окиснювального гідроксидування. Введення кожної наступної гідроксигрупи за Елбсом [5] веде до втрати двох електронів молекулою органічного відновника, саме тому крок зміни r_{Ag} дорівнює двом. Атом Ag, до якого координується молекула алізарину, є центром, на якому відбувається катодна реакція відновлення Ag^+ -йонів з оточуючого розчину. Основні реакції, які лежать

в основі процесу формування первинного металокластера, ми зображаємо такими рівняннями:



У кожному з експериментів серії значення r_{Ag} задавалося, а значення r_{OH} підбиралося таким чином, щоб pH реакційної суміші після зникнення у системі мікрофази Ag_2O не був нижчим за 10.5 і система залишалася агрегативно стійкою.

При кількості атомів Ag у первинному кластері, рівній 13, у молекулі органічного субстрату вже немає позицій, у які може бути введена гідроксигрупа. Тобто $r_{Ag}=13$ відповідає вичерпному гідроксидуванню молекули 1,2-дигідроксидантрахінону за Елбсом. Однак і при $r_{Ag}>13$ система не втрачає агрегативної стійкості, хоча нахил графіка залежності $r_{OH} = f(r_{Ag})$ різко зменшується (рис. 2), що свідчить про зміну характеру реакції за участю органічного субстрату. При $r_{Ag}>17$ система втрачає агрегативну стійкість і руйнується.

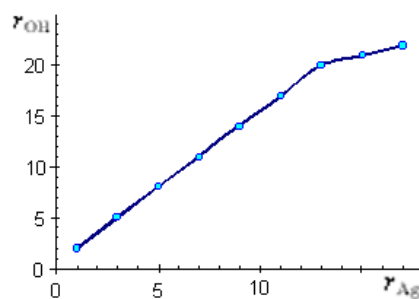


Рис. 2. Залежність r_{OH} від r_{Ag} для системи $R(OH)_2-Ag^+-OH^-$.

Спектроскопічне дослідження реакції моделі сполуки з Ag^+ -йоном проводили на спектрофотометрі СФ-26. Взаємодію алізарину з сіллю срібла в лужному середовищі вивчали у серії експериментів, в якій послідовно збільшували молярні відношення r_{Ag} і r_{OH} у межах 1—17 і 3—23 відповідно (рис. 3).

Криві на рис. 3 побудовано з урахуванням розведення s ($D^*=D \cdot s$). Наявність інтенсивної смуги поглинання при довжині хвилі 400 нм свідчить про те, що утворений розчин містить наночастинки срібла. Дана смуга характерна для наночастинок металічного срібла розміром 3—8 нм, а її по-

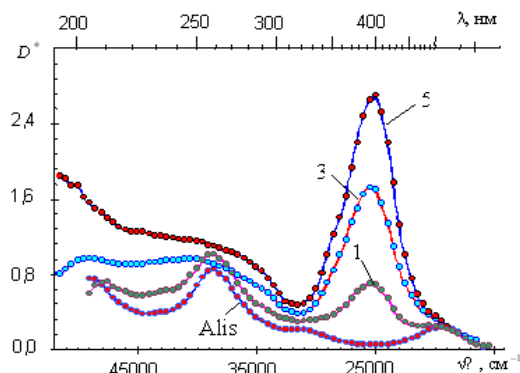


Рис. 3. Криві поглинання моноаніона алізарину (Alis) та ряду реакційних сумішей для $r_{\text{Ag}} = 1, 3, 5$ (цифри на кривих).

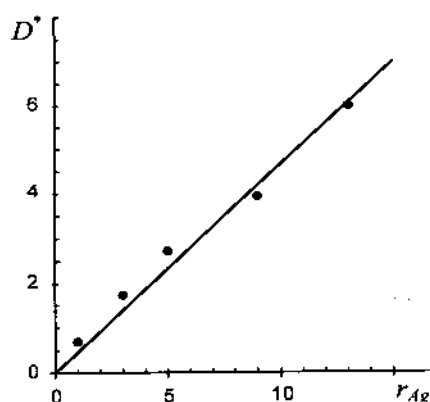


Рис. 4. Залежність оптичної густини ($\lambda = 395$ nm) серії з $r_{\text{Ag}} = 1\text{—}13$ від r_{Ag} .

ява пояснюється резонансним поглинанням поверхневих плазмонів.

Максимум поглинання при довжині хвилі 260 nm, що характерний для алізарину, при $r_{\text{Ag}} > 1$ зникає. Це свідчить про те, що всі молекули органічного відновника зазнають часткового окиснення вже на початкових стадіях формування первинних кластерів. Процес агрегування первинних кластерів дає наночастинки срібла, концентрація яких є пропорційною загальній концентрації Ag у розчині. Залежність $D^*(\lambda = 395) = f(r_{\text{Ag}})$ може бути апроксимована лінійною функцією, для якої параметр a є не значимим (рис. 4). При більш високих значеннях r_{Ag} на ділянці довжин хвиль 200—350 nm спостерігається безструктурне поглинання, характерне для розчинів фульвокислот.

Для обґрунтування запропонованого механізму утворення первинного кластера срібла нами проведені квантово-хімічні розрахунки ряду струк-

тур, що відповідають початковим стадіям процесу. Було використано метод теорії функціоналу густини (ТФГ) в базисі LANL2DZ [6] з імплементацією функціоналу B3LYP [7—9], який дає структуру і енергетику молекул з хімічно значущою точністю. Розрахунки проводили на комп'ютері кафедри теоретичної хімії вищої королівської технічної школи в Стокгольмі за допомогою програми Gaussian [9].

Було досліджено можливість комплексоутворення як в синглетному, так і в триплетному спінових станах, оскільки природа координації йона Ag^+ з алізарином до цих пір не вивчалась. Відомо, що всі стабільні органічні молекули є діаманітними, тобто завжди знаходяться в основному синглетному стані зі спареними спінами. Як показав розрахунок комплексу алізарину з йоном Ag^+ (рис. 5), координація йона аргентуму здійснюється не тільки по атому оксигену йонізованої гідроксигрупи, але ще більшою мірою по атому карбону C_{10} , для якого відстань до йона металу є мінімальною (2.759 Å). На рис. 5 наведено оптимізовану структуру для триплетного стану (T) комплексу, енергія якої всього лише на 4.83 ккал/моль вища, ніж енергія оптимізованої структури синглетного (S_0) стану із замкнутою оболонкою. У S_0 -стані довжини координаційних зв'язків менші, ніж ті, що дані на рис. 5, а саме: $R(\text{Ag}-\text{C}_{11}) = 2.723$ Å, $R(\text{Ag}-\text{C}_{10}) = 2.456$ Å, $R(\text{Ag}-\text{O}_2) = 3.556$ Å. Квантовий $S \rightarrow T$ перехід може бути індукований тепловою активацією, оскільки матричний елемент спин-орбітальної взаємодії (COV) між S - і T -станами включає великий одноцентровий внесок від атома аргентуму.

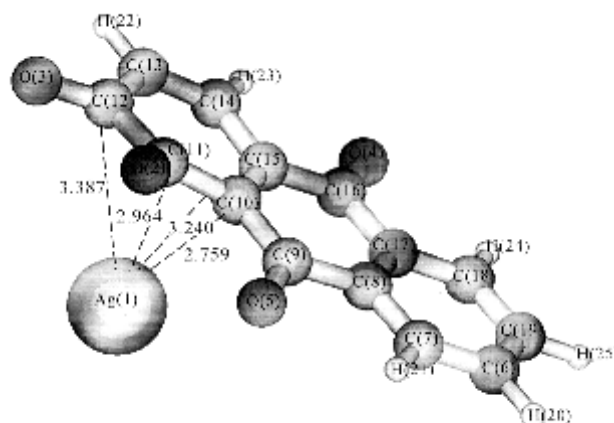


Рис. 5. Структура триплетного стану комплексу $[\text{AgR}(\text{O}_2)]^-$, де R — продукт гідроксидування алізарину.

Розподіл зарядів на атомах (z) та спінової густини (ρ) триплетного стану комплексу $[\text{AgR}(\text{O})_2]^-$ свідчить про те, що при його утворенні має місце перенесення заряду з ліганду на метал.

Як видно з таблиці, майже цілий спін локалізовано на атомі Ag, а другий неспарений спін розподілено по атомах π -системи алізарину (головним чином на атомах кисню). Таким чином, завдяки переходу у T -стан виникає делокалізація та розпарювання спінів, необхідне для подальшого формування електронної структури металічного типу.

Заряди та спінові густини на атомах комплексу $[\text{AgR}(\text{O})_2]^-$ у триплетному стані

Атом	z	ρ	Атом	z	ρ
Ag (1)	-0.056	0.994	C (11)	-0.098	-0.04
O (2)	-0.2	0.184	C (12)	-0.056	0.994
O (3)	-0.263	0.172	C (13)	-0.2	0.184
O (4)	-0.304	0.198	C (14)	-0.263	0.172
O (5)	-0.271	0.126	C (15)	-0.304	0.198
C (6)	-0.230	0.003	C (16)	-0.271	0.126
C (7)	-0.388	-0.005	C (17)	-0.230	0.003
C (8)	+0.234	0.01	C (18)	-0.388	-0.005
C (9)	-0.196	-0.025	C (19)	+0.234	0.01
C (10)	+0.127	0.151			

Нами також проведені розрахунки трьохатомного Ag-кластера, зв'язаного з молекулою алізарину (рис. 6). У T -стані цього комплексу координаційні зв'язки з атомом металу утворюють атоми кисню O_{15} і O_{17} . Довжини координаційних зв'язків $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{15}) = 2.402 \text{ \AA}$ і $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{17}) = 2.416 \text{ \AA}$ істотно менші, ніж у триплетному стані комплексу з одним атомом аргентуму. При цьому T -стан кластера, що включає три атоми аргентуму, на 18.5 ккал/моль стійкіший, ніж оптимізований синглетний стан того ж кластера, в якому зв'язки метал-кисень дещо коротші: $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{15}) = 2.373 \text{ \AA}$ і $R(\text{Ag}_{26}-\text{O}_{17}) = 2.344 \text{ \AA}$ відповідно.

Розмір блоку когерентного розсіювання рентгенівських променів, визначений за дифрактограмою нанокластерів, виділених у тверду фазу, дорівнює приблизно 3 нм. Отже, кінцева наночастинка включає близько 500 атомів аргентуму, тобто кристалічна структура в ній аналогічна такій у масивному металі. Оскільки поняття спіну

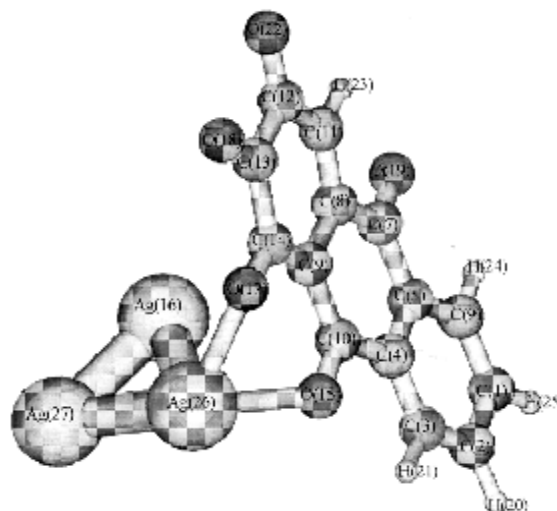


Рис. 6. Структура триплетного стану кластера $[\text{Ag}_3\text{R}(\text{O})_3]^{2-}$.

для електронного газу втрачає сенс (будь-які спінові стани квазивироджені), то формування наночастинки, починаючи від первинних структур (рис. 5, 6), є процесом, не забороненим по спіну. При цьому та обставина, що $E_S \rightarrow T \approx kT$ ($S \rightarrow T$ -перехід для комплексу, представленого на рис. 5) здається нам принципово важливою, оскільки на якісному рівні пояснює перехід від суто діамagnetічних початкових структур (алізарин, йони аргентуму, гідроксид-йони) до кластерних утворень псевдометалічного типу.

РЕЗЮМЕ. Исследована стехиометрия реакции восстановления Ag^+ -ионов 1,2-дигидроксиантрахином (ализарин) в щелочной среде. Эта реакция может рассматриваться как модельная по отношению к изученным ранее процессам получения серебряных наночастиц с использованием синтетических фульвокислот в качестве восстановителя. Предложен гипотетический механизм образования первичного металлокластера, согласующийся с найденной стехиометрией и проведено спектроскопическое исследование процесса формирования нанокластерной системы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Для обоснования этого механизма выполнены квантово-химические расчеты ряда структур, отвечающих начальным стадиям процесса, с использованием метода теории функционала плотности (ТФП) в базе LANL2DZ с имплементацией функционала B3LYP, который дает структуру и энергетику молекул с химически значимой точностью.

SUMMARY. Reaction stoichiometry of Ag^+ -ions reduction with use of modelling compound 1,2-dihydroxy-antraquinon (alizarine) as a reducing agent in the alkaline

medium is investigated. This reaction is considered to be modelling in respect to the earlier studied processes of the silver nanoparticle production with the use of synthetic fulvic acids in the quality of reducing agents. The hypothetical mechanism of the primary metallic cluster formation is proposed, that corresponds to the found stoichiometry. Spectroscopic research in the UV-visible region of the reaction process of the nanocluster formation is performed. For support of the proposed mechanism of the primary silver cluster formation the quantum-chemical calculations of some structures, which simulate the initial stages of process, are carried out. The density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional and the LANL2DZ basis set are implemented, which usually provides structure and energy of molecules with chemically significant accuracy.

1. Баранова Е.К., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н. и др. // Наукоемкие технологии. -2005. -6, № 5. -С. 103—108.

2. Rentz E.J. // J. Nutritional & Environmental Medicine. -2003. -№ 13(2). -Р. 109—118.
3. Литвин В.А., Галаган Р.Л. // Наук. записки Тернопільського націон. пед. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -№ 13. -С. 47—50.
4. Пат. № 80074 України, МПК6 А61К 33/38, МПК7 А61К 31/765, C07F 1/00. -Опубл. 10.08.2007; Бюл. № 12.
5. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. Справочник. -М.: Химия, 1982. -С. 118—120.
6. Hay P.I., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -82, № 1. -Р. 299.
7. Burke A.D. // Ibid. -1993. -98, № 7. -Р. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. -1988. -37, № 2. -Р. 785.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, rev. C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

Черкаський національний університет

Надійшла 25.11.2009

УДК 546.165

Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СТРОНЦИЯ ГАДОЛИНИЕМ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСОВАНАДАТА

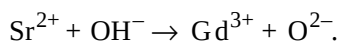
Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами гадолиния в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксиапатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{5-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.32$). Установлено, что твердые растворы на основе гидроксиапатита стронция, синтезированные при температуре 800 °С, образуются в области $x = 0—0.06$. ИК-спектры полученных образцов свидетельствуют о том, что параллельно с основной схемой замещения происходит дегидратация гидроксиапатита в соответствии со схемой $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$.

ВВЕДЕНИЕ. Возросший в последнее время интерес к проблеме изоморфных замещений обусловлен тем, что многие важные для практики материалы (полупроводники, сегнетоэлектрики, люминофоры и т.д.) модифицируют, вводя в их структуру различные изоморфные примеси, что позволяет значительно изменять и регулировать их свойства. Для соединений класса апатитов характерен широкий спектр изовалентных и гетеровалянтных замещений, благодаря чему повышается эффективность использования таких веществ в качестве биоактивных материалов, катализаторов, сенсоров, сорбентов и т.п. Это явление более подробно изучено для фосфатных апатитов. Что же касается ванадатных аналогов, то такие соеди-

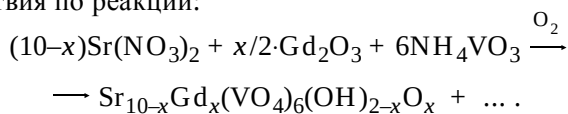
нения остаются малоизученными, несмотря на то, что подобие их структур апатитам может способствовать и сходству некоторых физико-химических характеристик. Ванадаты со структурой апатита, допированные различными элементами, могут найти применение как люминесцентные и лазерные материалы, катализаторы [1—3]. Поэтому актуальным является определение областей существования однофазных твердых растворов на основе таких соединений, поскольку только гомогенные материалы характеризуются закономерными изменениями свойств в зависимости от состава.

В данной работе было исследовано замещение стронция на гадолиний в структуре стронциевого гидроксванадата по схеме:

© Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка, 2010



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изучения системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ были синтезированы образцы, в которых величина x изменялась от 0 до 0.32. Для синтеза гидроксованадата стронция и твердых растворов на его основе использовали нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и метаванадат аммония NH_4VO_3 квалификации ч.д.а., оксид гадолиния Gd_2O_3 марки ГДО-1. Образцы получали в предположении протекания взаимодействия по реакции:



Как показали предыдущие исследования [4, 5], для систем на основе гидроксованадата стронция протекание замещения затруднено ввиду низкой температуры синтеза (получение однофазных образцов при 800 °С по твердофазной технологии происходит в течение большого промежутка времени). Снизить временной интервал синтеза можно путем улучшения гомогенизации компонентов, уменьшения их дисперсности и увеличения площади их взаимодействия. Этого можно достичь получением образцов из растворов. Данный способ синтеза включает три этапа — приготовление раствора, его выпаривание и дополнительную термическую обработку сухого остатка. Приготовление растворов осуществляли растворением нитрата стронция в воде, оксида гадолиния — в минимальном количестве азотной кислоты, а метаванадата аммония — в водном растворе перекиси водорода. Полученные растворы смешивали и полностью выпаривали, образуя сухие остатки, которые измельчали в течение 10—15 мин в агатовой ступке, а затем прокаливали в интервале температур 600—800 °С.

Для установления фазового состава образцов и пределов замещений использовали рентгенофазовый анализ (РФА), который проводили на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-2.0 в непрерывном режиме съемки с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Скорость перемещения счетчика составляла 1—2 °/мин для проведения фазового анализа. Для определения относительных интенсивностей по высоте пика находили расстояние от линии фона до вершины пика, приняв наибольшую на изучаемой рентгенограмме интенсивность за 100 %. Для определения межплоскостных расстояний проводили повторную запись

рентгенограмм, при этом для повышения точности скорость вращения счетчика уменьшали до 0.5—0.2 °/мин. Параметры a и c элементарной гексагональной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов по семи однозначно индицируемым линиям (Si использовали в качестве внешнего эталона). Метод ИК-спектроскопии применяли для определения содержания OH^- -групп при гетеровалентных замещениях в структуре апатита. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе THERMONICOLET. Инфракрасные спектры регистрировали в интервале волновых чисел 4000—400 см^{-1} , образцы готовили в виде таблеток методом прессования с KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что постоянство фазового состава твердых растворов данной системы достигается прокаливанием при температуре 800 °С в течение 90 ч. Результаты рентгенофазового анализа образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ представлены в таблице.

Фазовый состав образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ после 90 ч синтеза при 800 °С

x	I/I_0 , %*		x	I/I_0 , %	
	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (hkl 015)	Gd_2O_3 (hkl 222)		$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (hkl 015)	Gd_2O_3 (hkl 222)
0	—	—	0.16	21	9
0.02	—	—	0.20	27	6
0.04	—	—	0.24	28	10
0.06	—	—	0.28	50	9
0.08	13	7	0.32	55	12
0.12	18	7			

* Для образца $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ (hkl 211) $I/I_0 = 100$ % для всех значений x .

Для определения времени прокаливании образцы системы нагревали до 800 °С, выдерживали при этой температуре 5—10 ч, перетирали и проводили фазовый анализ. Затем образцы повторно прокаливали 5—10 ч, составы снова анализировали и так поступали до тех пор, пока их фазовый состав не изменился с течением времени.

Как видно из таблицы, однофазные твердые растворы гидроксованадата стронция, модифицированного гадолинием, образуются в довольно узком интервале составов, а именно $x = 0—0.06$. На

рентгенограммах последующих образцов данной системы, начиная с состава $x = 0.08$, помимо рефлексов фазы гидроксованадата стронция, присутствуют также рефлексы фаз ортованадата стронция $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ и оксида гадолиния Gd_2O_3 . Относительная интенсивность этих дополнительных фаз на рентгенограммах возрастает с увеличением значения x (рис. 1).

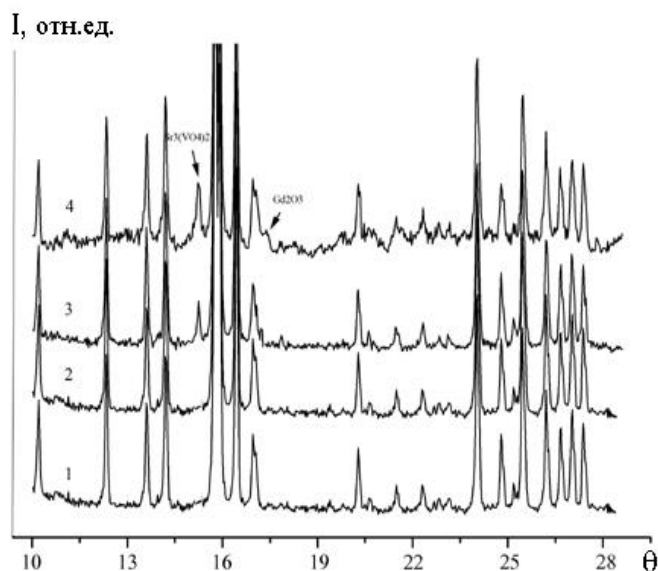


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$: $x = 0$ (1); 0.04 (2); 0.08 (3); 0.12 (4).

Замещение стронция на гадолиний в структуре апатита сопровождается изменением параметров a и c и объема гексагональной элементарной ячейки, которые представлены на рис. 2, но это изменение невелико. Это обусловлено небольшими пределами замещения. Как и ожидалось, в гомогенной области параметры элементарной ячейки уменьшаются. В гетерогенной области для данной системы на концентрационной зависимости имеет место большой разброс точек, соизмеримый с изменением параметров ячеек в гомогенной области, поэтому гетерогенная область не показана. Пониженная точность измерения параметров в гетерогенной области вызвана тем, что на рентгенограммах происходит наложение некоторых линий, соответствующих фазе $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, на линии фазы со структурой апатита.

Поскольку область гомогенности исследуемой системы не удалось определить по перегибу на зависимости параметров элементарной ячейки от состава, данная система также была изучена методом

исчезающей фазы [6], для чего была построена зависимость абсолютной интенсивности (в относительных единицах) линии $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (hkl 015) от состава. Результаты такого исследования приведены на рис. 3. Экстраполяция полученной прямой на ось абсцисс дает величину $x \approx 0.06$ ($r = 0.846$, $\sigma = 0.01$), что соответствует данным фазового анализа.

Исследование методом ИК-спектроскопии проводилось для образцов, находящихся в пределах области гомогенности, так как отнесение полос неоднородных образцов вряд ли возможно с достаточной надежностью. В ИК-спектрах изученных твердых растворов регистрируются полосы в областях 560 и 3568 см^{-1} , обусловленные соответственно либрационными и валентными колебаниями OH^- -групп, входящих в состав $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ [7], а также полосы, соответствующие колебаниям ванадат-иона VO_4^{3-} , что подтверждает резуль-

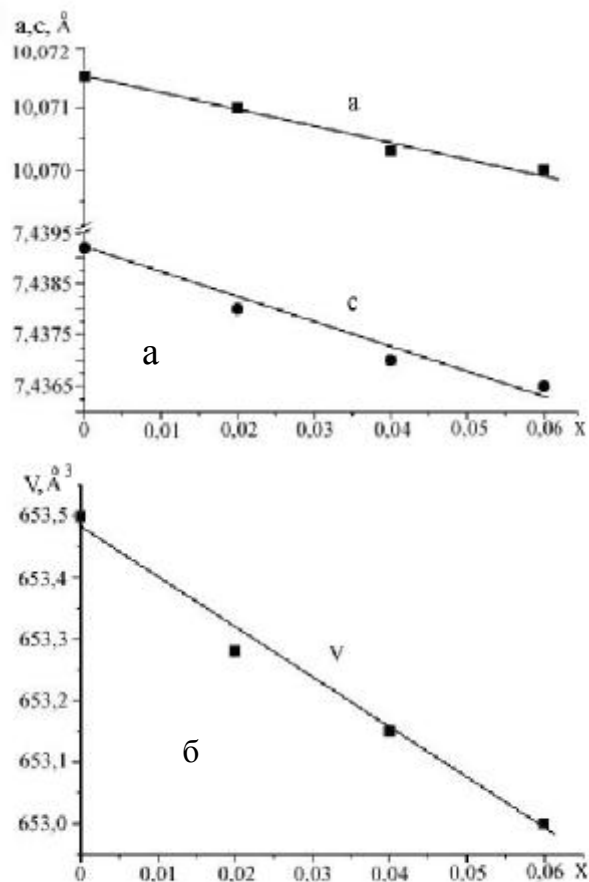


Рис. 2. Зависимость параметров a , c (а) и объема элементарной ячейки (б) от состава для образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$.

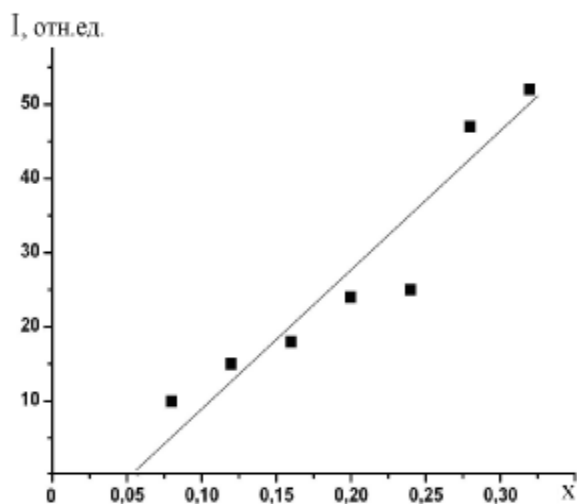


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии $(hkl\ 015)$ фазы $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ от состава образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$.

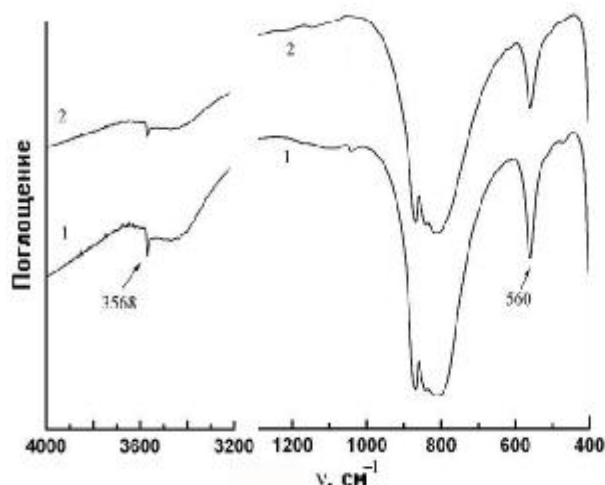


Рис. 4. ИК-спектры образцов системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$: $x = 0$ (1); 0.06 (2).

таты рентгенофазового анализа состава образцов фаз со структурой апатита. ИК-спектры указанных образцов данной системы представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что ни интенсивность, ни расположение фундаментальных колебаний тетраэдра VO_4^{3-} практически не меняется с ростом значения x . Замещение по схеме $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ сопровождается уменьшением интенсивности полос либрационных (560 см^{-1}) и валентных (3568 см^{-1}) колебаний иона гидроксид-иона, что согласуется с результатами работ по изоморфным замещениям в гидроксипатите каль-

ция [8, 9] и подтверждает, что количество OH^- -групп в структуре уменьшается.

Полученная область замещения для исследованной системы примерно в 5 раз меньше, чем для аналогичной фосфатной системы $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, которая была получена ранее в работе [10]. Это объясняется тем, что температура синтеза твердых растворов в ванадатных системах существенно ниже (800°C), чем в фосфатных (1100°C), что согласуется с влиянием температуры на пределы замещений в теории изоморфной смешимости [11]. Кроме того, исходя из данных предыдущих исследований, наблюдается уменьшение пределов замещения в ряду $\text{La}-\text{Gd}$ и возрастание трудности достижения постоянства фазового состава в системах в этом же ряду. Это объясняется тем, что при переходе от лантана к гадолинию ионный радиус РЗЭ уменьшается, и таким образом становится все большей разница между ионным радиусом стронция и замещающего его РЗЭ.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення йонів стронцію йонами гадолінію згідно зі схемою $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ у синтетичному гідроксипатиті, що відповідає складу системи $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.32$). Встановлено, що тверді розчини на основі гідроксипатиту стронцію, синтезовані при температурі 800°C , утворюються в межах $x = 0-0.06$. ІЧ-спектри отриманих зразків свідчать про те, що паралельно з основною схемою заміщення відбувається дегідратація гідроксипатиту згідно зі схемою $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$.

SUMMARY. Occurring under the $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ scheme, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.32$). The samples were synthesized at temperature of 800°C . It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by gadolinium are formed in the range of $x = 0-0.06$. The hydroxyapatite dehydration occurring under the $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$ scheme was confirmed by IR spectra of obtained samples.

1. Ouenzerfi R.El., Kbir-Ariguib N., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // J. Luminescence. -1999. -**85**. -P. 71—77.
2. Ternane R., Trabelsi-Ayedi M., Kbir-Ariguib N., Piriou B. // Ibid. -1999. -**85**. -P. 165—170.
3. Hara T., Kanai S., Mori K. et al. // J. Org. Chem. -2006. -**71**. -P. 7455—7462.
4. Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Гриценко Н.В. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А. Природ-

- ничі науки. -2005. -Вип. 1. -С. 279—283.
5. Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Яблокова Н.В. // Укр. хим. журн. -2007. -73, -№ 7. -С. 6—9.
6. Качанов Н.Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов) / Под ред. Н.Н. Качанова, Л.И. Миркина. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1960.
7. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: Изд-во МГУ, 1976.
8. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -Р. 3836—3841.
9. Get'man E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V. et al. // Functional materials. -2005. -№ 1. -Р. 6—10.
10. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Игнатов А.В. и др. // Доп. НАН України. -2006. -№ 2. -С. 130—134.
11. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. -М.: Наука, 1977.

Донецкий национальный университет

Поступила 11.12.2009

УДК 544.47:544.344

А.Ю. Капран

ПАРЦІАЛЬНЕ ОКИСНЕННЯ І РОЗКЛАД МЕТАНОЛУ НА СТРУКТУРОВАНІХ МЕТАЛООКСИДНИХ Cu-Zn-Ce-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ *

Показано, що металооксидні каталізатори Cu-ZnO і Cu-ZnO-CeO₂ на структурованих монолітних носіях Al₂O₃/кордієрит забезпечують утворення водню з селективністю і виходом близько 90 % і вище в процесах парціального окиснення і, відповідно, розкладу метанолу. Роль ключового каталітичного компоненту (бінарних Cu-ZnO композицій) щодо парціального окиснення субстрату відіграє оксид цинку, який забезпечує високі показники селективності і виходу по водню. Стосовно розкладу метанолу оксиди міді та цинку (в складі CuO-ZnO-CeO₂/Al₂O₃/кордієрит) виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення побічного продукту метану. Натомість роль ключового компоненту відіграє діоксид церію, що стабілізує роботу каталізатора — перешкоджає відкладенню вуглецю на поверхні, сприяючи утворенню водню з виходом 85—96 %. Виявлено неадитивний ефект зниження селективності по СО (побічного продукту парціального окиснення метанолу) в присутності каталізатора Cu-ZnO/Al₂O₃/кордієрит у зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів — міді і оксиду цинку.

ВСТУП. Інтерес до водню як високоефективного і екологічно чистого джерела енергії зумовлює необхідність пошуку зручних і безпечних засобів його зберігання. Зважаючи на те, що задача розроблення абсорбентів, зворотньо поглинаючих і десорбуючих водень без зміни своїх фізико-хімічних характеристик, на сьогодні не вирішена, оптимальною практикою вважається використання водневого палива, яке отримують шляхом риформінгу *in situ* [1]. До найперспективніших носіїв водню відноситься метанол, що характеризується високою енергетичною густиною (H:C=4:1), відносною простотою отримання (з природного газу, вугілля, біомас), низькою вартістю та ін.

Риформінг метанолу здійснюють шляхом роз-

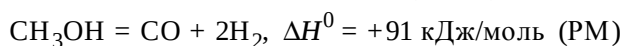
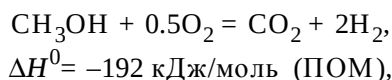
кладу (РМ), парової конверсії (ПКМ), парціального окиснення (ПОМ) і комбінації ПКМ та ПОМ за умов автотермічного режиму (КАТР) [2].

Перший із зазначених процесів (РМ) є альтернативним способом застосування метанолу в якості палива двигунів внутрішнього згоряння — використання синтез-газу (продукту реакції) як такого або його добавки до горючої суміші на основі бензину [1]. Реакція розкладу, внаслідок ендотермічності, може бути застосована при утилізації тепла в промисловості, а також як джерело водню для високотемпературних твердооксидних паливних елементів [3]. Стосовно ж низькотемпературних паливних комірок на основі протонообмінних мембран, якими обладнують електромобі-

* Роботу виконано в рамках проекту "Розвиток наукових засад отримання водневого палива шляхом риформінгу нижчих вуглеводнів і оксигенатів на структурованих каталізаторах" цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики".

лі, риформінг доцільно здійснювати шляхом реакцій окиснювальної конверсії — ПКМ, ПОМ, КАТР. Розклад метанолу в цьому випадку не ефективний внаслідок утворення монооксиду вуглецю, що дезактивує платинові електроди паливних комірок.

У даній роботі представлено результати досліджень парціального окиснення і розкладу метанолу:



на металооксидних каталізаторах Cu–ZnO/Al₂O₃ і, відповідно, CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃, нанесених на керамічні монолітні матриці стільникової структури. В центрі уваги — характер впливу складових компонентів (Cu, ZnO, CeO₂) на селективність і вихід по цільовому продукту водню.

Інтерес до вказаних структурованих носіїв, що спостерігається в галузі гетерогенного каталізу протягом останніх десятиріч, обумовлено їх високими експлуатаційними характеристиками (низький газодинамічний опір, механічна міцність, термостабільність та ін.) [4]. Варто також зазначити, що вибір Cu–ZnO-систем стосовно реакції ПОМ у даній роботі зумовлено їх високою активністю і тенденцією до зниження селективності по СО [5]. В контексті розкладу метанолу Cu–ZnO-вмісні композиції також у фокусі уваги [6]. Окрім того, з метою гальмування відкладення вуглецю на поверхні — головної проблеми РМ — одним з найефективніших підходів є введення діоксиду церію в склад каталізаторів [3].

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА. В якості каркасу каталізаторів використано керамічні блокові матриці із синтетичного кордієриту 2MgO–2Al₂O₃–5SiO₂ з питомою поверхнею 0.4 м²/г, яку визначали методом теплової десорбції аргону. Характеристики блоків наведено в роботах [7–9]. Зазначені моноліти просочували розчином оксинітрату алюмінію Al(OH)₃·NO₃·H₂O, сушили і прожарювали (550 °С) для формування шару підложки у вигляді дрібнодисперсного Al₂O₃. Питомі поверхні зразків [кордієрит + Al₂O₃] складала 6.0 м²/г. Активні компоненти наносили з водних розчинів солей (ZnSO₄·7H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆) з наступними сушкою, прожарюванням (800 °С — ZnSO₄·7H₂O; 350 °С — Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O; 550 °С — (NH₄)₂Ce(NO₃)₆) або відновленням (в потоці Ar — 4 % об. H₂ (300 °С) для приготуван-

ня зразка Cu–ZnO/Al₂O₃/кордієрит).

Тестування каталітичних властивостей структурованих композицій щодо цільових процесів РМ і ПОМ проводили при атмосферному тиску, пропускаючи потік Ar–CH₃OH або, відповідно, Ar–O₂–CH₃OH (4 % об. CH₃OH, 30 см³/хв, об'ємна швидкість $W = 2500 \text{ год}^{-1}$) через мікрореактор з монолітним зразком (0.4–0.5 г). Реагенти і продукти риформінгу метанолу аналізували газохроматографічно, використовуючи детектори по теплопровідності і аргон як газ-носії.

Цільові реакції характеризували показниками конверсії метанолу, селективності і виходу по водню, селективності утворення побічних продуктів СО (ПОМ), CH₄ (РМ) при відповідних температурах. Розрахунки здійснювали на основі наведених нижче визначень:

– конверсія метанолу (α, %) — відношення кількості субстрату, що прореагував, до його загальної кількості (концентрації на вході в реактор):

$$\alpha = (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)})100/C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

– селективність (S, %) — відношення кількості утвореного продукту до його теоретично можливої (з урахуванням конверсії метанолу) кількості:

$$S_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2(T)}100/2(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

$$S_{\text{CO}} = C_{\text{CO}(T)}100/(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

$$S_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4(T)}100/(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

– вихід водню (Y, %) — відношення кількості утвореного водню до його теоретично можливої (із загальної концентрації метанолу) кількості:

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = C_{\text{H}_2(T)}100/2C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}},$$

де $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}}$ — загальна (на вході в реактор) концентрація метанолу; $C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)}$, $C_{\text{H}_2(T)}$, $C_{\text{CO}(T)}$, $C_{\text{CH}_4(T)}$ — концентрація метанолу і відповідних продуктів на виході з реактору при температурі T .

Дослідження температурно-програмованого відновлення (ТПВ) окремих каталітичних композицій воднем (10 % об. H₂–Ar) здійснювали в інтервалі температур 20–800 °С зі швидкістю нагріву 10 град/хв. Морфологію поверхні каталізаторів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі JEOL JSM-6490 LV (Tokyo Boeki Ltd.).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані результати засвідчують високу активність і селективність структурованих композицій щодо цільових реакцій.

У ході парціального окиснення метанолу утворення водню з виходом близько 90 % спостерігається за умов стехіометрії в присутності бінарного мідь-цинкмісного каталізатора і зразка $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (табл. 1). (Надлишок кисню

Т а б л и ц я 1

Показники селективності, максимального виходу по водню і селективності утворення побічного продукту CO (%) в ході парціального окиснення метанолу на монолітних каталізаторах $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}(\% \text{ об.})/C_{\text{O}_2}(\% \text{ об.}) = 4/2$, $W = 2500 \text{ год}^{-1}$)

Вміст компонентів, % ваг.	Конверсія CH_3OH , %/ $T, ^\circ\text{C}$	H_2		CO
		Селективність	Вихід	Селективність
10 % Cu	88/525	34	30	39
5 % ZnO; 8 % Cu	→ 100/505	88	88	5
6 % ZnO	→ 100/495	89	89	13

призводив переважно до повного окиснення.) За відсутності оксиду цинка ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$), як випливає з табличних даних, показники реакції знижуються, істотно поступаючись відповідним величинам як для бінарного ($\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$), так і зразка на основі ZnO . Отже, отримані результати засвідчують каталітичну "самодостатність" ZnO як складової структурованих композицій, його ключову роль в утворенні цільового продукту водню. Слід зазначити, що в літературі активною щодо ПОМ розглядається, переважно, мідь [10, 11], натомість оксид цинку, здебільшого, не вважають "самодостатнім" каталітичним компонентом і його вплив пов'язують, насамперед, із підвищенням дисперсності частинок міді та іншими чинниками, в тому числі ефектами спіловеру [12].

При аналізі представлених у табл. 1 показників звертає на себе увагу ефект неадитивного зниження селективності утворення монооксиду вуглецю в присутності бінарного каталізатора в зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів. Отже, наявність у складі каталітичної композиції, окрім ZnO , також і міді, сприяє загалом підвищенню вибірконості стосовно реакції ПОМ.

Утворення водню в ході ПОМ у даній роботі реєстрували також в присутності зразка на основі оксидної форми міді ($\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$).

При цьому, однак, спостерігалось відновлення реакційним середовищем: при температурах приблизно до 400°C після інтенсивного утворення цільового продукту мало місце поступове "затухання" реакції, спричинене його витратою на відновлення CuO до металічної міді, активної за більш високих температур, при яких каталізатор демонстрував типову для зразка $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ поведінку — з такими ж показниками S_{H_2} і Y_{H_2} . (По завершенні досліду каталізатор мав характерний мідний колір відновленого зразка, а його маса не змінювалась після додаткової процедури термообробки в потоці суміші 4 % об. H_2 — Ar .) Слід зазначити, що здатність міді до відновлення в складі бінарних каталітичних композицій поліпшує оксид цинку [12], про це в даній роботі свідчить характер кривих ТПВ (рис. 1), зокрема зіставлення температурних інтервалів і максимумів поглинання водню поверхнею зразків:

$\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($220\text{--}365^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=305^\circ\text{C}$) і $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($190\text{--}430^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=340^\circ\text{C}$).

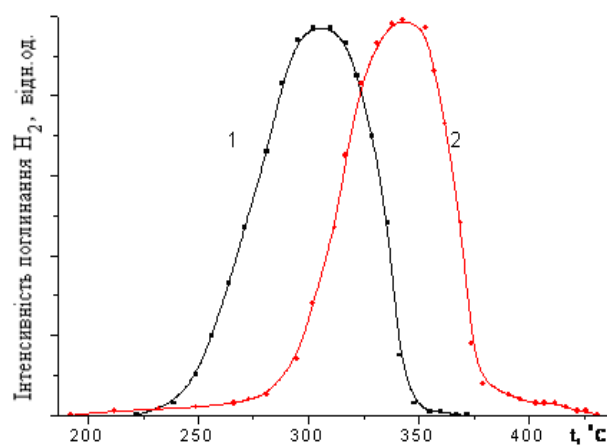


Рис. 1. Криві ТПВ-зразків каталізаторів $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (1) і $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (2).

На відміну від кисневої конверсії бінарні мідь-цинк оксидні системи щодо розкладу метанолу характеризуються нестабільною роботою з невисокими показниками селективності і виходу по водню (табл. 2). При температурах $\geq 500^\circ\text{C}$ Cu-ZnO -зразки дезактивуються внаслідок завуглювання, що проявляється в монотонному зниженні концентрації продуктів при $T=\text{const}$. (Про відкладення вуглецю на поверхні зазначених бінарних каталізаторів свідчило виділення CO_2 при їх прогріві ($350\text{--}600^\circ\text{C}$) в окиснювальній атмосфері (1 %

Т а б л и ц я 2

Показники селективності, максимального виходу по водню і селективності утворення побічного продукту метану (%) в ході розкладу метанолу на монолітних каталізаторах $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-ZnO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (4 % об. CH_3OH , $W=2500 \text{ год}^{-1}$)

Вміст компонентів, % ваг.	Конверсія CH_3OH , %/ $T, ^\circ\text{C}$	H_2		CH_4
		Селективність	Вихід	Селективність
5 % ZnO ; 8 % Cu	87/490	54	46	3
6 % ZnO ; 6 % CeO_2 ; 9 % CuO	→ 100/470	91	91	2
* 6 % ZnO ; 4 % CeO_2 ; 10 % CuO	→ 100/460	94	94	2
6 % CeO_2 ; 10 % CuO	→ 100/475	89	89	2
* 7 % CeO_2 ; 8 % CuO	→ 100/465	96	96	1
7 % ZnO ; 7 % CeO_2	→ 100/515	89	89	2
7 % CeO_2	→ 100/625	85	85	5
* 7 % CeO_2	→ 100/580	90	90	3

* В якості прекурсору CeO_2 використано $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, для інших CeO_2 -вмісних зразків — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

об. $\text{O}_2\text{—Ar}$) після цільової реакції).

Введення діоксиду церію в склад монолітних каталізаторів стабілізує їх роботу, перешкоджаючи завуглецюванню і, в результаті, підвищенню селективності і виходу по водню до 85–96 % (табл. 2).

Для зразка $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ показники S_{H_2} і Y_{H_2} досягають 85 %, що є аргументом на користь діоксиду церію як ключового компонента в складі каталізаторів розкладу метанолу. Оксиди міді і цинку виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення метану (продукт побічної реакції метанування $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) і, як наслідок, сприяють деякому зростанню виходу водню. Для CuO -вмісних зразків у ході РМ, так само як і у випадку ПОМ, мало місце відновлення міді.

За умов максимального виходу водню (при повній конверсії метанолу) серед С-продуктів реакції в присутності каталізаторів на основі CeO_2 реєстрували переважно монооксид вуглецю ($S_{\text{CO}} \geq 90\%$), в той час як селективність по CO_2 не перевищувала 7–10 %.

З наведених у табл. 2 даних випливає, що найкращі показники розкладу метанолу на CeO_2 -вмісних каталізаторах досягаються на зразках, отриманих з використанням прекурсору $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, в якому церій знаходиться в ступені окис-

нення +4 (на відміну від $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В цьому контексті привертає увагу також і той факт, що криві ТПВ $\text{CeO}_2\text{—CuO}$ -каталізаторів, синтезованих із застосуванням $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, зміщені в менш високотемпературну область порівняно з кривими ТПВ аналогічних зразків, приготованих з використанням прекурсору $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Наведене вище дає підґрунтя для висновку щодо більш рухливого (реакційноздатного) кисню ґратки для перших з вказаних $\text{CeO}_2\text{—CuO}$ -композицій, що, ймовірно, сприяє поліпшенню показників цільової реакції.

Активність діоксиду церію стосовно РМ зумовлена його низьким редокс-потенціалом [13], високою концентрацією рухливих кисневих вакансій. На поверхні CeO_2 перебігають реакції, що перешкоджають утворенню частинок вуглецю [3].

Окрім завуглецювання, серед причин втрати активності бінарних Cu—ZnO -каталізаторів — також спікання і формування сплаву CuZn [14]. У даному випадку така можливість впливає з аналізу СЕМ-мікрофотографій зразків до і після каталізу (рис. 3). На поверхні Cu—ZnO -композиції до цільової реакції і CuO—ZnO—CeO_2 -зразка після каталізу (рис. 3, а, в) видно частинки чітко окресленої форми, поверхня ж зразка Cu—ZnO після розкладу метанолу виглядає

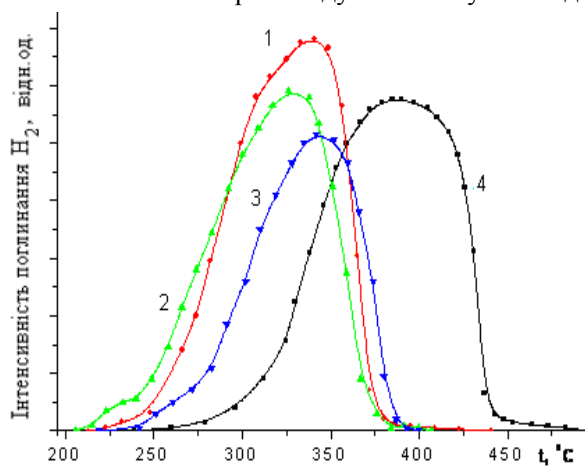


Рис. 2. Криві ТПВ-зразків каталізаторів $\text{CeO}_2\text{—CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (1, 4) і $\text{ZnO—CeO}_2\text{—CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (2, 3), одержаних з використанням прекурсорів: 1, 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$; 3, 4 — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

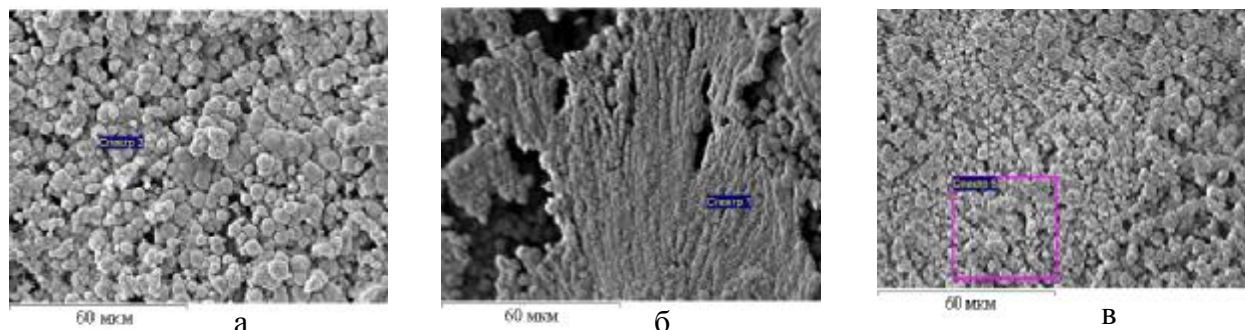


Рис. 3. СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків: ZnO–Cu/Al₂O₃/кордієрит (а); ZnO–Cu/Al₂O₃/кордієрит після каталізу (розклад метанолу) (б); ZnO–CeO₂–CuO/Al₂O₃/кордієрит після каталізу (розклад метанолу) (в).

як суцільний, подібний до сплаву, конгломерат частинок без чітких границь (рис. 3, б).

Зменшення температури досягнення максимальних показників процесу в присутності Zn–Ce–Cu–O-вмісних каталізаторів може бути пов'язано із зниженням активаційного бар'єру реакції, імовірно, внаслідок полегшення редокс-переходів у результаті взаємодії між Ce 4*f*-, O 2*p*- і Cu 3*d*-орбіталями [15]. Натомість, зниження селективності по CH₄ вірогідно, пояснюється перебігом реакцій вуглекислотної і парової конверсії метану, що продукують сингаз: CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂, CH₄ + H₂O = CO + 3H₂.

Отже, на основі проведених досліджень показано, що металооксидні каталізатори Cu–ZnO і Cu–ZnO–CeO₂ на структурованих монолітних носіях Al₂O₃/кордієрит забезпечують утворення водню з селективністю і виходом близько 90 % і вище в процесах парціального окиснення і, відповідно, розкладу метанолу.

Роль ключового каталітичного компоненту (бінарних Cu–ZnO композицій) щодо парціального окиснення субстрату відіграє оксид цинку, який забезпечує високі показники селективності і виходу по водню. Стосовно розкладу метанолу оксиди міді і цинку (в складі CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/кордієрит) виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення побічного продукту метану. В той же час роль ключового компоненту відіграє діоксид церію, який стабілізує роботу каталізатора — перешкоджає відкладенню вуглецю на поверхні, сприяючи утворенню водню з виходом 85–96 % (бінарний Cu–ZnO-вмісний зразок в ході РМ дезактивується внаслідок завуглецювання і спікання).

Виявлено неадитивний ефект зниження селективності по СО як побічного продукту реакції

ПОМ у присутності каталізатора Cu–ZnO/Al₂O₃/кордієрит у зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів — міді і оксиду цинку.

Автор вдячний В.О. Тінькову (Tokyo Boeki Ltd.) за СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків.

РЕЗЮМЕ. Показано, что металлооксидные катализаторы Cu–ZnO и Cu–ZnO–CeO₂ на структурированных монолитных носителях Al₂O₃/кордиерит обеспечивают образование водорода с селективностью и выходом около 90 % и выше в процессах парциального окисления и, соответственно, разложения метанола. Роль ключевого каталитического компонента (бинарных Cu–ZnO композиций) в отношении парциального окисления субстрата играет оксид цинка, который обеспечивает высокие показатели селективности и выхода по водороду. Относительно разложения метанола оксиды меди и цинка (в составе CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/кордиерит) выполняют функцию промотирующих добавок, снижающих температуру полной конверсии субстрата, минимизирующих образование побочного продукта метана. В то же время роль ключевого компонента играет диоксид церия, который стабилизирует работу катализатора — препятствует отложению углерода на поверхности, способствуя образованию водорода с выходом 85–96 %. Обнаружен неаддитивный эффект снижения селективности по СО (побочного продукта парциального окисления метанола) в присутствии катализатора Cu–ZnO/Al₂O₃/кордиерит в сопоставлении с образцами на основе индивидуальных активных компонентов — меди и оксида цинка.

SUMMARY. It is shown that metal oxide catalysts Cu–ZnO and Cu–ZnO–CeO₂ on structured monolithic carriers Al₂O₃/cordierite provide production of hydrogen with selectivity and a yield about 90 % and above in processes of partial oxidation and, accordingly, decomposition of methanol. Concerning partial oxidation of methanol, zinc oxide (as a constituent of binary Cu–ZnO compositions) plays a role of a key catalytic component — provides high indices of selectivity and a yield with respect to

hydrogen. With respect to methanol decomposition, copper and zinc oxides (in CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/cordierite) carry out function of promoting additives reducing temperature of full conversion of the substrate, minimizing formation of methane as a by-product. At the same time, ceria plays a role of a key component which stabilizes catalyst work — prevents deposition of carbon on a surface, providing production of hydrogen with a yield of 85–96 %. A non-additive effect of decrease in selectivity concerning CO (by-product in partial oxidation of methanol) on binary Cu–ZnO-composition, as compared with the samples based on individual components Cu and ZnO, is found.

1. Клабуновский Е.И., Мордвин В.П., Крылов О.В. // Катализ в промышленности. -2004. -№ 6. -С. 3–9.
2. Geissler K., Newson E., Vogel F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2001. -3. -P. 289–293.
3. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. -2006. -61. -P. 2540–2549.
4. Heck R.M., Gulati S., Farrauto R.J. // Chem. Eng. J. -2001. -82. -P. 149–156.

5. Schuyten S., Wolf E.E. // Catal. Lett. -2006. -106. -P. 7–14.
6. Lin S.D., Hsiao T.C., Chen L.-C. // Appl. Catal. A: General. -2009. -360. -P. 226–231.
7. Соловьев С.А., Жигайло Б.Д., Курилец Я.П. и др. // Хим. промышленность. -2002. -№ 4. -С. 48–52.
8. Mokhnachuk O.V., Soloviev S.O., Kapran A.Yu. // Catalysis Today. -2007. -119. -P. 145–151.
9. Kapran A. // 6th World Congress on Oxidation Catalysis (6WCOC), Lille–France, July 5–10, 2009. -3C-286. -P. 240–241.
10. Alejo L., Lago R., Pena M.A., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A: General. -1997. -162. -P. 281–297.
11. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M. et al. // J. Catal. -2003. -219. -P. 389–403.
12. Matter P.H., Braden D.J., Ozkan U.S. // Ibid. -2004. -223. -P. 340–351.
13. Miki T., Ogawa T., Haneda M. et al. // J. Phys. Chem. -1990. -94. -P. 6464–6467.
14. Xi J., Wang Z., Lu G. // Appl. Catal. A: General. -2002. -225. -P. 77–86.
15. Bera P., Mitra S., Sampath S., Hegde M.S. // Chem. Commun. -2001. -P. 927–928.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 26.11.2009

УДК 544.47; 546.92

Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕНСОРА СО

Методом термопрограммированной десорбции изучены адсорбционные свойства газочувствительного материала полупроводникового сенсора СО. Установлено, что платина играет роль активатора молекул СО, которые мигрируют в матрице полупроводника и удаляют адсорбированный кислород, изменяя электрическое сопротивление сенсора.

Для определения микроконцентраций горючих и токсичных газов при контроле окружающей воздушной среды широко используют адсорбционно-полупроводниковые сенсоры (АПС) [1–3]. Матрицей-полупроводником газочувствительного слоя сенсоров чаще всего служит легированный сурьмой SnO₂. Под действием анализируемого газа-восстановителя происходит частичное удаление кислорода из поверхностного слоя оксида, что ведет к изменению электросопротивления АПС [4]. Этот процесс происходит эффективно лишь при

наличии в газочувствительном сенсорном материале каталитических добавок, например, платины или палладия, активирующих взаимодействие газа с твердым телом.

Одним из распространенных токсичных газов является монооксид углерода, присутствие которого в атмосфере в малых количествах можно определить с помощью АПС. Полезную информацию для выяснения механизма действия сенсора могут дать адсорбционные методы, в частности, метод термопрограммированной десорбции

© Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук, 2010

(ТД). Целью данной работы было исследование методом ТД адсорбционных свойств газочувствительного материала полупроводникового сенсора СО в сопоставлении с его чувствительностью к СО.

Сенсорный газочувствительный материал готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим прогревом и измельчением. Катализатор-платину вводили пропиткой порошков полученного материала подкисленным раствором платинохлористоводородной кислоты (0.04 М), что давало 0.3 % мас. Pt в образце после повторного прогрева газочувствительного материала. Состояние поверхности сенсорного материала изучали методом ТД с использованием масс-спектрометра MX 7304A как детектора частиц, которые десорбируются. Измеренная методом тепловой десорбции аргона удельная поверхность полученного материала составляла 5.6 м²/г.

Планарный толсто пленочный сенсор изготавливали из газочувствительного материала путем его нанесения в смеси с коллоидным раствором карбоксиметицеллюлозы на поверхность керамической платы сенсора с последующим спеканием. Мерой чувствительности сенсора служила величина R_0/R_g , где R_0 — сопротивление сенсора на воздухе, а R_g — в присутствии анализируемого газа.

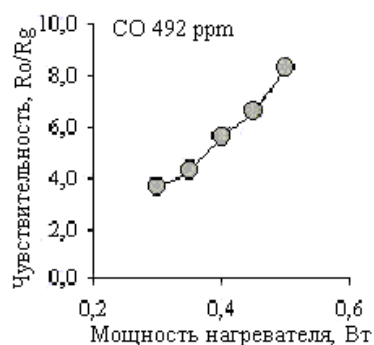


Рис. 1. Чувствительность сенсора к монооксиду углерода.

На рис. 1 приведены данные по чувствительности сенсора по отношению к монооксиду углерода при разных потребляемых мощностях нагревательного элемента сенсора, соответствующих температурному интервалу работы сенсора 300—450 °С [5]. Наблюдаемое возрастание чувствительности с ростом потребляемой мощности нагревателя сенсора соответствует увеличению скорости

химического процесса с температурой в данном температурном интервале.

Полученный сенсорный материал разделили на две части: образец 1 — исходный материал и образец 2, который готовили в условиях, близких к условиям работы сенсора, а именно, сенсорный материал нагревали при 250 °С в газовой атмосфере, содержащей 50-кратный избыток кислорода по отношению к СО. Для обоих образцов были сняты ТД-спектры с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц. Результаты представлены на рис. 2.

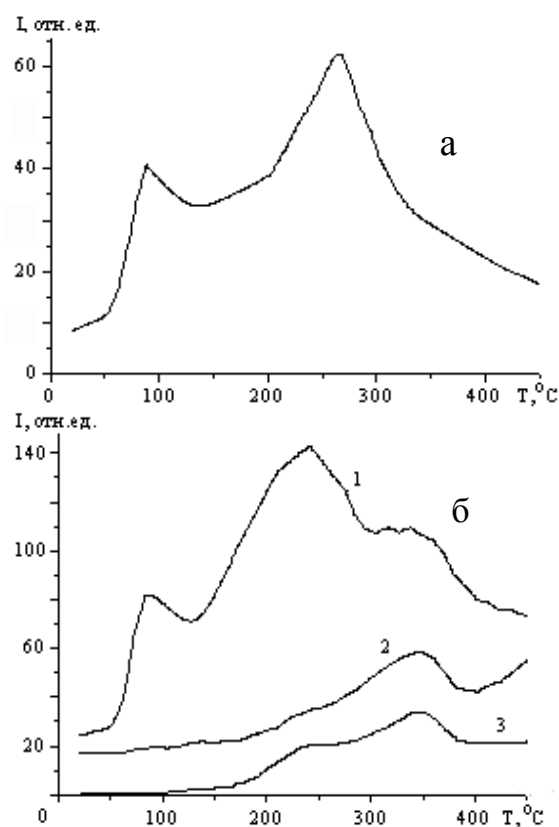
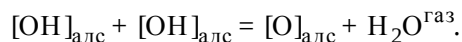


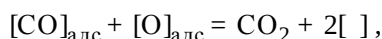
Рис. 2. а — ТД-спектр H_2O ($m/e=18$) образца 1; б — ТД-спектры: 1 — H_2O ($m/e=18$), 2 — CO ($m/e=28$), 3 — CO_2 ($m/e=28$) образца 2.

Данные, приведенные на рис. 2, а, соответствуют образцу 1. Для этого образца интенсивные пики зарегистрированы лишь для m/e (отношение массы иона к его заряду), равном 18 (вода). Первый пик, наблюдаемый в районе температуры максимума ($T_m=90$ —100 °С), можно отнести к молекулярно адсорбированной на поверхности воде. Второй, более высокотемпературный ($T_m=270$

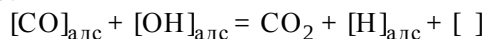
°С) пик симметричный и отвечает рекомбинационной десорбции, то есть в этом случае вода образуется при взаимодействии двух близко расположенных адсорбированных ОН-групп по схеме:



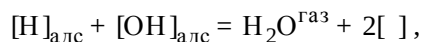
Данные, приведенные на рис. 2, б, соответствуют образцу 2. Для этого образца интенсивные пики зарегистрированы для $m/e = 18$ (H_2O), 28 (CO) и 44 (CO_2). Характерно, что для CO и CO_2 $T_m = 350$ °С, то есть пики совпадают и приходятся на температурный интервал, в котором работает сенсор CO . Полученный результат можно объяснить следующим образом. Адсорбированный на платине монооксид углерода частично десорбируется в газовую фазу, а частично мигрирует по поверхности, достигая полупроводниковой матрицы, где рекомбинирует с адсорбированным кислородом, образуя молекулу диоксида углерода. Это подтверждается также тем фактом, что пик CO_2 на ТД-спектре симметричный, то есть десорбция в этом случае носит рекомбинационный характер. Для $m/e = 18$ пики в районе $T_m = 90\text{—}100$ °С и 270 °С идентичны пикам для образца 1, кроме того, появляется пик при $T_m = 350$ °С, соответствующий области, где происходит десорбция CO и CO_2 . Это можно объяснить следующим образом. Образование CO_2 из адсорбированного CO может происходить не только по реакции с поверхностным кислородом, как отмечалось выше, то есть



где $[]$ — адсорбционная вакансия на поверхности, но и за счет взаимодействия с оставшимися ОН-группами:



и далее



что и обуславливает появление пика воды в том же температурном интервале, что и пики для CO и CO_2 .

Таким образом, полученные данные подтверждают модель [1, 4], согласно которой катализатор (платина) играет роль активатора молекул газа-восстановителя, которые затем мигрируют к матрице полупроводника (в частности, путем эффекта спилловера) и удаляют из нее кислород, за счет чего наблюдается изменение электрического сопротивления сенсора.

РЕЗЮМЕ. Методом термопрограммованої десорбції вивчено адсорбційні властивості газочутливого матеріалу напівпровідникового сенсора CO . Встановлено, що платина відіграє роль активатора молекул CO , які мігрують до матриці напівпровідника і видаляють адсорбований кисень, змінюючи електричний опір сенсора.

SUMMARY. The adsorption properties of gas-sensitive material of the semiconductive CO sensor were investigated by the thermoprogrammed desorption method. It was determined that platinum acts as an activator of CO molecules, which migrate to the semiconductor matrix and remove the adsorbed oxygen, changing the electric resistance of the sensor.

1. Яцимирский В.К., Максимович Н.П. // Укр. хим. журн. -2007. -73. -С. 3—15.
2. Максимович Н.П., Дышель Д.Е., Еремина Л.Э. и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -45. -С. 1312—1316.
3. Maximovich N., Vorotyntsev V., Nikitina N. et al. // Sensors and Actuators. -1996. -35-36. -Р. 419—421.
4. Vorotyntsev V., Maximovich N., Yeremina L. et al. // Ibid. -1996. -35-36. -Р. 333—337.
5. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Sensors and Actuators. -2005. -108. -Р. 134—142.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 02.12.2009

УДК 544.47

А.В. Фесенко, Ю.И. Дацюк, С.В. Прудюс, В.М. Сонцев, В.В. Брей

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ БУТИЛБУТИРАТА ИЗ *n*-БУТАНОЛА НА Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРЕ

Изучен одностадийный процесс получения бутилбутирата из *n*-бутанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ и Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторах с различным содержанием меди. Введение в состав катализатора палладия позволяет снизить температуру максимального выхода бутилбутирата. Показано, что высокий выход бутилбутирата (10 ммоль/г_{кат}/ч) с селективностью до 92 % при конверсии спирта на уровне 60 % достигается на Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ при 240 °С и 0.5 МПа.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время каталитическая трансформация биоспиртов, в первую очередь этанола, бутанола и глицерина, в такие затребованные соединения, как эфиры [1], кетоны [2, 3] и ацетали [4], привлекает внимание многих ученых. Прямой синтез сложных эфиров и кетонов из спиртов C₂–C₅ на медном катализаторе был апробирован советскими учеными в 50-х годах прошлого века [5]. В начале этого столетия японскими учеными был предложен весьма эффективный катализатор Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ для получения этилацетата из этанола [1]. Бутанол относится к крупнотоннажным продуктам органического синтеза, его производство, в основном через гидроформилирование пропилена, составило в 2007 году 956 тыс. тонн (Европа и Япония) [6]. Сейчас *n*-бутиловый спирт, который, как и этанол, может быть получен брожением полисахаридов, рассматривается в качестве не только перспективного моторного топлива, но и возобновляемого сырьевого источника для получения таких полезных продуктов, как 2-этилгексанол, бутилацетат, бутилбутират, дипропилкетон. В данной работе излагаются результаты по получению бутилбутирата из *n*-бутанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ и Cu—Pd/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образцы Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатора с постоянным молярным соотношением ZnO : ZrO₂ : Al₂O₃ = 1:2:2 и различным содержанием меди были приготовлены методом соосаждения гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующим их кальцинированием [1, 7]. Эти образцы обозначены как 12Cu/, 6Cu/ и 3Cu/, где цифра означает молярное отношение меди. Палладий в количестве 0.5 % вес. вводился в невосстановленные Cu/-образцы путем их пропитки раствором Pd(NO₃)₂ с

последующей термообработкой при 400 °С в течение 2 ч. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser). Для проведения каталитической реакции использовали обезвоженный над цеолитом и затем перегнанный *n*-бутанол (х.ч.).

Методика проведения каталитического эксперимента по существу не отличалась от опытов по получению этилацетата из этанола [7]. В реактор из нержавеющей стали диаметром 8 мм загружали 3 см³ гранулированного (0.5–1 мм) катализатора. Подачу реагента варьировали в пределах 10–40 ммоль C₄H₉ОН/г_{кат}/ч. Состав продуктов определяли на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Идентификация продуктов реакции проведена по ¹³C ЯМР-спектрам (спектрометр Bruker Avance 400).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице приведены текстурные параметры изучаемых катализаторов. По среднему диаметру пор их можно отнести к мезопористым материалам.

На рис. 1 приведены значения конверсии бутанола и селективности по бутилбутирату (BuBt) на разных медьсодержащих катализаторах в ин-

Текстурные параметры Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализатора с различным содержанием меди

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г	D_{cp} , нм
12Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	105	0.28	10.6
6Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	160	0.26	6.4
3Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	170	0.21	4.8

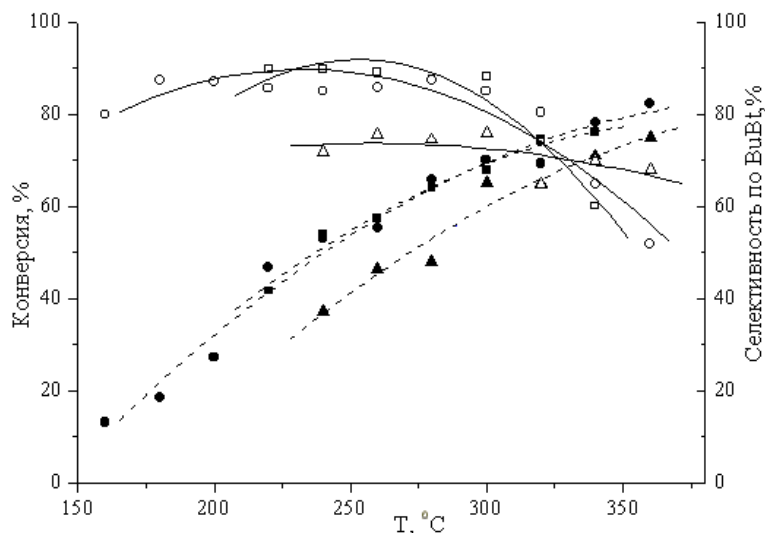


Рис. 1. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола и селективности (—) по бутилбутирату от температуры на 12Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (•, •), 6Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (Δ, Δ) и 3Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ (○, ○) (нагрузка 10 ммоль/г_{кат}/ч).

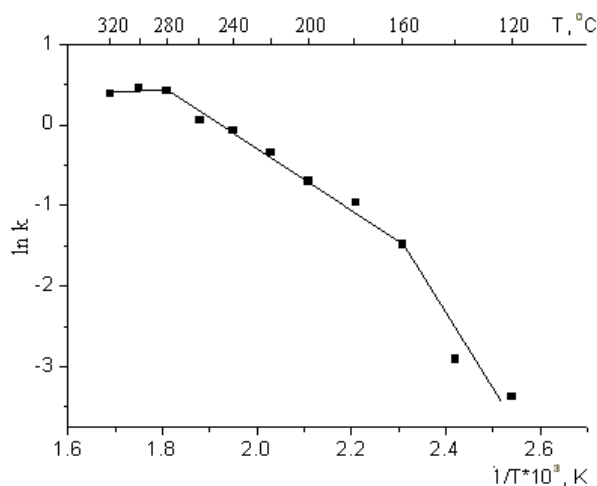
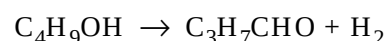


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости образования бутилбутирата на 3Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторе.

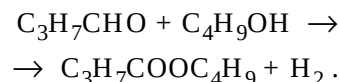
тервале температур 160—400 °C. Как видно, эти катализаторы эффективно продуцируют BuBt с селективностью на уровне 80—85 % и конверсии спирта >40 % при 230—280 °C. Основным побочным продуктом при низких температурах является бутаналь, а при высоких — дипропилкетон. При температурах выше 350 °C наблюдается выделение воды вследствие дегидратации спирта с образованием бутиленов. Уменьшение содержания меди в катализаторах от 12Cu/ до 3Cu/ незна-

чительно влияет на их активность, что проявляется в изменении конверсии спирта в пределах 10 % (рис. 1), как это наблюдалось и в случае получения этилацетата на этом катализаторе [7].

По аналогии с механизмом образования этилацетата из этанола на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторе [1] можно полагать, что двухстадийный механизм изучаемого процесса включает дегидрирование *n*-бутанола до бутанала на активных центрах меди:



с последующим взаимодействием альдегида со спиртом на основных центрах оксидов:



Лимитирующей является реакция образования эфира, протекание которой в проточном реакторе идеального вытеснения с учетом избытка спирта можно описать [8] уравнением:

$$k = L/P \ln 1/(1-x),$$

где k — константа скорости; L — поток реагента, ммоль/г_{кат}/ч; P — давление, МПа; x — выход эфира.

Для расчета значений k при различных температурах в интервале 120—320 °C было определено содержание бутилбутирата x в продуктах реакции при одинаковой нагрузке 10 ммоль/г_{кат}/ч и давлении 0.5 МПа. Найденные значения k при различных температурах (рис. 2) можно интерпретировать следующим образом: кинетический режим протекания реакции образования бутилбутирата наблюдается при температурах ниже 160 °C; в интервале 180—280 °C скорость реакции лимитируется диффузией в гранулах катализатора, а при более высоких температурах — внешней диффузией молекул спирта к поверхности катализатора. Высокий выход BuBt наблюдается при 230—280 °C (рис. 1), что соответствует внутридиффузионной области (рис. 2). Таким образом, изучаемые катализаторы с диаметром пор $4.8 < d < 10.6$ нм (таблица) обеспечивают эффективное протекание реакций дегидрирования *n*-бутанола и ацилирование его образующимся бутаналем.

На рис. 3 приведены значения конверсии *n*-бутанола, селективности и выхода бутилбутирата

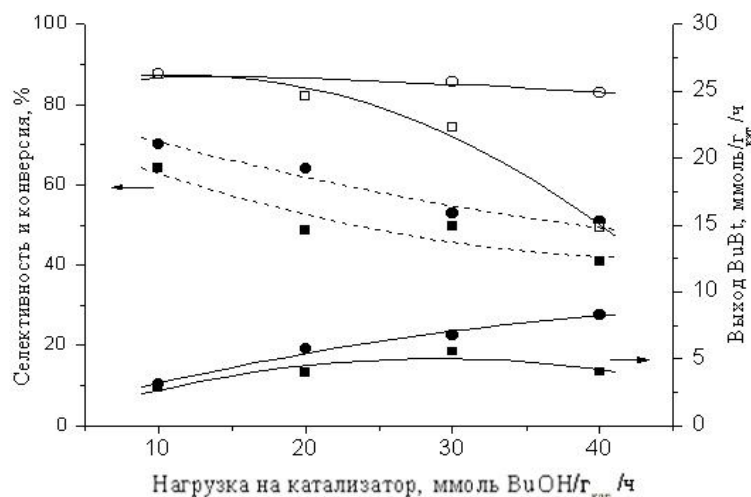


Рис. 3. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола, селективности (O, •) и выхода (—) бутилбутирата от нагрузки на катализаторы $12\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (•) и $3\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (O) при 280°C .

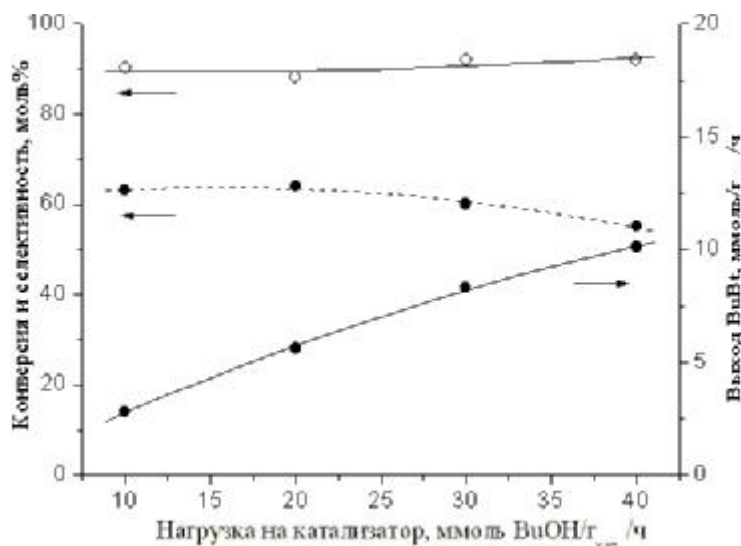


Рис. 4. Зависимости конверсии (---) *n*-бутанола, селективности (O) и выхода (—) бутилбутирата от нагрузки на $12\text{Cu}-\text{Pd}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 240°C .

при различных нагрузках на катализатор. Как и в случае получения этилацетата из этанола [7], $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор выдерживает высокие нагрузки до $40 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$. При этом выход BuBt находится на уровне $6-8 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$ (рис. 2). Однако высокие выходы бутилбутирата наблюдаются при $260-280^\circ\text{C}$, что примерно на 20°C превышает оптимальные температуры для

образования этилацетата [7]. Также процесс образования BuBt на изучаемых медьсодержащих катализаторах характеризуется более низкой селективностью ($80-90\%$) в сравнении с этилацетатом (до 99%) [7]. Известно, что оксиды с нанесенным палладием (0.5% вес.) эффективно катализируют конденсацию *n*-бутирала до 2-этилгексаналя в присутствии водорода [9]. Нами были синтезированы и протестированы образцы палладийсодержащего катализатора. Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что введение палладия позволило снизить примерно на 20°C температуру получения оптимального выхода бутилбутирата (240°C), повысить выход эфира до $10 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$ и селективность его образования до 92% .

Таким образом, показано, что бифункциональный $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор достаточно эффективно инициирует не только превращение этанола в этилацетат [1, 7], но и превращение *n*-бутанола в бутилбутират. Введение палладия в состав катализатора позволяет снизить температуру получения оптимального выхода бутилбутирата и повысить селективность его образования.

РЕЗЮМЕ. Вивчено одностадійний процес одержання бутилбутирату з *n*-бутанолу на $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Cu}-\text{Pd}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторах з різним вмістом міді. Знайдено, що введення в склад каталізатора паладію дозволяє знизити температуру максимального виходу бутилбутирату. Показано, що високий вихід бутилбутирату — $10 \text{ ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$, з селективністю до 92% при конверсії спирту на рівні 60% досягається на $\text{Cu}-\text{Pd}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 240°C і 0.5 МПа .

SUMMARY. The one-pot process of butyl butyrate synthesis from *n*-butanol over $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}-\text{Pd}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different content of copper has been studied. It was found that addition of Pd into catalyst composition results in decreasing of temperature for optimal butyl butyrate yield. The high yield of butyl butyrate ($10 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$) with selectivity 92% and at 60% conversion of *n*-butanol is realized on $\text{Cu}-\text{Pd}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 240°C and 0.5 MPa .

-
1. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. -2002. -**212**. -P. 207—215.
 2. Plint N.D., Coville N.J., Lack D. et al. // J. Mol. Catal. A. -2001. -**165**. -P. 275—281.
 3. Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al. // Appl. Catal. A. -2008. -**347**. -P. 186—191.
 4. Liu H., Iglesia E. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 2155—2163.
 5. А.с. № 92622 СССР, Класс 12о, 10, 12о, 11. -Опубл. 1959.
 6. Chem. Eng. News. -2009. -**87**, № 27. -P. 54.
 7. Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 12. -С. 74—78.
 8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академ-книга, 2008.
 9. Ko A.-N., Hu C.H., Chen J. // Appl. Catal. A. -1999. -**184**. -P. 211—217.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 11.02.2010

УДК 541.49.127 : 546.59

Л.Ф. Козин, А.К. Богданова, Н.Ф. Захарченко

ВЛИЯНИЕ ТИОЦИОНАТА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ С ОКИСЛИТЕЛЕМ

Исследовано влияние тиоцианата (ТЦА) на скорость коррозионного растворения золота в растворах тиокарбамида (ТКА) методом гравиметрии и вращающегося дискового электрода в присутствии окислителя — сернокислого железа(III). Установлено ингибирующее воздействие во времени на скорость растворения металлического золота из-за блокирования его положительно заряженной поверхности адсорбционной пленкой из продуктов диссоциации ТЦА и распада ТКА (S^{*} , HS^- , SCN^- , CN^- и др.), образующих слабо растворимые соединения с $Au(I)$ — AuS , $HAuS$, $AuSCN$, $AuCN$. Количественно состав адсорбционной пленки исследован методом электронной Оже-спектроскопии. По стандартным электродным потенциалам рассчитаны константы равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах ТКА и ТЦА. Из температурной зависимости скорости растворения металлического золота определена эффективная энергия активации, равная 81.55 кДж/моль, свидетельствующая о кинетическом ограничении скорости растворения золота в исследуемом электролите на основе ТКА, ТЦА и окислителя $Fe(III)$.

ВВЕДЕНИЕ. В условиях мирового финансово-экономического кризиса рыночная стоимость золота, серебра и платиноидов непрерывно растет и, например, для золота в январе 2010 года достигла 1500 долларов США за унцию [1]. Рост стоимости золота сопровождается снижением золотодобычи в мире [2]. Еще в 1980 году автор работы [3] отмечал, что мировых запасов золота хватит лишь на 50—100 лет.

Наиболее распространенными растворителями золота, применяемыми в технологических схемах извлечения золота, являются щелочные растворы цианидов [4, 5]. Однако цианидные растворы высокотоксичны и наносят существенный вред экологии, рассеиваясь, попадают в природные воды и создают экологические проблемы, охватывающие целые регионы [6, 7]. Нами было показано [8—12], что в качестве экологически чистых растворителей золота и серебра могут использоваться растворы тиокарбамида и тиосемикарбазида в присутствии окислителей $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, а также комплексобразователей — бромидов, хлоридов, роданидов и др. Цель данной работы — изучение закономерности растворения золота в бинарном растворе тиокарбамида и тиоцианата в присутствии окислителя $Fe_2(SO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Коррозию золота изучали в свежеприготовленных растворах, используя реактивы квалификации х.ч.: тиоцианат калия, тиокарбамид, сернокислое желе-

зо(III) и бидистиллированную воду, а в качестве корректирующих агентов среды до величины $pH\ 1.0 \pm 0.1$ — серную кислоту и гидроксид калия той же квалификации.

Исследуемый металл был представлен в виде золотого (99.999 %) вращающегося электрода, скорость вращения которого составляла 575 об/мин, что позволяло создавать постоянные гидродинамические условия проведения процесса.

Исследования проводили в герметичной термостатированной ячейке объемом 60 см^3 с гидрозатвором. Термостатирование осуществляли при помощи термостата U-8, с точностью $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$. Объем исследуемого раствора в ячейке был постоянным и составлял 40 см^3 . Раствор предварительно деаэрировали, пропуская через него в ячейке поток высокочистого аргона в течение 20 мин. Кинетические кривые растворения золота $\Delta P/S$ — τ (где P — изменение массы образца золота, мг; S — геометрическая поверхность образца золота, равная 1.0 см^2 ; τ — время, мин) строили по данным о количестве перешедшего в раствор золота за определенный отрезок времени. Количество растворенного золота определяли атомно-абсорбционным или гравиметрическим методом.

Адсорбционные слои, образующиеся на поверхности золота, анализировали методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на приборе JAMP-10S фирмы Jeol, Япония.

На рис. 1 показано влияние концентраций тио-

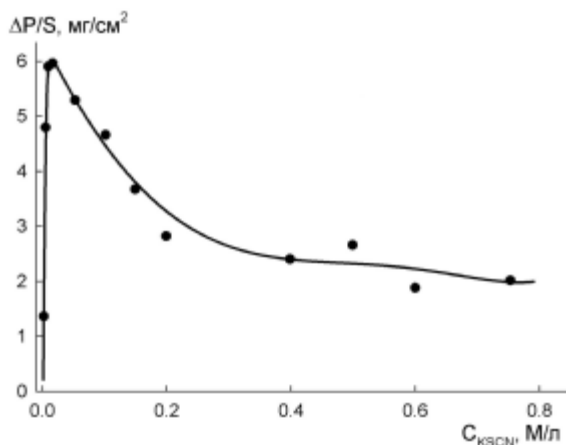
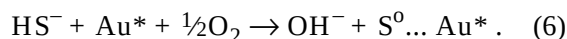
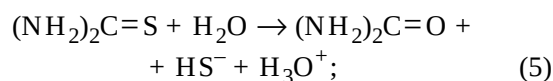
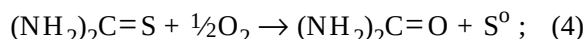
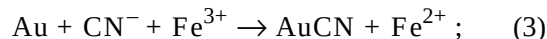
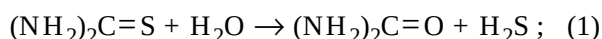


Рис. 1. Влияние концентрации тиоцианата калия (ТЦА) на изменение массы образца золота в железо(III)-тиокарбамидных (ТКА) растворах состава: ТКА — 0.1; $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1; ТЦА — 0.001–0.8 М при $T=298$ К и времени контакта 5 мин.

цианата калия на растворение золота в железо-тиокарбамидных растворах состава (м/л): тиокарбамид $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ — 0.1 М, Fe^{3+} — 0.1 М, $t = 25^\circ\text{C}$, скорость вращения золотого диска 575 об/мин. Как видно из рисунка, при введении в железо(III)-тиокарбамидный раствор добавок тиоцианата калия наблюдается потеря массы образца золота ΔP_{Au} и снижение скорости растворения золота V_{Au} по линейному закону. Минимальные значения $\Delta P_{\text{Au}}/S_{\text{Au}}$ и V_{Au} наблюдаются при введении 0.2 М KSCN. При этом ΔP_{Au} снижается с 5.92 мг/см² поверхности образца золота до 2.78 мг/см². При дальнейшем увеличении концентраций KSCN до 0.75 М ΔP_{Au} практически остается постоянной, равной 2.0 мг/см². Следовательно, при введении в тиокарбамидный раствор $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ (ТКА) тиоцианата калия (ТЦА) от 0.001 до 0.2 М наблюдается резкое изменение растворимости золота. Такое влияние концентрации тиоцианата на растворимость золота в трехкомпонентном растворе ТКА—ТЦК— Fe^{3+} можно объяснить блокированием поверхности образца золота. Блокировка осуществляется как продуктами распада ТКА и ТЦК (H_2S , $\text{S}^0 \dots \text{Au}^*$, S^0 , HS , Au^*), так и вследствие гидролитического разложения и окисления компонентов реакций — малорастворимых соединений золота (Au_2S , AuS^- , AuHS , $[\text{AuHS}_2]$, $[\text{Au}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$), образующихся по следующим реакциям [6—17]:



Следует отметить, что реакция (2) является обратной реакцией синтеза KSCN при температуре 250—300 °C [18]:



Поэтому можно предположить, что в водном растворе KSCN золото может катализировать разложение KSCN по реакции (2) с образованием элементарной серы и цианида калия KCN при относительно низких температурах.

На рис. 2 приведена зависимость изменения массы образцов золота от времени контакта с растворами тиоцианата в присутствии окислителя — 0.1 М Fe^{3+} , без ТКА, при 25 °C и скорости вращения образца 575 об/мин. Как видно, изменение массы образцов золота ΔP_{Au} зависит от длительности контакта в интервале времени $\tau = 0$ —70 мин и концентрации растворов тиоцианата. В растворах 0.1, 0.2 и 1.0 М тиоцианатов с окислителем 0.1 М Fe^{3+} на отрезке кривых а–б с $\tau = 0$ —15 мин наблюдается линейное изменение массы образца золота, обусловленное его растворением вследствие

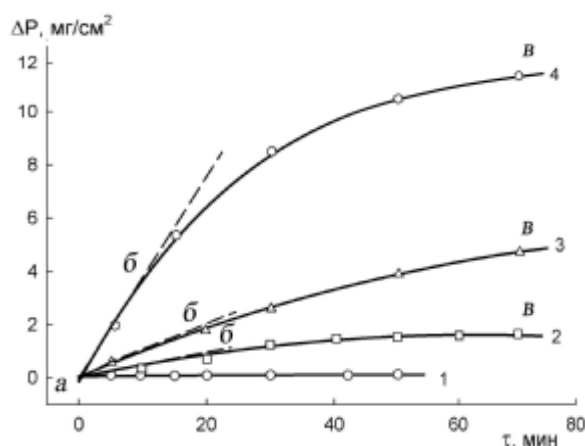
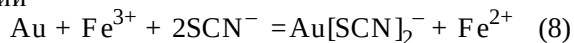


Рис. 2. Зависимость изменения масс образцов золота от времени контакта с железо(III)-тиоцианатными (ТЦА) растворами состава, М: ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (1); ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.3 (2); ТЦА — 0.2, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (3); ТЦА — 1.0, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (4); $T = 298$ К.

протекания окислительно-восстановительной реакции



с образованием дитиоцианата золота(I). При дальнейшем увеличении времени контакта металлического золота с раствором тиоцианата с окислителем Fe^{3+} на участке δ – ϵ наблюдается отклонение кривых растворимости от линейного хода. В растворе 0.1 М KSCN и 0.3 М Fe^{3+} достигается предельная растворимость золота, равная при $\tau = 45$ мин 1.6 мг/см^2 . С увеличением концентрации KSCN до 0.2 и 1.0 М масса растворенного золота ΔP_{Au} при $\tau = 70$ мин возрастает до 4.75 и 11.56 мг/см² соответственно.

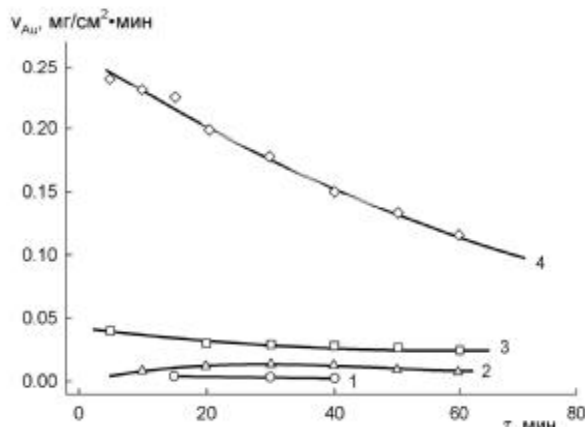


Рис. 3. Зависимость скорости растворения золота от времени контакта с железом(III)-тиоцианатными (ТЦА) растворами состава, М: ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (1); ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.3 (2); ТЦА — 0.2, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (3); ТЦА — 1.0, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (4); $T = 298 \text{ К}$.

На рис. 3 показано изменение скорости растворения золота в железо-тиоцианатном растворе. Как видно, скорость растворения золота (V_{Au}) в разбавленных железо-тиоцианатных растворах (0.01—0.2 М KSCN) в интервале $\tau = 20$ —75 мин не зависит от времени контакта. В 1.0 М растворе KSCN + 0.1 М Fe^{3+} V_{Au} линейно уменьшается во времени с 0.25 до 0.10 мг/(см²·мин). Линейное снижение скорости растворения золота обусловлено блокированием реакционной поверхности золота элементарной серой, продуктами распада KSCN, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$, HS^- и H_2S в соответствии с уравнениями (1)—(6).

Влияние температуры (в интервале 278—333 К) на скорость растворения золота в деаэрированном водном растворе, содержащем (мол.): KSCN — 0.5; $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ — 0.1; Fe^{3+} — 0.1, и времени

контакта раствора с образцом Au, равном $\tau = 20$ мин, показано на рис. 4. Как видно, экспериментальная кривая $V_{\text{Au}}—T$ имеет сложный ход. В интервале температур 278—298 К (область a — b) наблюдается увеличение скорости растворения металлического золота с 0.022 до 0.273 мг/(см²·мин). При дальнейшем повышении температуры от 298 до 333 К (область b — ϵ) скорость растворения золота уменьшается от 0.273 до 0.16 мг/(см²·мин).

На рис. 4 также приведена (ϵ — δ) зависимость скорости растворения золота в области a — b в упомянутом выше растворе в полулогарифмических координатах от обратной температуры ($V_{\text{Au}}—1/T$). Как видно из рисунка, кривая a — b в этих координатах линейна.

Из температурной зависимости $\lg V_{\text{Au}}—1/T$ была рассчитана эффективная энергия активации ($E_{\text{эф}}$) растворения золота в тиоцианатно-тиокарбамидном растворе в присутствии окислителя (Fe^{3+}). Полученная величина $E_{\text{эф}}$ оказалась равной 81.55 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом ограничении скорости растворения зо-

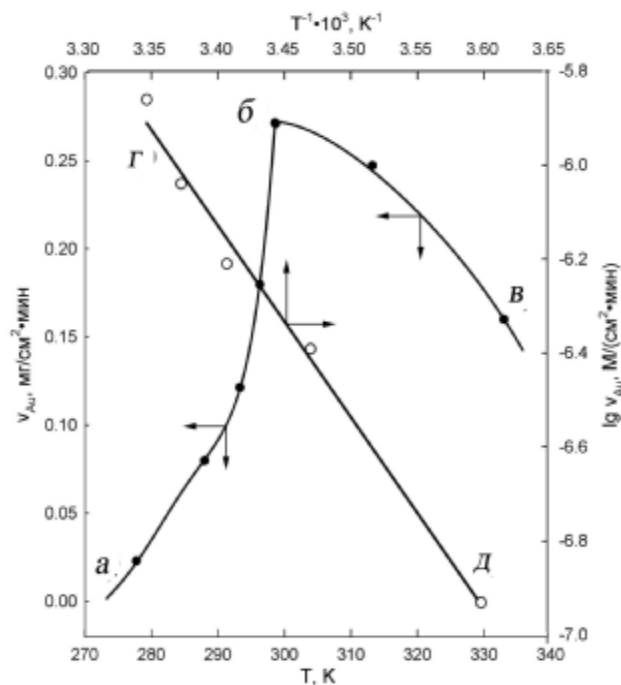


Рис. 4. Температурная зависимость скорости растворения золота (a — ϵ) в железо(III)-тиоцианатном (ТЦА)—тиокарбамидном (ТКА) растворе состава: ТЦА — 0.5; ТКА — 0.1; $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 М (время контакта — $\tau = 20$ мин), а также полулогарифмическая зависимость (ϵ , δ) скорости растворения золота в этом же растворе от обратной температуры.

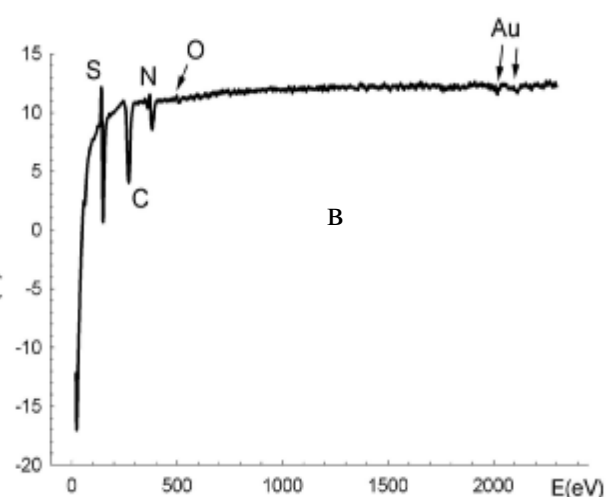
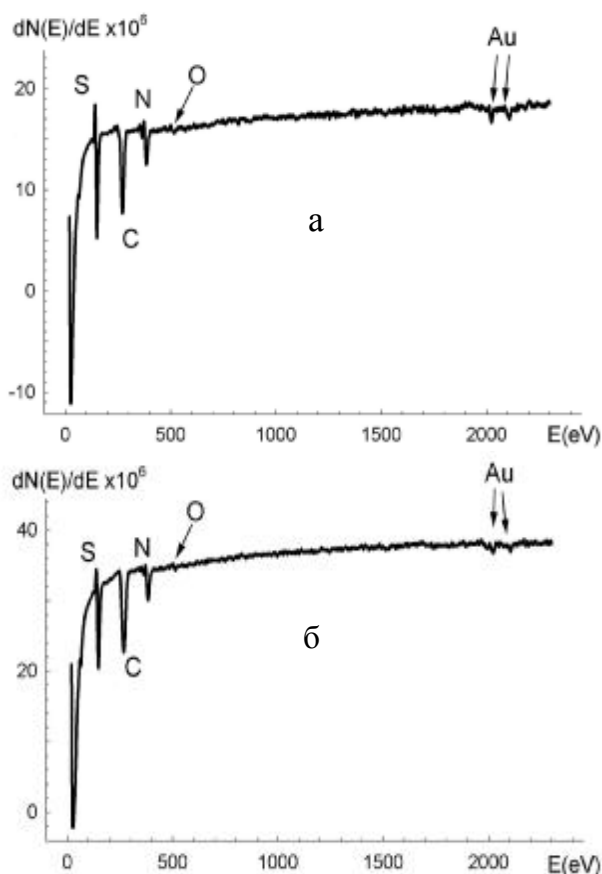


Рис. 5. Электронные Оже-спектрограммы (а–в) поверхностного адсорбционного слоя, образующегося при растворении золота в железо(III)-тиоцианатно (ТЦА)—тиокарбамидном (ТКА) растворе состава: ТЦА — 0.5, ТКА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 М; время контакта $\tau = 24$ мин; $T = 333$ К. а — без травления, $\tau = 0$ мин; б — при травлении поверхностного адсорбционного слоя на поверхности золота бомбардировкой ионами аргона (аргон высокой чистоты), $\tau = 10$ мин, стравлен слой $\delta = 167 \pm 5$ Å; в — $\tau = 20$ мин, стравлен слой $\delta = 230 \pm 5$ Å.

лота в исследуемом электролите на основе ТКА и ТЦА и окислителя Fe(III) .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Состав адсорбционной пленки, блокирующей реакцию на поверхности золота, исследовали методом электронной Оже-спектроскопии послойно. При этом анализировали адсорбционную пленку на поверхности образца как без травления пленки $\tau = 0.0$ мин (рис. 5, а), так и после травления пленки на поверхности золота бомбардировкой ионами аргона (аргон высокой чистоты) в течение 10 мин (рис. 5, б) и 20 мин (рис. 5, в). При этом в течение 10 мин с поверхности образца золота стравливали слой $\delta = 167 \pm 5$ Å, а в течение 20 мин — $\delta = 230$ Å (рис. 5, в). Результаты количественного анализа адсорбционных пленок на поверхности образца золота на содержание Au, S, C и N при различном времени травления аргоном высокой чистоты (колонка C_x) приведены в таблице, из которой видно, что в адсорбционной пленке для $\tau = 0$, 10 и 20 мин содержится соответственно % ат.: золота — 28.52; 17.58; 16.06; серы — 21.25; 24.90; 20.36; углерода — 26.57; 33.26; 36.72; азота —

23.66; 22.16 и 24.57. Содержание кислорода составляет соответственно 1.46, 2.09 и 2.30 % ат. Причем содержание золота в адсорбционной пленке (колонка C_x) в 2.63—4.67 раза меньше, чем в AuSCN , и в 2.69—4.77 раза меньше, чем в $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$. Последнее можно объяснить высокой растворимостью ионов золота(I) в исследуемом электролите.

Анализ данных таблицы также показывает, что в адсорбционной пленке содержится серы (C_x) в 1.69 раза больше, чем в AuSCN и в 1.81 раза больше, чем в $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ по отношению к теоретической величине.

Содержание в адсорбционной пленке углерода (C) и азота (N) также превышает теоретическое количество этих элементов в AuSCN , AuCN и $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ в 5.64, 4.94 и 6.05 раза для углерода и в 4.31, 3.77, 4.61 раза для азота при $\tau = 0$ мин (см. содержание элементов колонки C_x , C_p в % ат.). Для $\tau = 10$ и 20 мин содержание углерода и азота в адсорбционном слое, как видно из колонки C_x , соответственно возрастает до 33.26—36.72 и 24.57 % ат. Следовательно, содержание их в образую-

Параметры ЭОС при количественном анализе адсорбционных слоев, образованных на поверхности образца золота и полученных при разном времени травления аргоном высокой чистоты

Элемент	I	II	k	A	C _x , %	C _p , %		
						AuSCN	AuCN	Au(TKA) ⁺
τ = 0 мин с Au/S = 1.34								
Au	2012.0	2023.0	0.051	1639466	28.52	75.77	86.88	77.28
S	142.0	150.0	0.550	13177718	21.25	12.57	—	11.74
C	258.0	271.0	0.250	7487296	26.57	4.71	5.38	4.39
N	374.0	385.0	0.160	4267880	23.66	5.49	6.28	5,13
O	501.0	512.0	0.350	712230	1.46	1.46	1.46	1.46
τ = 10 мин с Au/S = 0.71								
Au	2008.0	2019.0	0.051	750863	17.58	75.14	86.25	76.65
S	141.0	149.0	0.550	11470063	24.90	12.57	—	11.74
C	245.0	270.0	0.250	6963738	33.26	4.71	5.38	4.39
N	370.0	381.0	0.160	2969998	22.16	5.49	6.28	5.13
O	498.0	506.0	0.350	613255	2.09	2.09	2.09	2.09
τ = 20 мин с Au/S = 0.79								
Au	2010.0	2023.0	0.051	1029803	16.06	74.93	86.04	76.44
S	137.0	148.0	0.550	14080787	20.36	12.57	—	11.74
C	246.0	267.0	0.250	11541551	36.72	4.71	5.38	4.396
N	371.0	383.0	0.160	4941862	24.57	5.49	6.28	5.13
O	502.0	514.0	0.350	1010263	2.30	2.30	2.30	2.30

Примечания. I и II — максимальные и минимальные энергетические параметры (эВ) соответственно; k — коэффициент чувствительности при послонном ЭОС-анализе; A — амплитуда спектра; C_x — содержание элементов в адсорбционной пленке; C_p — теоретическое содержание элементов.

щейся при растворении золота адсорбционной пленке возрастает. Такое поведение обусловлено как каталитическим разложением компонентов исследуемых растворов на поверхности золота, так и обменными реакциями, протекающими на поверхности золота. При каталитическом разложении тиоцианида по уравнению (2), как отмечалось выше, образуются сера и цианид калия KCN, цианид-ион которого CN⁻ образует прочные комплексные ионы с золотом(I) AuCN. Константа устойчивости дицианида золота(I) lgβ₂ равна 38.30, а тетрацианоаурата(III) lgβ₄ — 56.00 [21]. Поэтому можно предположить, что высокое сродство иона Au⁺ к CN⁻-аниону обуславливает электрокаталитическое разложение на поверхности золота SCN⁻-иона в системе Fe³⁺|KSCN|Au до элементной серы (S_n) и цианид-ионов CN⁻, взаимодействующих с

золотом(I) по уравнению (3), с получением слабо растворимого AuCN и хорошо растворимого Au(CN)₂⁻, образующегося по обменным реакциям, которые участвуют также в формировании адсорбционного слоя на основе Au⁰, Au⁺ и S, C и N.

На рис. 6 приведены снятые методом электронной Оже-спектроскопии микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя с увеличением 225, 384, 843 и 4880 раз, образующегося при растворении золота в растворе состава: тиокарбамида — 0.1, тиоцианата — 0.5, [Fe³⁺] — 0.1 М при времени контакта $\tau = 24$ мин и температуре 60 °С. Как видно, поверхностный слой металлического золота, растворяясь при контакте с растворами, частично переходит в объем раствора, а также образует адсорбционный слой на поверхности золота, который состоит из компонентов, составляющих осадки соединений золота(I), обладающих малой растворимостью: AuSCN (L_p = 2.51·10⁻¹⁴), AuCN (L_p = 3.16·10⁻¹⁹) и AuSC(H₂N)₂⁺ (L_p ~ 3·10⁻⁶); серы, углерода и азота, о чем свидетельствуют данные таблицы. Наличие в поверхностном адсорбционном слое золота, серы, углерода и азота (см. таблицу) указывает на адсорбцию слабо-

растворимых монолигандных (с n=1) соединений золота(I) приведенного выше состава. Из-за высокой напряженности (χ) электрического поля (при E_i = 1.0 В) и толщине приэлектродного слоя, равной 100 нм, χ составляет 10⁶ В [19]. Поэтому в приэлектродном слое могут подвергаться электродиссоциации любые из приведенных выше соединений с образованием отрицательных анионов (SCN⁻, CN⁻), которые адсорбируются на поверхности золота.

Наличие в адсорбционном слое золота таких компонентов, как Au⁰, S, C и N, составляющих анионов-лигандов SCN⁻, CN⁻, S=C(NH₂)₂, свидетельствует об обменных реакциях. Наличие отрицательного заряда на сере тиокарбамида доказано авторами [20]. Поэтому на положительно заряженной поверхности образца золота (см. ниже)

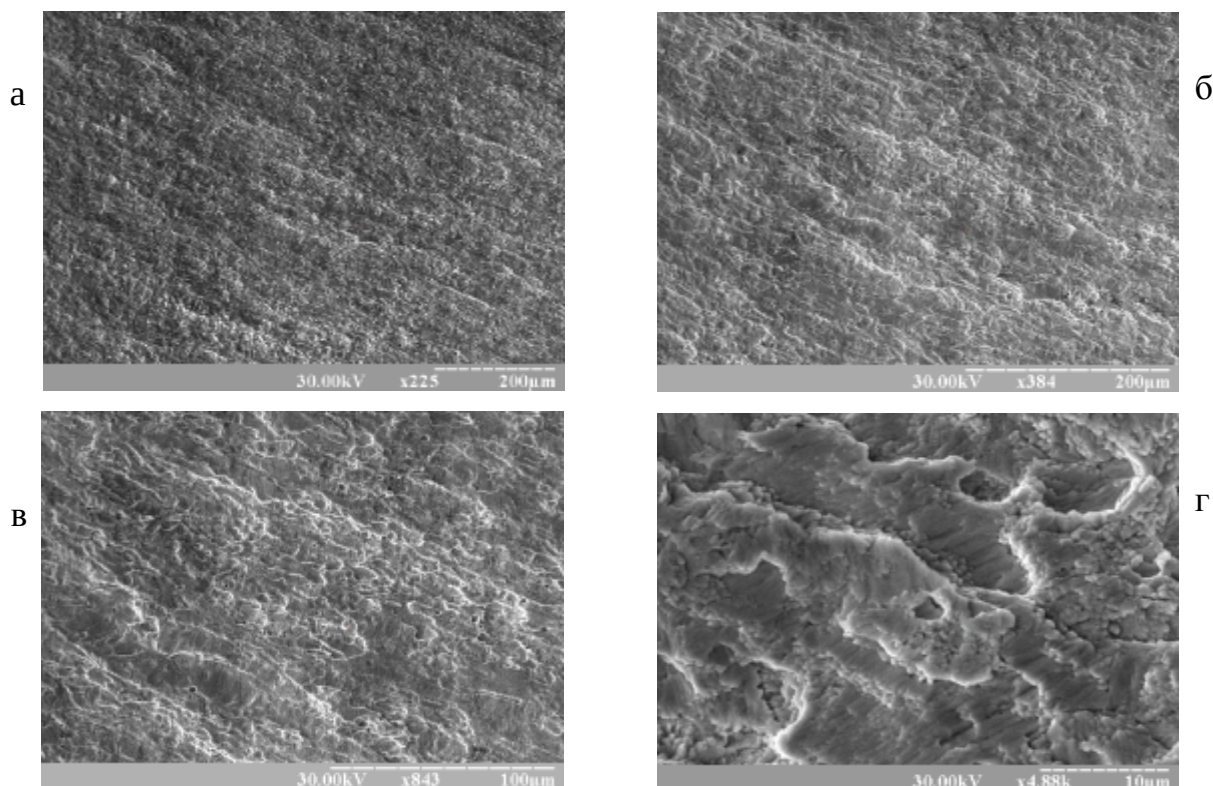
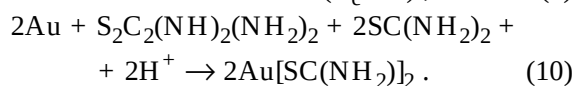
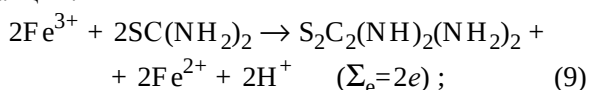


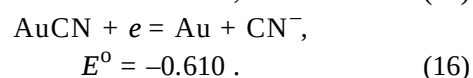
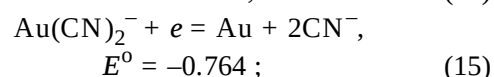
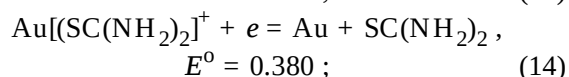
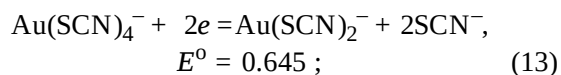
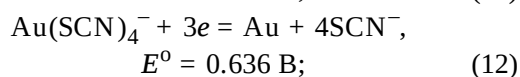
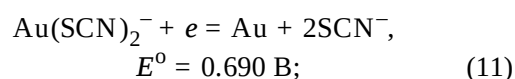
Рис. 6. Микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя, образующегося при растворении золота в условиях, приведенных в описании к рис. 5, при 225-кратном (а), 384- (б), 843- (в) и 4888-кратном (г) увеличении.

могут адсорбироваться молекулы тиокарбамида, ориентируясь к поверхности золота отрицательно заряженной серой.

Следует отметить, что растворение золота в тиокарбамидных и тиоцианатных растворах имеет электрохимическую коррозионную природу, так как протекает по следующей последовательности реакций:

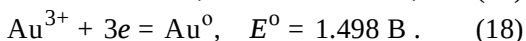
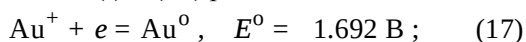


Стандартные потенциалы полуреакций золота(I) в растворе, содержащем приведенные выше лиганды, соответственно равны [19]:



Тиоцианатные ионы образуют прочные комплексы с золотом(I) — $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ ($\lg\beta_2 = 24.0$), а также с золотом(III) — $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ($\lg\beta_4 = 42.0$), константы устойчивости которых практически во много раз превышают константы хлоридных комплексов золота(I) (AuCl_2^-) ($\lg\beta_2 = 11.79$) и золота(III) (AuCl_4^-) ($\lg\beta_4 = 21.30$) [23]. Поэтому тиоцианатные комплексы золота(I) и тиоцианат калия используются в качестве альтернативных реагентов по отношению к ядовитым цианидам для выщелачивания золота и серебра из руд [4, 6—12, 22]. Стандартные электродные потенциалы полу-

реакций золота(I) и (III) равны [23]:



Следовательно, в тиоцианатных растворах стандартный потенциал одновалентного золота (уравнение (11)) E^0 равен 0.690 В, а в растворах в отсутствие комплексообразования (уравнение (17)) 1.692 В, то есть, при образовании тиоцианатных комплексов $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ потенциал золота(I) сдвигается в отрицательную сторону на $\Delta E = 1.002 \text{ В}$. При образовании тиокарбамидных комплексов $\text{Au}[(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)^+]$ потенциал реакции (14) сдвигается в отрицательную сторону (реакция (17)) на $\Delta E = 1.312 \text{ В}$. Для цианидных растворов (уравнение (15), $E^0 = 0.764 \text{ В}$) сдвиг потенциала в отрицательную сторону по отношению к E^0 (ΔE) для реакции (17) составляет 2.356 В.

Из значений разностей электродных потенциалов для реакций (17) и (11), (17) и (13), (17) и (16) по известному уравнению

$$\lg K_p = \frac{zF(E_{\text{Au(I)}/\text{Au}^0}^0 - E_{\text{AuX}/\text{Au}^0}^0)}{2.303RT} \quad (19)$$

были рассчитаны константы равновесия (K_p) реакций золота(I) в растворах лигандов в соответствии с уравнениями (17) и (11), (13) и (16): $9.62 \cdot 10^{16}$, $1.72 \cdot 10^{22}$ и $1.04 \cdot 10^{39}$. Для обменной окислительно-восстановительной реакции с участием избытка окислителя (Fe^{3+}) и для реакций (15) и (17) получили значение $K_p = 4.21 \cdot 10^{41}$.

Известно, что потенциал нулевого заряда $E_{\text{ПНЗ}}$ золота равен 0.19 В (н.в.э.) [24]. Следовательно, с учетом изложенного выше, поверхность золота в растворах с потенциалом более положительном, чем $E_{\text{ПНЗ}} = 0.19 \text{ В}$, заряжена положительно. Поэтому на золоте в исследованных растворах KSCN адсорбируются анионы SCN^- , отрицательно заряженные комплексы золота(I) $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, HS^- , а также элементарная сера, образующаяся по реакции (2), которая индуцируется, приобретая отрицательный заряд (S^{*-}) [20, 25]. Таким образом, под действием электрического поля двойного слоя золота, достигающего 10^6 — 10^7 В [19], происходит развал как тиоцианатных, так и карбамидных комплексов золота (I) с образованием серы, которая индуцируется, приобретая отрицательный заряд и адсорбируется на положительно заряженной поверхности золота и таким образом ингибирует скорость окислительного растворения золота. Причем, благодаря опи-

санному выше свойству серы приобретать отрицательный заряд, элементарная сера адсорбируется на поверхности золота и проявляет свойства веществ-пассиваторов, пассивирующих (ингибирующих) растворение золота [17].

ВЫВОДЫ. Установлено, что при введении тиоцианата калия в железо(III)-тиокарбамидный раствор наблюдается резкое изменение растворимости золота в железо(III)-тиоцианатно-тиокарбамидном растворе, что обусловлено блокированием поверхности золота продуктами распада тиокарбамида тиоцианата.

Изучена скорость растворения золота (V_{Au}) в растворах тиоцианатов с окислителем (Fe^{3+}). Показано, что на кинетических кривых $V_{\text{Au}}-\tau$ можно выделить начальные линейные участки $a-b$ и кривые $b-e$, отклоняющиеся от линейного хода. Это отклонение обусловлено блокированием реакционной поверхности золота элементарной серой, AuCN , AuSCN и другими компонентами, что подтверждено методом электронной Оже-спектроскопии.

На основании анализа потенциалов золота и потенциала нулевого заряда Au показано, что в исследуемых растворах поверхность золота заряжена положительно. Поэтому на поверхности золота исключается адсорбция положительно заряженных ионов золота, образующихся в тиокарбамидных растворах $\text{Au}[(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)^+]$, и облегчается адсорбция отрицательно заряженных тиоцианатных комплексов золота $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{ICN})_3^{2-}$, являющихся источником углерода и азота в адсорбционной пленке.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив тїоціанату (ТЦА) на швидкість корозійного розчинення золота в розчинах тїокарбаміду (ТКА) методом гравіметрії і дискового електрода, що обертається, у присутності окиснювача — сірчанокислого заліза (III). Встановлено інгібуючу дію в часі на швидкість розчинення металевго золота через блокування його позитивно зарядженої поверхні адсорбційною плівкою з продуктів дисоціації ТЦА і розпаду ТКА (S^{*-} , HS^- , SCN^- , CN^- та ін.), утворюючих слабкорозчинні сполуки з Au(I) — AuS , HAuS , AuSCN , AuCN . Кількісно склад адсорбційної плівки досліджено методом електронної Оже-спектроскопії. Із стандартних електродних потенціалів розраховано константи рівноваги окиснювально-відновних реакцій у розчинах ТКА і ТЦА. За температурною залежністю швидкості розчинення металевго золота визначено ефективну енергію активації, рівну 81.55 кДж/моль, що свідчить про кінетичне обмеження швидкості розчинення золота в досліджуваному електроліті на основі ТКА, ТЦА і окислювача Fe(III).

SUMMARY. The effect of thiocyanate on the rate of the corrosive dissolution of gold in thiocarbamide solutions has been studied by the gravimetric and rotating disk electrode methods in the presence of oxidant, ferric sulfate. Inhibiting action in time on the rate of metallic gold dissolution due to the blocking of the positively charged gold surface by an adsorption film of thiocyanate dissociation and thiocarbamide decomposition products (S^{*+} , HS^- , SCN^- , CN^- , etc), which form slightly soluble compounds with Au(I) — AuS, HAuS, AuSCN, AuCN, has been established. The composition of the adsorbed film has been investigated by Auger spectroscopy. The equilibrium constants of redox reactions in thiocarbamide and thiocyanate solutions have been calculated from standard electrode potentials. The effective activation energy (81.55 kJ/mol) has been calculated from the temperature dependence of metallic gold dissolution rate, which indicates kinetic restriction of the rate of gold dissolution in the electrolyte under investigation based on thiocarbamide, thiocyanate and Fe(III) oxidant.

1. *Анри де Кастр* // <http://forinsurer.com/public/10.02/19/4042>.
2. *Прогноз* Форекс на 2010 г. <http://www.abird.ru/articles/gold>.
3. *Tegart W.* // *Metals Australas.* -1980. -**12**, № 5. -Р. 6—8; 10—12.
4. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. -М.: Металлургия, 1994.
5. *Воробьев А.Е., Гладуш А.Д.* Геохимия золота. Ресурсы и технологии России. -М.: Изд-во Российского ун-та дружбы народов, 2000.
6. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2000. -**36**, № 5. -С. 296—300.
7. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Журн. физ. химии.* -2002. -**76**, № 4. -С. 711—718.
8. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2001. -**37**, № 4. С. 251—255.
9. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.*

-2003. -**77**, № 12. -С. 2158—2164.

10. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2002. -**38**, № 6. -С. 377—381.
11. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.* -2005. -**79**, № 7. -С. 1220—1229.
12. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Там же.* -2006. -**80**, № 9. -С. 1577—1588.
13. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. - Т. 1.
14. *Стародуб В.А.* // *Успехи химии.* -1999. -**68**, № 10. -С. 883—903.
15. *Летников Ф.А., Вилор Н.В.* Золото в гидротермальном процессе. -М.: Недра, 1981.
16. *Кунтий О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів. -Львів: Львівська політехніка, 2008.
17. *Меретуков М.А., Цепин М.А., Воробьев С.А., Сырков А.Г.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технические перспективы. -М.: Руда и металлы "МИСИС", 2005.
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. -Т. 1.
19. *Фрумкин А.Н.* // Сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 3. -М.: Наука, 1975. -С. 256—257.
20. *Bellomo A., De Marco D., De Robertis A.* // *Talanta.* -1973. -**20**, № 11. -Р. 1225—1228.
21. *Справочник по электрохимии* / Под ред. проф. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
22. *Barbosa O., Monheimius A.J.* // *Precious Metals'89: Proc. Int. Symp. TMS Annu. Meet., Las Vegas, Nev., Febr. 27 — March 2, 1989.* -Warrendale (Pa), 1988. -С. 307—339.
23. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
24. *Хрущева Е.И., Казаринов В.Е.* // *Электрохимия.* -1986. -**22**, вып. 9. -С. 1262—1263.
25. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.03.2010

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук

ВІДНОВЛЮВАЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ КАТІОНІВ АРЕНДІАЗОНІЮ НА МІДНОМУ КАТОДІ

Електрохімічним відновленням арендіазоній і арен-біс-діазоній тетрафторборатів в ацетоні на мідному електроді одержано продукти конденсації. Структуру і хімічний склад продуктів вивчено методами ІЧ-, КР-спектроскопії та елементного аналізу. На підставі одержаних експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків запропоновано вірогідну схему відновлювальної конденсації катіонів арендіазонію.

© Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук, 2010

ВСТУП. Хімія діазоз'єднань — потужний інструмент у конструюванні молекулярних структур для різноманітних застосувань. В останні 15 років солі арендіазонію (ДАС) широко використовуються для модифікації поверхні вуглецю, напівпровідників, металів і пластмас. В основі перетворень з участю ДАС лежить їх здатність генерувати вільнорадикальні частинки під дією таких чинників, як електричний струм, світло, високоенергетичне випромінювання, хімічне відновлення тощо [1]. Найбільше число досліджень стосується електрохімічно індукованого радикалоутворення [2, 3]. Ефективним відновником арендіазонієвих катіонів є сажа [4], катодно активована поверхня платини [5], залізо [6], мідь, цинк, магній, лужні та лужно-земельні метали тощо [7].

Наслідком відновлення ДАС є утворення елементорганічних сполук [8], продуктів повного відновлення фенілгідразинів [9], а також розчинених в ацетонітрилі та воді продуктів. Більшість дослідників вважає, що утворений на поверхні субстрату моно- чи мультишар являє собою фенілен [4] або поліпарафенілен [10, 11]. Постулюючи механізм утворення гідрофобного шару, автори виходили з того, що первинно утворені діазенієві радикали дедіазотуються, а в подальших перетвореннях приймають участь лише фенільні радикали. Однак вже той факт, що плівка на поверхні металу коричнева, свідчить про наявність азогрупи, оскільки поліпарафенілен чорного кольору. Щоб з'ясувати шляхи утворення продуктів відновлювальної конденсації, ми досліджували склад і структуру продуктів електрохімічного відновлення фенілдіазоній тетрафторбориду (I) і фенілбіс-діазоній тетрафторбориду (II) на мідному електроді.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Синтез фенілдіазоній і фенілбіс-діазоній тетрафторборидів проводили з аніліну і пара-фенілдіаміну за методикою, описаною в роботі [12]. Поляризаційні вимірювання здійснювали за допомогою потенціостату ПИ-50 1.1. Хімічний склад утворених продуктів відновлювальної конденсації визначали за допомогою аналізатора Carlo Erba (model EAGER 200). Інфрачервоні спектри зразків полімера, диспергованого в KBr, реєстрували за допомогою інструмента Bruker IFS 66 FTIR з розділюючою здатністю 1 см^{-1} . Спектри комбінаційного розсіювання одержували за допомогою Bruker 106 FT-модуля, з'єданого з FTIR-системою. Джерело збудження — твердотільний

$\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ laser (1064 нм). Квантово-механічні обчислення енергій граничних орбіталей і термодинамічні функції виконували за напівемпіричним методом PM3 з використанням пакету програм MORAC 2000 (Гданський університет).

З поляризаційних вимірювань випливає, що процес приєднання електронів починається в області потенціалів від 0 до -1.5 В , про що свідчать значні від'ємні струми відновлення (рис. 1). На вольтамперограмі не простежувалось окремих

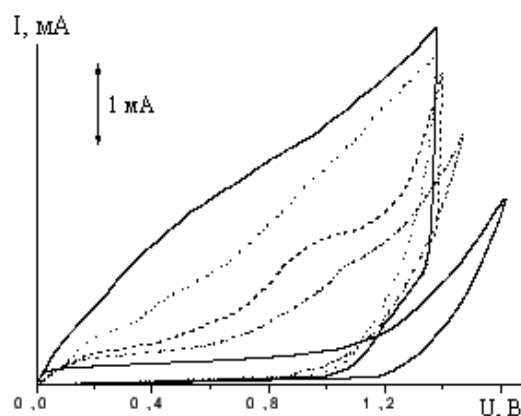


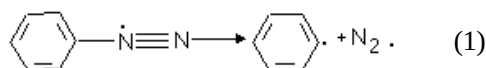
Рис. 1. Вольтамперограми на мідному електроді при електролізі $3 \cdot 10^{-2}\text{ М}$ розчину фенілдіазоній тетрафторборату в ацетоні. Цифри означають порядок кожної наступної розгортки потенціалу.

стадій, які відповідали б приєднанню першого, другого і т.д. електронів, як це видно на вольтамперограмах, наприклад, на ртутному електроді [13]. Відмічалось зменшення величини струму з кожним наступним скануванням потенціалу, що може бути пов'язане з утворенням нерозчинних у реакційній суміші продуктів і відкладенням їх на поверхні електрода.

Електроліз сполуки (II) приводить до ще швидшої депресії величини струму і відповідно екранування поверхні електрода. Щоб одержати достатню кількість продукту для дослідження, організували експеримент у гальваностатичних умовах при $i = 5\text{ мА/см}^2$ протягом однієї години. Відділений, промитий ацетоном і висушений у вакуумній шафі продукт аналізували для визначення елементного складу. Крім того, досліджували абсорбційні спектри в ІЧ-області і спектри комбінаційного розсіювання.

Невідповідність елементного складу нерозчинених продуктів електролізу і солей є наслідком принаймні двох причин. Перша з них — утворен-

ня продукту не відбувається за типом адитивного приєднання, а є відновлювальною конденсацією. По-друге, поряд з процесом конденсації з участю протонізованих азойон-радикалів відбувається відщеплення азоту з утворенням фенільного радикала:



Очевидно, що результатом цього буде зменшення вмісту азоту в продуктах з участю фенільних радикалів, що і спостерігається (табл. 1).

Структуру утворених конденсатів вивчали методом ІЧ- і КР-спектроскопії. На рис. 2 (а,б) зображені спектри поглинання в ІЧ-області вихідних солей арендіазонію I і II. Характерним для спектрів є наявність валентних коливань $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ при 2297 і 2321 см^{-1} . Крім того, наявні смуги, які відповідають валентним коливанням $\nu_{\text{C}-\text{N}}$, $\nu_{\text{C}-\text{N}^+}$ і $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ароматичного кільця, а також деформаційним коливанням $\gamma_{\text{C}-\text{N}}$ і $\gamma_{\text{C}-\text{C}}$. Присутність у структурі протийону BF_4^- підтверджується наявністю смуг поглинання при 1032, 1030 і 999 см^{-1} .

Ароматична структура сполуки I впливає із КР-спектру (рис. 3). Тут є інтенсивна смуга $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ при 2297 см^{-1} , а також смуга в довгохвильовій частині спектра (116 см^{-1}), яку можна віднести до фоновних коливань ґратки [14]. Така сама довгохвильова компонента простежується для $(-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_6-\text{N}_2)_n$ в поліетилені (рис. 4). Відновлювальна конденсація солей I і II відбувається за місцем діазо-групи, про що свідчить спектр поглинання сполуки II (рис. 5). Основна відмінність спектра полімерного продукту зводиться до наступного: збільшення інтенсивності смуги при 3406 см^{-1} , що від-

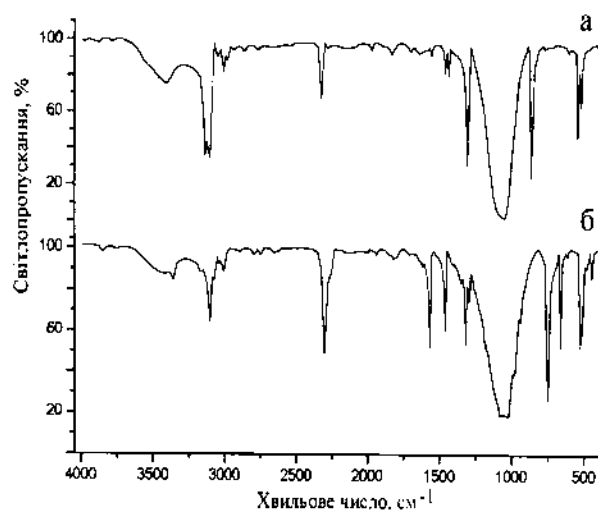


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідних солей I (а) і II (б).

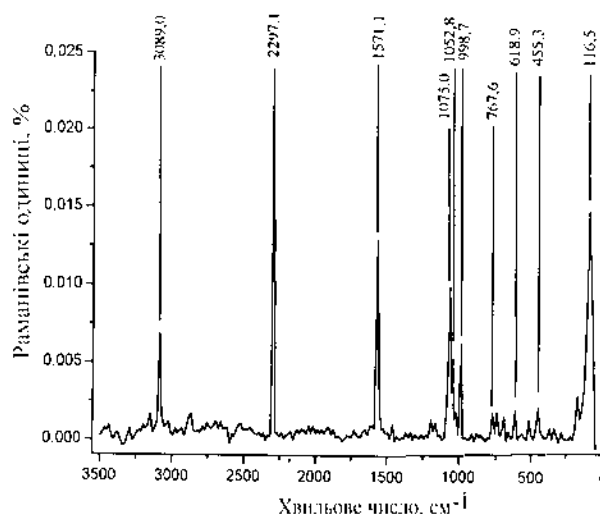
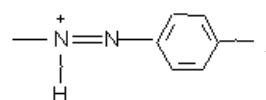


Рис. 3. Спектр комбінаційного розсіювання сполуки I.

повідає валентним коливанням N–H, зменшення інтенсивностей смуги $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ (3123 і 3106 см^{-1}), $\nu_{\text{C}-\text{N}^+}$ при 1305, смуги, відповідальні за деформаційні коливання $\gamma_{\text{C}-\text{C}}$ при 861 см^{-1} , а також появи двох нових смуг при 1604 і 1580 см^{-1} . Ці дві смуги спостерігало багато дослідників для допованого поліаніліну і відносили їх до валентних коливань азо-групи ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$) [15—17]. Аналіз даних ІЧ- і КР-спектроскопії дав підстави вважати, що основною повторювальною ланкою в продукті конденсації є



Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу (%) вхідних арендіазонієвих солей I і II і продуктів їх конденсації

Сполука	C	N	H	Результати визначення
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$	37.57	14.61	2.60	Теоретичні
	37.81	14.27	2.71	Експериментальні
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{BF}_4)_2$	25.55	18.32	1.30	Теоретичні
	24.15	17.15	1.38	Експериментальні
$(-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4)_n$	37.59	14.61	2.60	Розраховані
	40.11	12.22	2.70	Експериментальні
$[-\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{BF}_4)_2]_n$	27.57	14.61	2.60	Розраховані
	24.00	18.66	2.70	Експериментальні

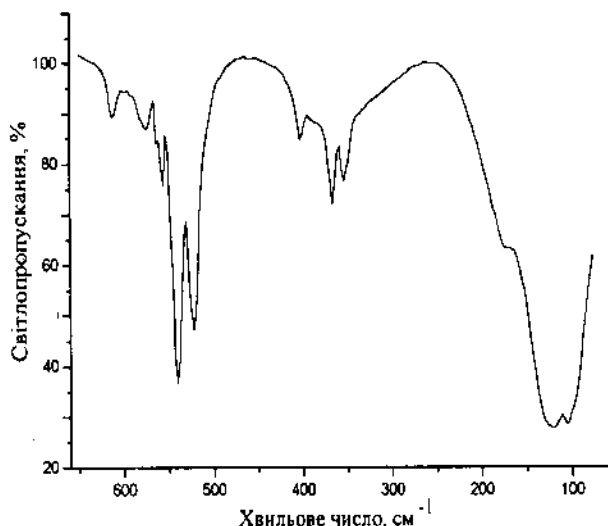


Рис. 4. ІЧ-спектр полі-біс-діазонієфенілену (зразки полімеру дисперговані в поліетилені).

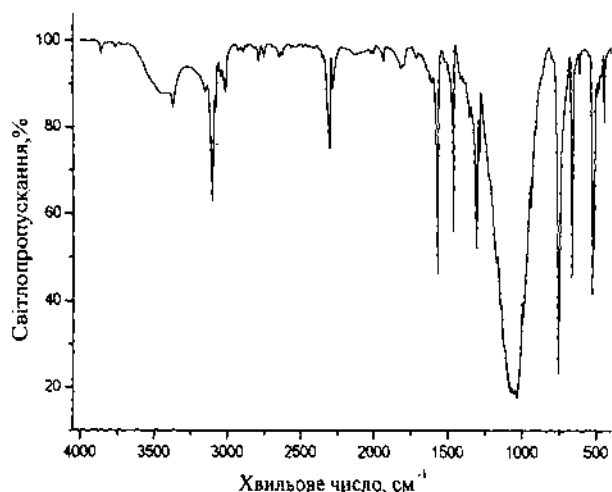
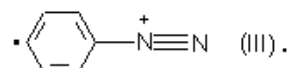


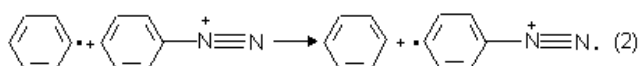
Рис. 5. ІЧ-спектр полі-фенілдіазонію, диспергованого в KBr.

в якій додатний заряд нейтралізується аніоном $[\text{BF}_4]^-$.

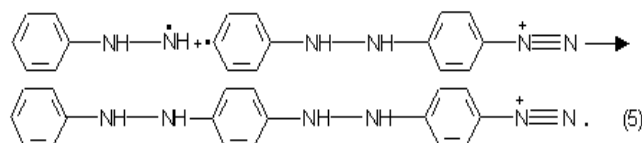
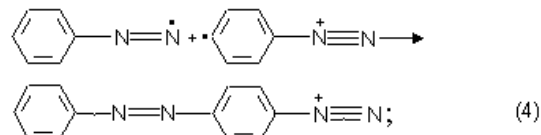
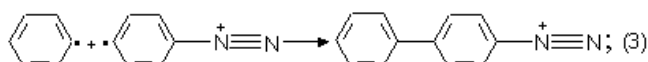
Така структура узгоджується з результатами елементного аналізу. Ми проаналізували можливі шляхи її утворення, виходячи з того, що прекурсором у реакції видовження ланцюга є радикал



Його утворення можливе внаслідок відщеплення водню від вхідної солі діазонію фенільним радикалом, утвореним за реакцією (1):



Реакція видовження ланцюга залежно від природи радикала, з яким рекомбінує радикал III, може відбуватись принаймні трьома шляхами:



Оцінити найімовірнішу з них можна, обчислюючи зміни ентальпії та енергії Гіббса для процесів видовження ланцюга. Відповідні дані наведено в табл. 2, з якої випливає, що найімовірнішою з термодинамічного погляду є реакція видовження ланцюга за участю фенільного радикала, оскільки для реакції (3) зміна енергії Гіббса є максимальною. Проте це не узгоджується з визначеною структурою одержаного продукту конденсації. Може бути декілька причин цього. По-перше, розрахункові дані одержані для частинок у газовій фазі, тобто для умов, що віддалені від умов експерименту. По-друге, в реальній системі важко собі уявити, що складні процеси з участю вільнорадикальних частинок відбуваються згідно з абстрактними схемами типу (3)–(5). Майже очевидно, що в реальній системі на поверхні електрода будуть відбуватися перехресні реакції, тобто за змішаним механізмом. Якщо виходити з того, що приєднання електрона в процесі відновлення відбувається за нижчою вакантною орбіталлю, то найімовір-

Т а б л и ц я 2

Зміни ентальпії та енергії Гіббса (кДж/моль) для процесу видовження ланцюга за шляхами I, II і III

Довжина ланцюга	Шлях I (3)		Шлях II (4)		Шлях III (5)	
	ΔH^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔG^0
1	-477.2	-412.6	-377.0	-303.2	-357.8	-263.4
2	-483.7	-412.1	-282.9	-207.0	-353.6	-276.6
3	-485.0	-407.3	-282.7	-205.5	-335.5	-276.6
4	-485.3	-407.0	-282.0	-199.4	-357.7	-278.5

нішим шляхом видовження ланцюга є процес за шляхом I, оскільки тут величина зміни енергії нижчої вакантної МО характеризується мінімальними значеннями (рис. 6).

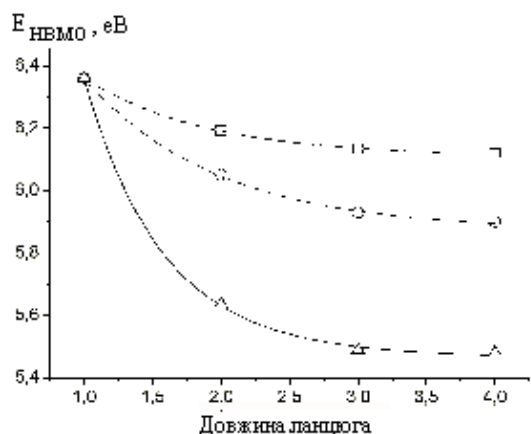


Рис. 6. Зміна енергії НВМО в процесі видовження ланцюга за механізмами I (O), II (•) і III (Δ).

Отже, якщо відкинути крайні випадки дедіазотування і відновлення до фенілгідразинів, то можна дати більш-менш розумне пояснення процесів відновлювальної конденсації вхідних солей арендіазонію. До процесів ступінчастого приєднання електронів треба долучити ізомеризацію первинно утворених радикалів, їхні ізомерні перетворення і протонізацію. Структура продуктів, що встановлена ІЧ- та КР-спектроскопією, а також їх елементний аналіз свідчать про реальність таких процесів.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическим восстановлением арендиазоний и арен-бис-диазоний тетрафторборатов на медном катоде в ацетоне получены продукты конденсации. Структура и химический состав продуктов изучены методами ИК- и КР-спектроскопии и элементарным анализом. На основании полученных экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложена вероятная схема восстановительной конденсации катионов арендиазония.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

SUMMARY By the electrolysis of arendiazonium and aren-bis-diazonium tetrafluoroborate solutions in acetone polymer products on copper cathode has been obtained. The structure and chemical composition of products were studied by IR- and Raman spectra and elemental analysis. Possible schema of chain propagation which incorporates the electron transfer to diazonium cation, nitrogen evolution, protonisation of diazenium radicals and direct or cross-linked radical recombination has been proposed.

1. Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**. -P. 765—792.
2. Chausse A., Chehimi M.M., Karsi N. et al. // Chem. Mater. -2002. -**14**. -P. 392—400.
3. Bernard M.-C., Chausse A., Deliry E.C. et al. // Ibid. -2003. -**15**. -P. 3450—3462.
4. Toupin M., Belanger D. // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**. -P. 5394—5401.
5. Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M. et al. // Langmuir. -2005. -**21**. -P. 6422—6429.
6. Combellas C., Delamar M., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 3968—3975.
7. Ковальчук Є.П., Решетняк О.Б., Перевізник О.Б. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 10—17.
8. Adenier A., Combellas K., Kanoufi F. et al. // Chem. Mater. -2006. -**18**. -P. 2021—2029.
9. Combellas C., Jiang De-en, Kanoufi F. et al. // Langmuir. -2009. -**25**. -P. 286—293.
10. Ahlberg E., Hegee B., Parker V.D. // Acta Chem. Scandinavica. -1980. -**B34**. -P. 181—186.
11. Orange O., Elfakir-Hamet C., Caullet C. // J. Electrochem. Soc. -1981. -**128**, № 9. -P. 1889—1894.
12. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. -Київ: Вищ. шк., 1992. -С. 503.
13. Ковальчук Е.П., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Яндерка П. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**. -С. 1891—1894.
14. Драго Р. Физические методы в химии. -М.: Наука, 1981. -Т. 1. -С. 424.
15. Pereira da Silva, Temperini M.L.A., Cordoba de Torresi // Electrochim. Acta. -1999. -**44**. -P. 1887—1891.
16. Bernard M.-C., Cordoba de Torresi S., Hugot-Le Goff A. // Ibid. -1999. -**44**. -P. 1989—1997.
17. Wu Q., Qi Z., Wang F. // Synthetic Metals. -1999. -**105**. -P. 191—194.

Надійшла 20.12.2009

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

Получены фоточувствительные пленки оксида титана, модифицированного лантаном. Модифицирование лантаном улучшает каталитическую активность материалов в процессе электровосстановления кислорода и приводит к повышению фоточувствительности пленок в длинноволновой части спектра. Определены ширина запрещенной зоны E_g и потенциал плоских зон $E_{пз}$.

Имеющиеся в литературе сведения о свойствах оксида титана указывают на перспективность использования этого материала в фотоэлектрокаталитических процессах. Эффективность этих процессов может существенно усиливаться, если, например, в структуру оксида титана вводить некоторые легирующие примеси [1].

В данной работе золь-гель методом и методом совместного осаждения синтезированы пленочные электроды TiO_2-La . Метод включал получение золя аморфного пероксида титана из тетрахлорида титана $TiCl_4$ и его последующую термическую обработку.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На первом этапе к водному раствору, полученному в результате гидролиза тетрахлорида титана, добавляли раствор NH_4OH для получения геля, который потом промывали дистиллированной водой для полного удаления ионов Cl^- . К полученному раствору добавляли раствор перекиси водорода для образования золя аморфного пероксида титана, а затем — раствор азотнокислого лантана и выдерживали при температуре 100 °C на протяжении 6 ч [2–4]. Смесь наносили на титановую подложку и отжигали при 400–500 °C на протяжении 30 мин.

Толщина пленок составляла 0.5–1 мкм. Ширина запрещенной зоны E_g наряду с потенциалом плоских зон $E_{пз}$ являются важными фотоэлектрохимическими характеристиками полупроводников, значения которых необходимы для построения энергетики контакта полупроводник — электролит. Зная величины E_g и $E_{пз}$, можно прогнозировать поведение полупроводниковых материалов в различных окислительно-восстановительных процессах.

Ширину запрещенной зоны E_g определяли по данным спектральных измерений фототоков. Для

этого спектры фототоков перестраивались в координатах: $(\eta \cdot hv)^{0.5} = f(hv)$ для непрямых оптических переходов [5], где η — квантовый выход; hv — энергия кванта света. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определялось значение ширины запрещенной зоны.

Для определения потенциала плоских зон строили зависимость фототока от потенциала при определенной длине волны, соответствующей максимуму фототока на спектральной зависимости. Экстраполяцией прямолинейных участков до пересечения с осью абсцисс определяли потенциал плоских зон $E_{пз}$. Фотоэлектрохимические характеристики (потенциал плоских зон $E_{пз}$ и ширина запрещенной зоны E_g) электродов на основе пленок TiO_2 и TiO_2-La представлены в таблице.

Фотоэлектрохимические характеристики (потенциал плоских зон $E_{пз}$ и ширина запрещенной зоны E_g) электродов на основе пленок TiO_2 и TiO_2-La

Образец	$E_{1/2}$	$E_{пз}$	E_g , эВ
	В		
TiO ₂	–0.55	–0.3	3.2
TiO ₂ –La	–0.43	–0.6	3.2

Модифицирование пленок TiO_2 лантаном приводит к смещению потенциала плоских зон в сторону более отрицательных значений. При этом значение ширины запрещенной зоны E_g не меняется (таблица), что может свидетельствовать об улучшении каталитической активности модифицированных пленок в процессах восстановления, которые протекают с участием электронов зоны проводимости. Это было подтверждено на-

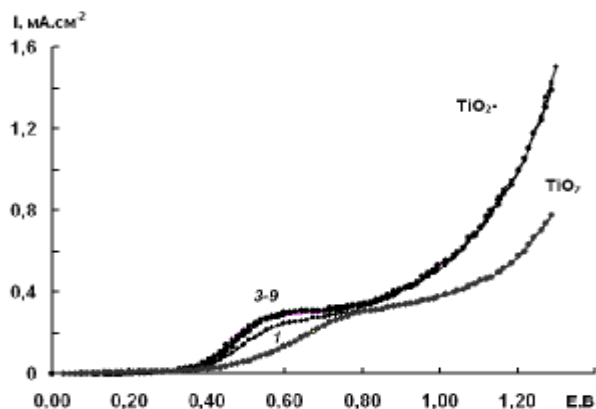


Рис. 1. Вольт-амперные кривые восстановления кислорода в растворе 0.9 % NaCl на электродах TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ при многократном циклировании потенциала (1—9 циклов). $\nu = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

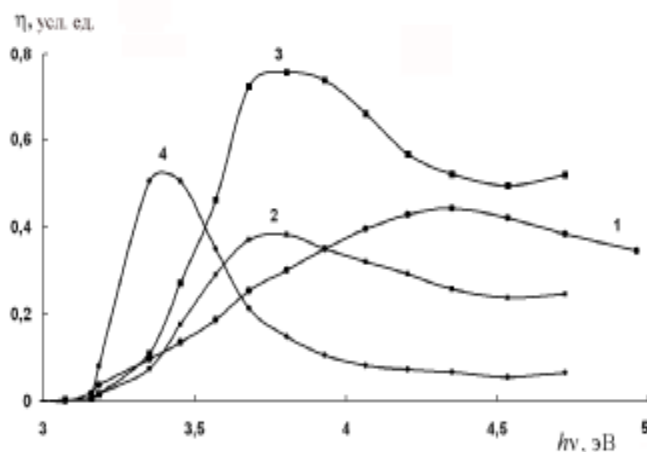


Рис. 2. Зависимость квантового выхода η от энергии падающего света $h\nu$ в растворе 1 н. KCl для образцов: 1 — TiO_2 ($t_{\text{отж}} = 430^\circ \text{C}$); 2 — TiO_2 ($t_{\text{отж}} = 500^\circ \text{C}$); 3 — TiO_2 ($t_{\text{отж}} = 470^\circ \text{C}$); 4 — $\text{TiO}_2\text{-La}$ ($t_{\text{отж}} = 500^\circ \text{C}$). Потенциал электрода 0.4 В относительно х.с.э.

ми на примере процесса электровосстановления кислорода. Результаты исследования электрокаталитических свойств пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ представлены на рис. 1. На вольт-амперных кривых наблюдается одна волна тока. Также видно, что модифицирование лантаном приводит к уменьшению потенциала полуволны восстановления кислорода. Это свидетельствует об улучшении электрокаталитической активности пленок $\text{TiO}_2\text{-La}$ по сравнению с немодифицированным TiO_2 . Из рис. 1 видно, что при многократном циклировании потенциала поляризационные характерис-

тики практически не меняются после третьего цикла (рис. 1, кривые 3—9). Это свидетельствует о высокой стабильности полученных пленок и возможности их применения в качестве чувствительных элементов в электрохимических сенсорах кислорода [5—7].

Нами изучена также фоточувствительность пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-La}$ (рис. 2). Из рисунка видно, что модифицирование оксида титана лантаном приводит к смещению спектров фототока в длинноволновую часть спектра (рис. 2, кривая 4), по сравнению с немодифицированными образцами, полученными при разных температурах отжига (рис. 2, кривые 1—3). Поскольку после модифицирования TiO_2 ширина запрещенной зоны E_g не изменялась, можно считать, что La в данном случае играет роль легирующей примеси. При этом в запрещенной зоне полупроводника создаются дополнительные фотоактивные центры [8], в результате чего наблюдаются поглощение света и фототок в более длинноволновой части спектра.

Таким образом, модифицирование лантаном пленок оксида титана улучшает каталитическую активность материала в процессе электровосстановления кислорода и свидетельствует о перспективности его использования в электрохимических сенсорах кислорода, а также приводит к повышению фоточувствительности легированных лантаном пленок TiO_2 в область более длинных волн спектра и свидетельствует о перспективности использования этого материала в фотоэлектрохимических системах для преобразования солнечной энергии.

РЕЗЮМЕ. Отримано фоточутливі плівки оксиду титану, модифікованного лантаном. Модифікування лантаном покращує каталітичну активність матеріалів у процесі електровідновлення кисню і приводить до підвищення фоточутливості плівок у довгохвильовій частині спектра. Визначено ширину забороненої зони E_g і потенціал плоских зон $E_{\text{пз}}$.

SUMMARY. Photosensitive films of titanium oxide modified by La are received. Modifying by La improves catalytic activity of these materials in the process of oxygen electroreduction and testifies in perspectivity of their use in electrochemical sensor controls of oxygen. Modifying by La results in to increase of photosensitivity of films in more long-wave part of spectrum and testifies in perspectivity of use of these materials in photoelectrochemical systems for hydrogen production.

1. *Mentus S.V.* // *Electrochim. Acta.* -2004. -**62**, № 2–3. -Р. 27—32.
2. *Пат. 6440383, США.* -Опубл. 27.08.2002.
3. *Пат. 6429169, США.* -Опубл. 06.08.2002.
4. *Seok Sang Il, Kim Mi Sun, Suh Tae Soo* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2002. -**85**, № 7. -Р. 1888—1890.
5. *Колбасов Г.Я., Воробец В.С., Кордубан А.М. и др.* // *Журн. прикл. химии.* -2006. -**79**, № 4. -С. 605—610.
6. *Manujlov E., Gtatyuk Yu., Smirnova N. et al.* NATO Adv. Res. Workshop (ARW) Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation. -Kiev, Pushcha-Voditsa, October 25–27. -2007. -Abstr. -Р. 3.
7. *Tada H., Mitsui T., Kiyonaga T. et al.* // *Nature Materials.* -2006. -**5**. -Р. 782.
8. *Колбасов Г.Я., Городыский А.В.* Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит -Киев: Наук. думка, 1993.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009

УДК 543.621:543.554.6:544.351.3-16:546.16:546.65

Н.А. Чивирева, О.А. Сахарова, В.П. Антонович, И.В. Стоянова,
А.О. Стоянов, В.Ф. Зинченко, С.В. Топоров

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Разработана методика вскрытия образцов материалов на основе труднорастворимых фторидов редкоземельных элементов растворами солей Fe (III) с последующим ионометрическим определением фтора в присутствии буферного раствора БРУИС с высоким содержанием ЭДТА, ацетат- и хлорид-ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка новых и модификация известных функциональных материалов (ФМ) на основе фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ), зависимость свойств ФМ от их стехиометрии требуют контроля содержания основных компонентов, в частности фтора [1—3]. Задачи, связанные с определением содержания фторидов на уровне n — $n \cdot 10$ % мас., чаще всего решают методами гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии и ионометрии [4—7]. Последняя обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами — широким диапазоном определяемых содержаний фторид-ионов, достаточной селективностью и экспрессностью. Ионометрия представляется оптимальным методом контроля содержания фтора при отработке методов синтеза труднорастворимых функциональных материалов на основе неорганических фторидов.

Трудности определения фтора в неорганических фторсодержащих ФМ связаны, главным образом, с низкой растворимостью последних, возможными потерями фтора при разложении за счет неполного вскрытия образцов, высокой реакционной способностью и летучестью газообразных соединений фтора. Поэтому стадия пробоподготовки является наиболее сложной в анализе фторсодержащих ФМ, зачастую многостадийной и вносит существенный вклад в общую погрешность определения.

Традиционно широко используемые способы вскрытия фторсодержащих объектов для последующего определения фторид-ионов описаны в работах [4—9]. Анализ литературных данных показывает, что наиболее распространенными из

этих методов являются пирогидролитическое и сплавление, преимущественно щелочное.

Пирогидролитическое вскрытие требует подбора условий (температуры, времени и скорости отгонки, катализаторов) для каждого конкретного объекта, аппаратуры из дорогостоящих материалов и не исключает потерь фтора из-за взаимодействия с материалами оборудования и сорбции на ее поверхности.

Вскрытие фторсодержащих ФМ сплавлением, как и пирогидролитическое, требует посуды из специальных материалов, подбора плавня и условий вскрытия и не всегда позволяет определять F^- непосредственно в растворе после выщелачивания плава. Так, использование сплавления фторидов РЗЭ (прошедших высокотемпературную обработку) с $KNaCO_3$ для последующего титриметрического определения фтора показало, что воспроизводимые результаты получаются только при анализе CeF_3 [10]. Карбонатное сплавление оказалось неэффективным при ионометрическом определении фтора в сложных фторидах общей формулы $Me(SbF_6)_x$ ($Me = Mn, Pr, La, Ce$) [11], а при анализе сложных бинарных фторидов РЗЭ ($LnF_3 - MeF_x$; $Me = Mg, Bi$) после окислительного сплавления с $KNaCO_3$ и $K_2S_2O_8$ образцы дополнительно обрабатывали раствором комплексообразователя (ЭДТА) и отфильтровывали нерастворившиеся компоненты [12, 13].

Способы вскрытия, основанные на рациональном сочетании процедуры разложения с получением аналитической формы для последующего прямого или косвенного титриметрического определения фтора, были реализованы при анализе

образцов ряда фторидов лантанидов, не подвергавшихся резистивному или электронно-лучевому испарению в вакууме [14, 15].

Для ионометрического определения фтора во фторсодержащем минеральном сырье (в том числе флюоритах, редкоземельных концентратах) после сплавления с KNaCO_3 предложен подход, основанный на термодинамическом анализе систем F^- —(ион металла-комплексобразователя)—вода, позволяющий подобрать условия, при которых в системах F^- — Me^{n+} — H_2O ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Be}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{U}^{4+}$) равновесие смещено в сторону выделения свободного фторид-иона. Однако по признанию самих авторов предложенный подход непригоден для рутинного анализа, поскольку требует точного знания концентраций компонентов в анализируемых объектах [16].

Можно констатировать, что задача разработки универсальных способов перевода в раствор труднорастворимых неорганических фторидов с целью дальнейшего определения в них фтора далека от своего оптимального решения.

Цель настоящей работы состояла в поиске простых способов вскрытия функциональных материалов на основе труднорастворимых неорганических фторидов РЗЭ реагентами-комплексобразователями для последующего определения n — $n \cdot 10$ % мас. фторид-ионов прямым потенциометрическим (с помощью фторселективного электрода) методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а. Стандартный раствор фторид-ионов с концентрацией F^- , равной $1 \cdot 10^{-1}$ М, готовили из точной навески (2.0994 г предварительно высушенного при 150°C в течение 3 ч NaF ос.ч. в 0.5 дм^3 воды). Использовали: 40 %-й раствор KOH ос.ч.; растворы K_2CO_3 (30 г K_2CO_3 в 30 — $40 \text{ см}^3 \text{H}_2\text{O}$); HNO_3 и HCl 1:1 и 1:3. 0.1 М раствор FeCl_3 (готовили из точной навески Fe карбонильного ос.ч. растворением в смеси $\text{HCl}_{\text{конц}}:\text{HNO}_{3\text{ конц}} = 3:1$ согласно [17]). Работали с 0.05 М фиксальным раствором ЭДТА.

Буферный раствор для установления ионной силы (БРУИС) содержал в объеме 0.5 дм^3 31.2 г ЭДТА; 19.5 г NaCl ; 34 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (либо 20.5 г CH_3COONa безводного); $2.4 \text{ см}^3 \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$; $\text{pH } 5.4 \pm 0.2$, $\mu \approx 1.7$.

Потенциалы измеряли на промышленном рН-метре — милливольтметре рН-121 (цена деления шкалы — 5 мВ, диапазон — 100 — 400 мВ). В ка-

честве индикаторного использовали фторселективный электрод ИСЭ-Ф-01, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Взвешивание производили на аналитических весах ВЛА-200 М (ГОСТ 24104-80) с погрешностью $\pm 0.0002 \text{ г}$.

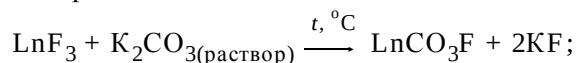
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В качестве вскрывающих реагентов для труднорастворимых материалов на основе фторидов лантанидов с целью последующего ионометрического определения фтора были испытаны растворы соединений, составляющие которых образуют устойчивые комплексы как с F^- , так и с ионами РЗЭ. Известно, что катионы РЗЭ (Ln) могут образовывать как однородно-, так и разнолигандные комплексы с гидроксо- и карбонат-ионами (LnCO_3OH , $\text{LnO}(\text{OH})$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ и др.) [18]. Показатели констант устойчивости моногидроксокомплексов лантанидов (LnOH^{2+}) имеют величины порядка 3–4 и в случае Ce^{4+} — 13 – 15 [19, 20].

Способность лантанидов образовывать разнолигандные комплексы LnCO_3F при взаимодействии простых и сложных фторидов РЗЭ с концентрированными растворами карбонатов щелочных металлов позволила осуществить титриметрическое (с $\text{Th}(\text{IV})$ нитратом) определение F^- в ряде LnF_3 , не подвергавшихся высокотемпературной обработке [15], и ионометрическое определение 3.5 % мас. F^- в остатках после термического испарения в вакууме LnSF [14].

В этой работе нами испытана возможность растворения в щелочных реагентах (40—50 %-м K_2CO_3 и 40 %-м KOH) материалов на основе простых и сложных фторидов РЗЭ, полученных различными методами и прошедших обработку при $t \geq 700^\circ\text{C}$. Установлено, что образцы LnF_3 , LnF_{3-x} (в том числе остатки после термического испарения в вакууме) вскрываются растворами K_2CO_3 , а материал BaY_2F_8 — раствором гидроксида калия.

Для определения F^- -ионов мы предполагали использовать следующую схему анализа:

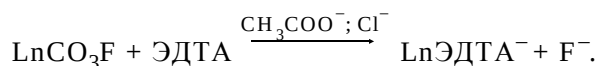
— вскрытие щелочным реагентом с вытеснением фторид-ионов в раствор и (или) их включением в разнолигандные комплексы:



— нейтрализация раствора $\text{HCl}(\text{HNO}_3)$ до $\text{pH} \sim 5$ — 6 ;

— ионометрическое определение F^- в присутствии БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (связывает ионы лантанидов в прочные комплексы),

ацетат- и хлорид- ионов (препятствуют образованию разнолигандных комплексов Ln—ЭДТА—F):



Анализ образцов YF_3 (остатки после термического испарения в вакууме) и BaY_2F_8 на содержание F^- , проведенный по описанной схеме, показал, что для получения удовлетворительной сходимости необходимо большее число (7—10) параллельных определений, а в случае BaY_2F_8 найденное содержание фтора существенно (приблизительно на 7 % мас.) занижено по сравнению с определенным альтернативным методом. Все это в сочетании с длительностью процедуры вскрытия в случае образцов LnF_3 , прошедших высокотемпературную обработку, показывает, что испытанные щелочные реагенты не могут быть рекомендованы как универсальные растворители при ионометрическом определении фтора в материалах на основе фторидов РЗЭ при содержаниях F^- n 10 % мас.

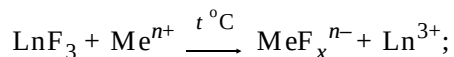
В качестве вскрывающих реагентов были испытаны также растворы солей алюминия, железа, циркония, образующих прочные фторидные комплексы.

В литературе описана возможность вскрытия фторидов лантанидов солями Al (III) [21]. Установлено также, что LnF_3 и LnSF вскрываются в кислой среде растворами солей Al (III), Fe (III), Zr (IV), что предполагалось использовать для косвенного (по содержанию не связанного в комплексе иона металла) титриметрического определения F^- -ионов. Однако из-за невозможности получить фторидные комплексы MeF_x^{n-x} постоянного состава не удалось добиться хорошей сходимости результатов [14].

В данной работе изучена возможность ионометрического определения F^- после разрушения комплекса MeF_x^{n-x} за счет связывания Me^{n+} в более прочный комплекс с другим лигандом.

Сопоставление pK устойчивости комплексов ряда ионов металлов (Me^{n+}) с фторид-ионами и ЭДТА (табл. 1) показало, что возможно ионометрическое определение F^- -ионов по следующей схеме:

– вскрытие фторидов РЗЭ растворами солей металлов, катионы которых образуют более прочные, чем Ln^{3+} , комплексы с F^- :



– обработка аликвотной части полученной

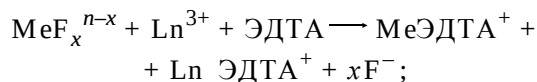
Т а б л и ц а 1

Значения pK комплексов металлов с фторид-ионами и ЭДТА [19, 20, 22]

Ион металла	F^- , pK (1; 1,2; 1,2,3)			ЭДТА^{4-} , pK
	1	2	3	1
Al^{3+}	7.10	11.98	15.83*	16.70
	6.13	11.15	15.05*	16.50
				16.13
Fe^{3+}	6.04	10.74	13.74*	24.23
	5.28	9.30	12.06*	25.10
Zr^{4+}	9.80	17.34	23.45	29.50
	8.80	16.12	21.94	28.10
Y^{3+}	4.81	8.54	12.14*	18.11
				17.38
La^{3+}	3.56	—	—	15.50
	2.77			14.72
Ce^{3+}	3.99	6.90	—	16.07
	3.20			15.81
				15.39

* pK нейтральных комплексов в растворе.

пробы раствором БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (связывает ионы лантанидов и металла вскрывающего раствора в существенно более прочные комплексы по сравнению с фторидными) и ацетат- и хлорид-ионов (препятствуют образованию разнолигандных фторидных комплексов с ЭДТА):



– ионометрическое определение F^- -ионов в полученном анализе.

Предварительными опытами было установлено, что для ионометрического определения F^- во фторидах лантанидов по предложенной схеме лучшим вскрывающим реагентом являются растворы солей Fe (III), что можно объяснить наименьшей прочностью комплексов FeF_x^{3-x} в ряду испытанных и высокой прочностью комплексов Fe (III)ЭДТА. Кроме того, высвобождению фторид-ионов из комплексов с Fe (III) должна способствовать склонность этого катиона к образованию хлоридных и ацетатных комплексов.

Методику определения F^- во фторидах лантанидов отработывали на высокостехиометричном образце фторида европия, в котором титриметри-

чески было установлено содержание Eu (III), равное $(72.71 \pm 0.46) \%$ мас. ($n = 4$; $S_r = 0.004$) при теоретическом 72.72% мас. по методике, описанной в работе [14].

Навески образца помещали в конические колбы вместимостью $50\text{--}75 \text{ см}^3$, прибавляли различные количества FeCl_3 и минеральных кислот, варьируя объемы и концентрации растворов. Накрывали колбу воронкой и нагревали на плитке при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ (не допуская кипения). После полного вскрытия образца раствор охлаждали, количественно переносили в мерную колбу вместимостью $100\text{--}250 \text{ см}^3$, доводили объем водой до метки и перемешивали. В полученных растворах ионометрически определяли содержания фторидов (как описано ниже) по градуировочному графику, построенному в координатах $E(\text{мВ}) = apF + b$ (где a и b — эмпирически установленные коэффициенты в день проведения определения), в интервале содержаний $\text{F}^- 1 \cdot 10^{-1}\text{--}1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. При выборе оптимальной концентрации FeCl_3 в растворе для вскрытия мы стремились к тому, чтобы при растворении образовывались преимущественно наименее прочные комплексы состава $1:1 (\text{FeF}^{2+})$.

Установлено, что для полного вскрытия $0.025\text{--}0.050 \text{ г}$ EuF_3 достаточно $7.5 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ FeCl_3 и $10\text{--}20 \text{ см}^3 \text{ HCl } 1:3$. При общем объеме раствора пробы 250 см^3 возможно дальнейшее ионометрическое определение F^- -ионов с использованием аликвот $\leq 20 \text{ см}^3$ (навеска 0.025 г) и $\leq 10 \text{ см}^3$ (навеска 0.05 г). Время растворения $1.5\text{--}2 \text{ ч}$. Оптимальный интервал кислотности, рекомендованный для ионометрического определения F^- -ионов, лежит в пределах $\text{pH } 4\text{--}8$ [23], $3\text{--}9$ [24]. Нами было установлено, что в растворах анализируемых проб величина pH должна быть не ниже 4.7 .

Содержание фтора в EuF_3 , найденное по градуировочным графикам, построенным последовательным разбавлением исходного стандартного раствора F^- в присутствии БРУИС (как с добавлением компонентов вскрывающей смеси в количествах, соответствующих их содержаниям в анализируемых растворах, так и без них), занижено — $(22.75 \pm 1.15) \%$ мас. ($n = 3$; $S_r = 0.02$) по сравнению с расчетным (27.28%).

Экспериментально установлено, что для устранения такой значительной систематической погрешности для нивелирования возможных влияний процедур пробоподготовки (вероятно, сорбции комплексов FeF_x^{3-x} на стенках посуды) со-

держание фторид-ионов необходимо определять по градуировочному графику, проведенному через ход анализа. Создать условия, полностью соответствующие процедуре вскрытия образцов и одинаковые для всех точек градуировочного графика в интервале содержаний $\text{F}^- 10^{-2}\text{--}10^{-4} \text{ М}$, методически сложно. Поэтому градуировочный график строили в более узком диапазоне концентраций фторидов — $10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ М}$.

Определение фторид-ионов проводили по следующей методике. В пять конических колб вместимостью $50\text{--}75 \text{ см}^3$ вводили по $7.5 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ раствора FeCl_3 и $10\text{--}20 \text{ см}^3 \text{ HCl } (1:3)$. В первые две колбы вносили навески анализируемого образца (две параллельные пробы), в 3 оставшиеся добавляли $5.0, 3.0, 2.0 \text{ см}^3 0.1 \text{ М}$ стандартного раствора NaF и, соответственно, $4, 8$ и $16 \text{ см}^3 \text{ HCl } (1:3)$. Все колбы накрывали воронками, нагревали на плитке, не допуская кипения, до полного растворения образца, а затем охлаждали и переносили в мерные колбы. Для точек градуировочного графика конечные объемы растворов составляли $50, 100$ и 200 см^3 , а концентрации фторид-ионов в них — $1 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Растворы проб разбавляли водой до объема 250 см^3 в мерных колбах соответствующей вместимости. По 10 см^3 каждого раствора для градуировочного графика и по $10\text{--}20 \text{ см}^3$ растворов проб вносили в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , содержащие по 40 см^3 раствора БРУИС, разбавляли водой до метки и измеряли величину потенциала. За результат определения фтора в одной навеске принимали среднее значение C_{F^-} , полученное при анализе двух аликвот.

Помимо высокостехиометричного EuF_3 на содержание фтора были проанализированы оптический материал на основе BaY_2F_8 и образцы EuF_{2+x} , полученные при изучении растворимости EuF_2 в плаве эквимольной смеси $\text{KCl}\text{--}\text{NaCl}$ при 700°C .

В BaY_2F_8 после кислотного вскрытия были определены содержания бария (гравиметрически) и иттрия (комплексометрически), которые составили $32.63 \pm 0.28 \%$ мас. ($S_r = 0.007$ при $n = 5$; $C_{\text{Ba}}^{\text{теор}} = 29.40 \%$ мас.) и $35.66 \pm 0.26 \%$ мас. ($S_r = 0.006$ при $n = 5$; $C_{\text{Y}}^{\text{теор}} = 38.06 \%$ мас.) соответственно.

В образцах EuF_{2+x} были определены содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} . Методика определения основана на взаимодействии $\text{Eu}(\text{II})$ с солями ванадия (V) непосредственно в процессе разложения об-

разцов в среде фосфорной кислоты с последующим измерением светопоглощения раствора KMnO_4 после его взаимодействия с восстановленной формой реагента — окислителя (V (IV)). Общее содержание европия определяли спектрофотометрически с арсеназо III после жесткого кислотного вскрытия [25].

По найденным массовым долям разновалентных форм Eu (II, III) (табл. 2) рассчитывали теоретическое содержание F^- в анализируемых образцах.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения разновалентных форм европия (% мас.) в $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl} - \text{NaCl}$ ($n = 3-5$, $P = 0.95$)

Содержание EuF_2 в исходной шихте (% мас., теор.)	Eu (II) (S_r)	Eu (общий) (S_r)	Eu (III)
5	2.50 ± 0.13 (0.025)	3.59 ± 0.19 (0.021)	1.09
10	2.34 ± 0.14 (0.024)	4.38 ± 0.08 (0.007)	2.04
20	2.08 ± 0.31 (0.061)	4.61 ± 0.15 (0.013)	2.53

Несоответствие содержаний форм европия, введенных в шихту и найденных в образцах плава, связано, очевидно, с низкой растворимостью фторидов Eu (II, III) в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$. Правильность результатов определения фторид-ионов контролировали варьированием навесок, методом добавок, а в случае BaY_2F_8 определение фтора проводили также косвенным комплексометрическим методом после сплавления навесок образцов со смесью SiO_2 и KNaCO_3 и осаждения F^- из раствора после выщелачивания плава в виде PbFCl с последующим титрованием ЭДТА непрореагировавшего избытка свинца [4].

Результаты определения фтора разработанным ионометрическим методом в различных материалах на основе фторидов РЗЭ приведены в табл. 3. Полученные данные показывают, что методика характеризуется удовлетворительной сходимостью. Содержания фтора, найденные в EuF_3 и BaY_2F_8 , хорошо согласуются с расчетными и определен-

ными альтернативным методом и подтверждают высокую стехиометричность первого материала и нестехиометричность второго, что согласуется с результатами определения других компонентов данных образцов, а также с данными рентгенофазового анализа.

Заниженные по сравнению с расчетными содержания F^- в образцах $\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl} - \text{NaCl}$ подтверждают представления о том, что при растворении фторидов РЗЭ в солевых расплавах могут протекать обменные реакции, сопровождающиеся образованием различных фторхлоридов, оксохлоридов (фторидов) [26, 27].

Эти представления косвенно подтверждаются данными спектроскопии диффузного отражения: вид полос отражения, соответствующих $4f-4f$ -переходам Eu (III) в ИК-области, искажен по сравнению с полосами EuF_3 .

Таким образом, установлена возможность ионометрического определения фторид-ионов в материалах на основе труднорастворимых фторидов РЗЭ после вскрытия комплексообразующими реагентами. При растворении образцов солями железа (III) с последующим связыванием Fe (III) и Ln (III) в комплекс с ЭДТА возможно определение $n \cdot 10$ % мас. фторид-ионов с удовлетворительной правильностью и сходимостью. Методика может быть использована при отработке методов

Т а б л и ц а 3

Результаты определения фтора в материалах на основе фторидов РЗЭ после вскрытия образцов раствором FeCl_3 (навески 0.025—0.250 г; $n=5$; $P=0.95$)

Образец	Содержание фтора, % мас.		
	Расчетное	Найденное (S_r)	Найденное альтернативным методом (S_r)
EuF_3	27.28	27.23 ± 0.51 (0.015)	—
BaY_2F_8	32.54	31.25 ± 0.61 (0.016)	31.81 ± 0.24 (0.006)
$\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl} - \text{NaCl}$ (5 % EuF_2 в исходной шихте)	1.04	0.84 ± 0.04 (0.041)	—
$\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl} - \text{NaCl}$ (10 % EuF_2 в исходной шихте)	1.36	0.94 ± 0.03 (0.023)	—
$\text{EuF}_{2+x} + \text{KCl} - \text{NaCl}$ (20 % EuF_2 в исходной шихте)	1.47	0.95 ± 0.06 (0.043)	—

синтеза материалов на основе простых и сложных фторидов редкоземельных элементов и при изучении их растворимости в различных расплавах.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику розкриття зразків матеріалів на основі важкорозчинних фторидів рідкісноземельних елементів розчинами солей Fe (III) з наступним йонометричним визначенням фтору в присутності буферного розчину БРУІС з високим вмістом ЕДТА, ацетат- і хлорид-йонів.

SUMMARY. The technique of decomposition of samples of the materials based on hard-to-decompose fluorides of rare-earth elements by Fe (III) salts solutions with subsequent determination of fluorine with fluoride-selective electrode in the presence of buffer solution BSSIS with high concentrations of EDTA, acetate- and chlorides-ions is developed.

1. Бланк А.Б. // Функциональные материалы для науки и техники. -Харьков: Ин-т монокристаллов, 2001. -С. 355—380.
2. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б. и др. // Рос. хим. журн. (Журнал рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). -2001. -45, № 5-6. -С. 51—57.
3. Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Eoryomin O.C. et al. // J. Alloys and Compounds. -2002. -№ 347. -Р. 1—3.
4. Николаев Н.С., Суворова С.Н., Гурович Е.И. и др. Аналитическая химия фтора. -М.: Наука, 1970.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
6. Киселева Е.К. Анализ фторсодержащих соединений. -М.: Химия, 1966.
7. Хализова В.А., Столярова И.А., Хитров В.Г., Сорокин И.В. Определение кремния и алюминия в минеральном сырье. -М.: Недра, 1982.
8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. -М.: Химия, 1984.
9. Campbell A.D. // Pure and Appl. Chem. -1987. -59, № 5. -Р. 696—702.
10. Chiviriyova N.A., Lasovskaya O.N., Antonovich V.P.

- et al. // Functional materials. -2001. -8, № 3. -Р. 555—559.
11. Ponikvar M., Pihlar B., Zemva B. // Analyt. Chim. Acta. -2000. -48, № 1. -Р. 113—118.
12. Мищенко В.Т., Целик Е.И., Шилова Л.П. и др. // Заводск. лаборатория. -1984. -51, № 7. -С. 4—7.
13. Мищенко В.Т., Шилова Л.П., Целик Е.И. и др. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 6. -С. 638—640.
14. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 11. -С. 1165—1171.
15. Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И. // Заводск. лаборатория. -1973. -39, № 6. -С. 662—663.
16. Бебешко Г.И. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 6. -С. 595—599.
17. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. -М.: Металлургия, 1976.
18. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Колос, 2003.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1989.
20. Справочник химика. Т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. -М.: Химия, 1964.
21. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. -М.: Наука, 1966.
22. Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes. IUPAC Chemical Data Ser. -№ 14. -Oxford: Pergamon Press, 1977.
23. Камман К. Работа с ионселективными электродами. -М.: Мир, 1980.
24. Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чунахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. -М.: Химия, 1991.
25. Стоянов А.О. // Тез. доп. XII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України. -Одеса, 7-8 грудня 2009 р. -Одеса: Акваріум, 2009. -С. 59.
26. Lambrecht V.G., Robbins Jr.M., Sherwood R.C. // J. Solid State Chem. -1974. -10, № 1-4. -Р. 1—4.
27. Новоселова А.В., Хохлов В.А., Шишкин В.Ю. // Журн. прикладн. химии. -2001. -74, № 10. -С. 1622—1627.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 27.01.2010

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОПЛАНАРНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В БИОТЕ БАССЕЙНА ДНЕПРА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Определены концентрации копланарных полихлорированных бифенилов ПХБ в мышечных тканях рыб бассейна Днепра. Рассчитаны вклады ПХБ в величину токсичности в эквиваленте 2,3,7,8-тетрахлор-*n*-дибензодиоксида.

ВВЕДЕНИЕ. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются стойкими загрязняющими веществами (СОЗ) антропогенного происхождения. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов — обуславливают большой интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. ПХБ представляют угрозу для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека они попадают в основном с питьевой водой и продуктами питания. Эти соединения обладают общетоксическим и канцерогенным действиями. Вследствие липофильности они способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов, концентрироваться по трофической цепи и, в конечном итоге, накапливаться в организме человека и вызывать различные тяжелые заболевания. Ситуация значительно усугубляется возможными синергическими эффектами за счет совместного воздействия СОЗ и тяжелых металлов, радионуклидов и других менее токсичных химических веществ на живые организмы.

Систематические данные относительно идентификации ПХБ и об уровнях их содержания в водных системах (вода, донные отложения, биота) весьма ограничены. Данных, полученных высокоэффективными и высокоинформативными физико-химическими методами анализа, например методом хромато-масс-спектрометрии, в Украине практически нет.

Определение ПХБ в водных системах занимает важное место в аналитической химии объектов окружающей среды. Требования к анализам во многих ведущих странах мира пересмотрены в сторону ужесточения — понижения пределов обнаружения. Возросшие требования привели к использованию для этих целей новых методических

подходов и методологий и нового высокочувствительного, селективного и надежного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования.

Считаем, что проблемы аналитической химии объектов окружающей среды, в частности, водных систем — выделение, концентрирование, идентификация и определение этих соединений на уровне наноконцентраций и ниже — в тесной связи с экологической безопасностью и жизнедеятельностью живых организмов (оценкой токсичности) — являются актуальными.

В Украине имеется некоторый опыт в определении ПХБ [1—12]. В Национальной академии наук Украины разработана методология исследования и проведен систематический мониторинг ПХБ в природных и питьевых водах бассейна Днепра [3—7]. Для более полной оценки угрозы для человека и данной водной экосистемы, которую представляют ПХБ, по разработанной методологии выполнено исследование мышечной ткани рыб и получены достоверные результаты о содержании этих соединений [9]. В работе [10] показано препаративное выделение копланарных ПХБ из мышечной ткани рыбы бассейна Днепра методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Из соединений данного класса к самым токсичным относят копланарные ПХБ. Потребление рыбы в пищу — один из основных источников попадания диоксиноподобных веществ в организм человека. В водных экосистемах вклад копланарных ПХБ в общую токсичность в диоксиновом эквиваленте превосходит вклад полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) вместе взятых [13—16]. Хотя индексы эквивалентной токсичности копланарных ПХБ на порядки ниже, чем ПХДД и ПХДФ [17], их концентрация в тканях гидробионтов и донных отложениях существенно выше и достигает

Т а б л и ц а 1

Концентрация копланарных ПХБ в мышечной ткани рыб бассейна Днепра

Изомеры ПХБ	Концентрации ПХБ в пробах, мкг/кг мокрого веса						
	1	4	7	8	9	11	15
3,4,4',5-тетра (1)	1.0	2.8	2.2	2.5	0.8	6.6	3.0
3',3',4,4'-тетра (2)	35.2	49.8	52.9	45.1	31.9	133.2	62.5
2',3,4,4',5-пента (3)	6.0	9.4	10.2	8.6	5.5	26.5	11.1
2,3,4,4',5-пента (4)	8.7	8.8	9.6	10.0	9.3	29.3	14.2
3,3',4,4',5-пента (5)	0.3	0.9	0.7	0.6	0.4	2.0	0.9
2,3',4,4',5,5'-гекса (6)	0.9	1.1	1.5	2.0	0.7	4.7	2.8
2,3,3',4,4',5'-гекса+2,3,3',4,4',5-гекса (7)	3.0	5.2	5.5	5.4	3.5	17.4	7.6
3,3',4,4',5,5'-гекса (8)	<0.10	<0.10	0.1	0.1	<0.10	0.3	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-гепта (9)	<0.10	0.1	0.2	0.1	0.4	0.3	0.3

уровня значений (ppb) (мкг/кг) мокрого веса. Их вклад в общую диоксиновую токсичность в тканях гидробионтов может составлять 80 %. Остальные 20 % приходятся на долю ПХДД и ПХДФ. Токсичность 12 копланарных ПХБ на порядки превосходит токсичность всех остальных изомеров и родственных соединений (congeners). Среди копланарных ПХБ наибольший вклад в величину токсичности (до 99 %) обычно вносят изомеры — 3',3',4,4'-тетра-, 3,3',4,4',5-пента- и 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенилы [14, 15, 17]. Первый из них, обладая относительно низкой токсичностью, встречается в окружающей среде в высоких концентрациях, второй — самый токсичный, как правило, вносит больше половины суммарной токсичности ПХБ [14, 15]. На более высоких уровнях пищевой цепи соотношение может быть другим из-за неодинаковой скорости метаболизма изомеров в разных живых организмах [13].

Из изложенного материала следует, что определение копланарных ПХБ в объектах окружающей среды представляет аналитический интерес. Данные о содержании этих соединений в бассейне Днепра отсутствуют.

Цель работы — идентификация и определение концентрации копланарных ПХБ в биоте (мышечной ткани рыбы) бассейна Днепра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали образцы мышечной ткани рыб, отловленных в бассейне Днепра. Определение копланарных ПХБ проводили в образцах биоты, содержащих наиболее высокую общую концентрацию ПХБ (табл. 1) [9]. Экстракция ПХБ из образцов и препаративное выделение общей фракции ПХБ

проведены по методике, описанной в работах [8, 9]. Препаративное выделение копланарных ПХБ из экстрактов, а также оценка открываемости анализов выполнены по методике, приведенной в [10].

Определение копланарных ПХБ в пробах биоты проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в следующих условиях: газовый хроматограф Agilent Technologies GC6890N с масс-селективным детектором MSD5975 Inert XL и автоинжектором Autoinjector 7683B.

Хроматографические условия работы прибора: колонка фирмы Agilent Technologies — HP-5MSI, длина — 30 м, внутренний диаметр — 0.25 мм, степень покрытия — 0.25 мкм; газ-носитель — He, 1 см³/мин при температурной коррекции расхода газа-носителя; температурный режим — изократический период при 60 °С — 1 мин, градиент температуры 60 → 300 °С со скоростью 6 °С/мин и 20 мин — изократический период при 300 °С; объем вводимой пробы — 1 мкл без деления потока, через 1 мин — деление потока 1:50.

Масс-спектрометрические условия работы прибора: параметры детектора — режим SIM при детектировании ионов ПХБ с m/z 290, 292, 294, 324, 326, 328, 358, 360, 362, 392, 394, 396 при ионизации электронным ударом (70 эВ).

Идентификацию ПХБ проводили по временам удерживания и по характеристическим ионам с использованием электронной библиотеки масс-спектров Wiley 275, а также по соответствию соотношений интенсивностей ионов M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ полученных масс-спектров [4, 5] теоретически рассчитанным соотношениям [18].

Концентрацию целевых соединений определя-

ли по соотношениям интенсивностей характеристических ионов этих соединений на хроматограммах калибровочных растворов к их интенсивностям на хроматограммах испытуемых растворов. Концентрацию ПХБ рассчитывали как среднее значение, полученное по 12 приведенным характеристическим ионам.

Эквивалентную токсичность вычисляли как сумму произведений концентраций индивидуальных ПХБ на их индексы эквивалентной токсичности [17].

Калибровку ХМС выполняли по метанольным растворам следующих 10 стандартных образцов в диапазоне концентраций 5—500 мкг/л: 3,4,4',5-тетрахлорбифенил (RPC-096S), 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил (RPC-036S), 2',3,4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-156S), 2,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (RPC-100S), 2,3,4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-108S), 3,3',4,4',5-пентахлорбифенил (RPC-102S), 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил (RPC-164S), 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (RPC-90S), 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил (RPC-055S), 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенил (RPC-137S) (номера по каталогу Ultra Scientific, 2001 г). Нижний предел обнаружения метода составил для тетра- и пентахлорбифенилов и гекса- и гептахлорбифенилов соответственно 0.05 и 0.10 мкг/кг мокрого веса мышечной ткани рыб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты определения копланарных ПХБ в образцах биоты, содержащих наиболее высокую общую концентрацию ПХБ [9], представлены в табл. 1.

Выделение фракции копланарных ПХБ методом микропрепаративной ВЭЖХ [10] позволило надежно идентифицировать и количественно определить 10 из 12 копланарных ПХБ в образцах мышечной ткани рыб, включая 4 неорто-замещенных ПХБ — самых токсичных для человека и/или животных. Хроматограммы

образцов мышечной ткани до и после препаративного выделения копланарных ПХБ, показаны на рис. 1.

В приведенных условиях хроматографирования копланарные ПХБ имеют времена удерживания несколько большие, чем большинство их изомеров с тем же числом атомов хлора в молекуле. Поскольку 2,3,3',4,4',5'- и 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенилы элюируются одним пиком, в расчетах учитывали их суммарное содержание. Эти изомерные

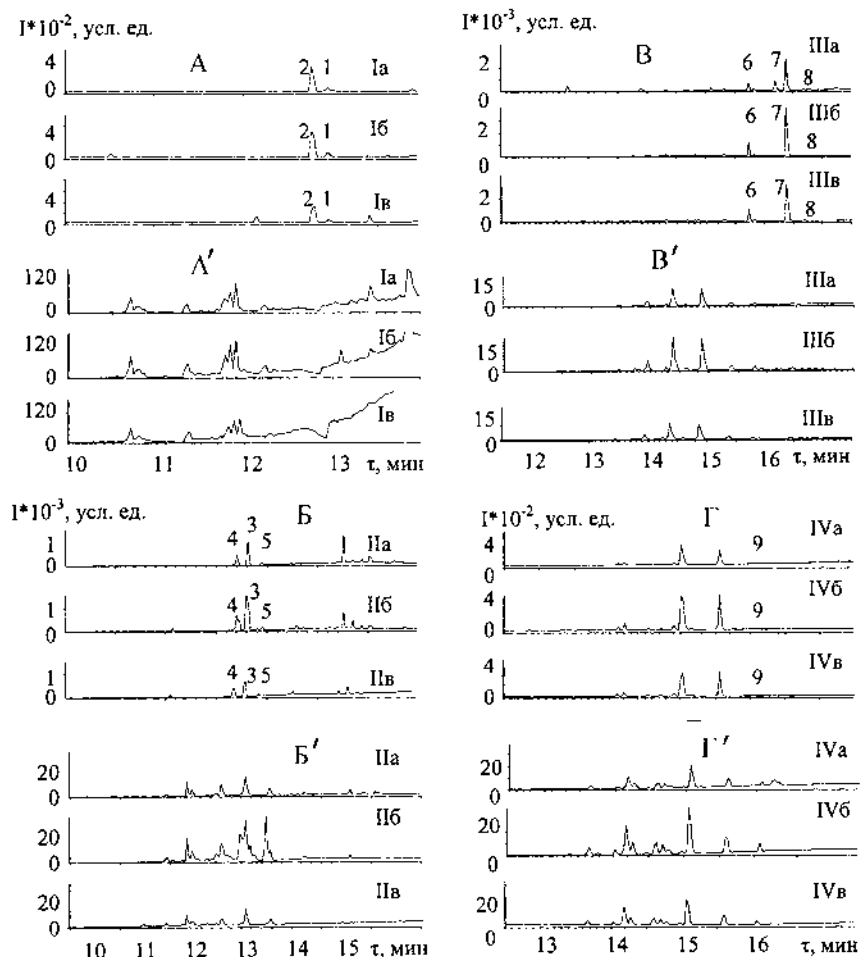


Рис. 1. Реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образца 11 мышечной ткани рыб, очищенного методом препаративного выделения копланарных ПХБ (А, Б, В, Г) и олеумом (А', Б', В', Г'), по характеристическим ионам M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ с m/z 290 (Ia), 292 (Iб), 294 (Iв) тетрахлорбифенилов; 324 (IIa), 326 (IIб), 328 (IIв) пентахлорбифенилов; 358 (IIIa), 360 (IIIб), 362 (IIIв) гексахлорбифенилов; 392 (IVa), 394 (IVб), 396 (IVв) гептахлорбифенилов. I–IV — временные окна, в которых идентифицированы соответственно тетра-, пента-, гепта- и гексахлорбифенилы в модельных смесях ПХБ. 1–9 — обозначения индивидуальных копланарных ПХБ соответствуют табл. 1.

соединения имеют одинаковый индекс эквивалентной токсичности.

Балластные тетрахлорбифенилы удалены из анализируемых образцов до концентраций ниже предела обнаружения метода. На хроматограммах присутствуют только пики двух целевых копланарных тетрахлорбифенилов. Некопланарные пента- и гексахлорбифенилы присутствуют в невысоких концентрациях. В результате препаративного выделения нагрузку этих балластных веществ уменьшили в 10–20 раз. Мешающее влияние некопланарных ПХБ на определение целевых соединений сведено к минимуму. Нецелевые гептахлорбифенилы присутствовали в анализируемой фракции в более высоких концентрациях, однако существенно не мешают определению копланарного 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенила.

Во всех проанализированных образцах мышечной ткани рыб методом ХМС идентифицированы копланарные ПХБ, определены их концентрации и рассчитаны вклады каждого из них в общую токсичность для человека в эквиваленте токсичности 2,3,7,8-тетрахлор-*n*-дibenзодидоксина (2,3,7,8-ТХДД) (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 2

Общая концентрация ПХБ в пробах мышечной ткани рыб и токсичность для человека копланарных ПХБ в пересчете на токсичность 2,3,7,8-ТХДД

Проба	C_o^*	γ^{**}	Проба	C_o	γ
	мкг/кг мокрого веса			мкг/кг мокрого веса	
1	2300	0.04	9	2336	0.05
4	5482	0.10	11	13486	0.24
7	4812	0.09	15	6109	0.11
8	3752	0.07			

* C_0 — общая концентрация ПХБ; ** γ — токсичность в диоксиновом эквиваленте.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что во всех образцах в наибольшей концентрации присутствует 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил. На рис. 2 представлена диаграмма для пробы 15, на которой концентрация копланарных ПХБ и вклад каждого из них в токсичность в диоксиновом эквиваленте выражены в процентах. Несмотря на невысокую концентрацию, наибольший вклад в общую токсичность вносит 3,3',4,4',5-пен-

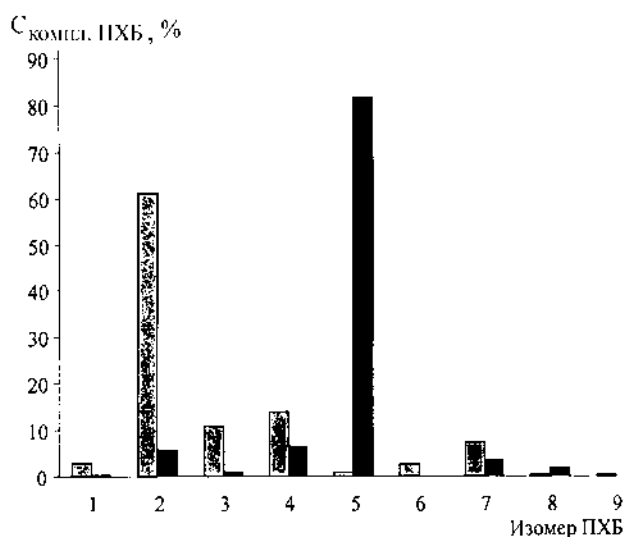


Рис. 2. Концентрация (серый цвет) ($C_{\text{копл. ПХБ}}$, %) и вклад в токсичность (черный цвет) изомеров ПХБ 1–9 в пробе 15 в процентном выражении (нумерация соединений соответствует табл. 1).

тахлорбифенил из-за высокого фактора эквивалентной токсичности этого соединения (0.1). Изомерные соединения — 3,3',4,4',5,5'-гекса- и 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенилы присутствуют в невысоких концентрациях и не выявлены в некоторых пробах, вклад в токсичность первого из них ощутим даже в малой концентрации из-за высокого эквивалента токсичности (0.01), а второго — ничтожно мал. Такая картина типична для всех исследованных проб.

Наиболее высокие концентрации копланарных ПХБ и их токсичности в диоксиновом эквиваленте обнаружены в образцах с высокими общими концентрациями ПХБ — в Каневском, Киевском и Кременчугском водохранилищах (пробы 11, 15 и 4).

ВЫВОДЫ. В образцах мышечной ткани рыб из бассейна Днепра методом ХМС определены 10 копланарных ПХБ и рассчитаны их токсичности в диоксиновом эквиваленте. Метод препаративного выделения этих соединений из экстрактов мышечной ткани апробирован на модельных системах и применен к исследованию реальных образцов биоты водных систем.

РЕЗЮМЕ. Визначено концентрації копланарних поліхлорованих біфенілів ПХБ у м'язових тканинах риб басейну Дніпра. Розраховано вклади ПХБ у величину токсичності в еквіваленті 2,3,7,8-тетрахлор-*n*-дibenзодидоксину.

SUMMARY. Concentrations of coplanar polychlorinated biphenyls in the samples of fish muscle tissue from Dnieper river basin determined and their contribution in toxicity value converted into 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin equivalent.

1. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. -М.: Колос, 1992. -Т. 1.
2. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. -М.: Агропромиздат, 1992. -Т. 2.
3. Goncharuk V.V., Milyukin M.V. // Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment (Practical Consequences for the Environment) / Ed. by Ph. Baveye, J.-C. Block, V.V. Goncharuk. - NATO ASI Ser.: 2. Environment. -Vol. 64. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
4. Миллюкин М.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 43—51.
5. Milyukin M.V. // Role of interfaces in Environmental Protection / Ed. by S. Barany. -NATO Science Ser.: IV. Earth and Environmental Sciences. -Vol. 24. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
6. Миллюкин М.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 10. -С. 93—104.
7. Миллюкин М.В. // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. -Киев: Наук. думка, 2005. -С. 306—321, 388—389.
8. Скринник М.М., Миллюкин М.В. // Методы и объекты химического анализа. -2006. -**1**, № 2. -С. 152—158.
9. Скринник М.М., Миллюкин М.В. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 10. -С. 105—109.
10. Скринник М.М., Миллюкин М.В. // Там же. -2007. -**73**, № 12. -С. 97—104.
11. Скринник М.М., Миллюкин М.В. // Тез. доп. Міжнарод. конф. "Хроматографічні методи аналізу органічних сполук", присвяченої 100-річчю з дня народження чл.-кор. АН України М.А. Ізмайлова (4—7 вересня, 2007, Київ). -Київ, 2007. -С. 38.
12. Миллюкин М.В., Терлецькая А.В., Воробьева Т.В., Скринник М.М. // Реф. докл. II Международ. форума "Аналитика и аналитики" (22—26 сентября, 2008, Воронеж, Россия). -Воронеж, Воронеж. гос. технол. акад., 2008. -Т. 2. -С. 381.
13. Dewailly E., Ryan J.J., Laliberte C. et al. // Environ. Health Perspect. Suppl. -1994. -**102**. -P. 205—209.
14. Hong C.S., Bush B., Xiao J. // Ecotoxicol. Environ. Saf. -1992. -**23**, № 1. -P. 118—131.
15. Tanabe S., Kannan N., Subramanian A. et al. // Environ. pollution. -1987. -**47**, № 2. -P. 147—163.
16. Takayama K., Miyata H., Mimura M., Kashimoto T. // Eisei Kagaku. -1991. -**37**, № 2. -P. 125—131.
17. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C. et al. // Environ. Health Perspect. -1998. -**106**, № 12. -P. 775—792.
18. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Л.: Химия, 1986.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 29.01.2010