

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 75
апрель
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СМОЛА С.С., РУСАКОВА Н.В., МАРЦИНКО О.Е., СЕЙФУЛІНА І.І., КОРОВІН Ю.В. Спектроскопічні властивості гетероядерних $\text{Ln (III)}-\text{Ge (IV)}$ комплексів з етилендіамін- N,N,N',N' -тетраоцтовою та діетилентриамін- N,N,N',N',N'' -пентаоцтовою кислотами 75
- САВЧЕНКО Д.А., КОПЛІВЕЧ В.А., ВОЙТЕНКО Л.В., СЛОБОДЯНИК М.С., ЖИЛЯК І.Д., СКРИЛЬ М.О. Синтез і термічні перетворення гідратованого аміачного комплексу міді (II)–цинку–кадмію 80
- АЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЬ О.В., САМОЙЛОВА Е.Е., ЩЕБЕТОВСЬКА Н.В., ПОСТНІКОВ В.А. Синтез кристалів пентагідрату тіосульфата натрію з водних розчинів 85
- В'ЮНОВ О.І., ТОВСТОЛИТКІН А.І., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З. Компенсація заряду при заміщеннях марганцю у манганіті лантану 91

Електрохімія

- БАКЛАН В.Ю., КОЛЕСНИКОВА І.П., УМІНСЬКИЙ М.В., МАКОРДЕЙ Ф.В., КОЛЕСНИКОВ А.В. Вуглецеві нанотрубки як каталізатори електровідновлення кисню 99
- НЕФЬОДОВ В.Г., КУПРІН В.П. Вплив природи і складу розчинів на формування газової фази при електролізі води 101

Аналітична хімія

- КОСТЕНКО Є.Є. Сорбційно-спектрофотометричне визначення Fe (III) з хромазуролом S 107
- АЛЕМАСОВА А.С., МЕЩАНІНОВА Н.В., ЛУГОВИЙ К.С., КУДРЯВЦЕВ Р.Ю. Випаровування сполук плумбуму (II) та кадмію (II) з концентратів у напівзакритому та відкритому електротермічних атомізаторах 113

Хімія високомолекулярних сполук

- САВЕЛЬСВ Ю.В., АХРАНОВИЧ О.Р., ВЕСЕЛОВ В.Я., РОБОТА Л.П., УСЕНКО А.А. Газотранспортні властивості поліуретанів з (макро)гетероциклічними фрагментами в основному ланцюзі 118
- ТУРОНОК О.Ч., ДЯЧЕНКО Е.В., ГРАНЧАК В.М., КУЧМІЙ С.Я. Кінетика аеробної фотополімеризації акриламиду у водному середовищі в присутності олеофільних фотоініціаторів 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- СМОЛА С.С., РУСАКОВА Н.В., МАРЦИНКО Е.Э., СЕЙФУЛЛИНА И.И., КОРОВИН Ю.В. Спектроскопические свойства гетероядерных $\text{Ln (III)}-\text{Ge (IV)}$ комплексов с этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной и диэтилентриамин- N,N,N',N',N'' -пентауксусной кислотами 75

САВЧЕНКО Д.А., КОПИЛЕВИЧ В.А., ВОЙТЕНКО Л.В., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЖИЛЯК И.Д., СКРЫЛЬ Н.А. Синтез и термические преобразования гидратированного аммиачного комплекса меди (II)–цинка–кадмия	80
АЛЕКСАНДРОВ В.Д., СОБОЛЬ О.В., САМОЙЛОВА Е.Э., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н.В., ПОСТНИКОВ В.А. Синтез кристаллов пентагидрата тиосульфата натрия из водных растворов	85
ВЬЮНОВ О.И., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., ЯНЧЕВСКИЙ О.З. Компенсация заряда при замещениях марганца в манганите лантана	91
Электрохимия	
БАКЛАН В.Ю., КОЛЕСНИКОВА И.П., УМИНСКИЙ М.В., МАКОРДЕЙ Ф.В., КОЛЕСНИКОВ А.В. Углеродные нанотрубки как катализаторы электровосстановления кислорода	99
НЕФЕДОВ В.Г., КУПРИН В.П. Влияние природы и состава растворов на формирование газовой фазы при электролизе воды	101
Аналитическая химия	
КОСТЕНКО Е.Е. Сорбционно-спектрофотометрическое определение Fe (III) с хромазуолом S	107
АЛЕМАСОВА А.С., МЕЩАНИНОВА Н.В., ЛУГОВОЙ К.С., КУДРЯВЦЕВ Р.Ю. Испарение соединений свинца (II) и кадмия (II) из концентратов в полузакрытом и открытом электротермических атомизаторах	113
Химия высокомолекулярных соединений	
САВЕЛЬЕВ Ю.В., АХРАНОВИЧ Е.Р., ВЕСЕЛОВ В.Я., РОБОТА Л.П., УСЕНКО А.А. Газотранспортные свойства полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи	118
ТУРОНОК О.Ч., ДЯЧЕНКО Е.В., ГРАНЧАК В.М., КУЧМИЙ С.Я. Кинетика аэробной фотополимеризации акриламида в водной среде в присутствии олеофильных фотоинициаторов	123

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

SMOLA S.S., RUSAKOVA N.V., MARTSINKO E.E., SEIFULLINA I.I., KOROVIN Yu.V. Spectroscopic properties of heteronuclear Ln (III)—Ge (IV) complexes with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N,N,N',N'-pentaacetic acids	75
SAVCHENKO D.A., KOPILEVICH V.A., VOITENKO L.V., SLOBODYANYK N.S., ZHYLJAK I.D., SKRYL' N.A. Synthesis and thermal transformations of a hydrous copper (II)–zinc–cadmium ammine complex	80
ALEKSANDROV V.D., SOBOLOV O.V., SAMOILOVA E.E., SCHEBETOVSKAYA N.V., POSTNIKOV V.A. The synthesis of crystals $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ from water solutions	85
V'YUNOV O.I., TOVSTOLYTKIN A.I., YANCHEVSKII O.Z. Charge compensation of manganese-substituted dopants in lanthanum manganite	91

Electrochemistry

BAKLAN V.Y., KOLESNIKOVA I.P., UMINSKIY M.V., MAKORDEY F.V., KOLESNIKOV A.V. Carbon nanotubes as catalysts of oxygen electroreduction	99
NEFEDOV V.G., KUPRIN V.P. Effect of the nature and composition of solutions on gas phase formation in water-electrolysis	101

Analytical Chemistry

KOSTENKO Ye.Ye. Determination of Fe (III) by solid-phase spectrophotometry with hromazurol S	107
ALEMASOVA A.S., MESHCHANINOVA N.V., LUGOVOY K.S., KUDRYAVTSEV R.Yu. The lead (II) and cadmium (II) evaporation from concentrates in half-closed and closed electrothermal atomizers	113

Chemistry of High-Molecular Compounds

SAVELEYEV Yu.V., AKHRANOVITCH E.R., VESELOV V.Ya., ROBOT A.L.P., USENKO A.A. Gas transport properties polyurethanes with (macro)heterocyclic fragments in main chain	118
TURONOK O.Ch., DYACHENKO Ye.V., GRANCHAK V.M., KUCHMII S.Ya. Kinetics of aerobic photopolymerization of acrylamide in an aqueous medium in the presence of oleophilic photoinitiators	123

УДК 535.372:541.49:546.650

С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ Ln(III)—Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИН-N,N,N',N',N''-ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Получены новые гетероядерные лантанид-германиевые комплексы на основе этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот. Обсуждено влияние ряда факторов на спектроскопические свойства гетероядерных комплексов, в частности, строения координационного узла, количества молекул воды во внутренней координационной сфере иона лантанида. Установлено, что наибольшая интенсивность 4f-поглощения и люминесценции реализуется в диэтилентриаминпентаацетатных комплексах. Проведено сравнение спектрофотометрических и люминесцентных характеристик гомоядерных и гетероядерных комплексов.

Гетероядерные комплексы лантанидов представляют достаточно большой интерес благодаря разнообразию структур, а также специфическим магнитным, каталитическим и спектроскопическим свойствам. Большинство работ [1—4], посвященных изучению данных соединений лантанидов, преимущественно направлено на поиск методов синтеза таких соединений, изучение их структуры, в то время как практически отсутствуют данные об их свойствах. При этом методы синтеза разнометалльных соединений, описанные в литературе, условно делятся на две группы: основанные на направленном молекулярном дизайне и те, в которых используются процессы самоорганизации, приводящие к образованию полиядерных структур. В первом случае используются моноядерные комплексы *s*-, *p*-, *d*- или *f*-элементов с вакантными хелатными узлами в качестве строительных блоков, что в дальнейшем позволяет прогнозируемо проводить последующие стадии синтеза гетероядерных комплексов. В этих условиях свободные донорные атомы координируются другими металлами с реализацией мостиковой функции лиганда. Основными требованиями, предъявляемыми к комплексообразующему лиганду, являются: наличие донорных атомов в количестве, достаточном для связывания двух разных металлов, а также пространственная организация лиганда и его конформационная гибкость, которые должны обеспечивать возможность образования устойчивой полихелатной координационной структуры. Таким требованиям, в частности, удовлетворяют этилендиамин-

тетрауксусная (Edta) и диэтилентриаминпентауксусная (Dtpa) кислоты, моноядерные германиевые комплексы, которые изучены в работах [5, 6]. Следует отметить также, что данные о спектроскопических свойствах гетероядерных *f-p*-комплексов на основе аминополикарбоновых кислот практически отсутствуют.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектрофотометрических и люминесцентных свойств гетероядерных комплексов лантанидов и германия на основе этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот.

Синтез гомо- и гетероядерных лантанидных комплексов проводили в соответствии с данными [7—11]. Схема строения полученных соединений представлена на рис. 1.

Спектры поглощения водных растворов гомо- и гетероядерных комплексов регистрировали на спектрофотометре Lambda 9UV/VIS/NIR. Интенсивность полос поглощения измеряли по силам осцилляторов (*P*), вычисленным по уравнениям, приведенным в работах [12, 13].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции записаны на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светочувствительными фильтрами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также светом ксеноновой лампы ДКСШ-150. Приемниками излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 или ФЭУ-100. Интенсивности полос люминесценции определяли, измеряя площади под

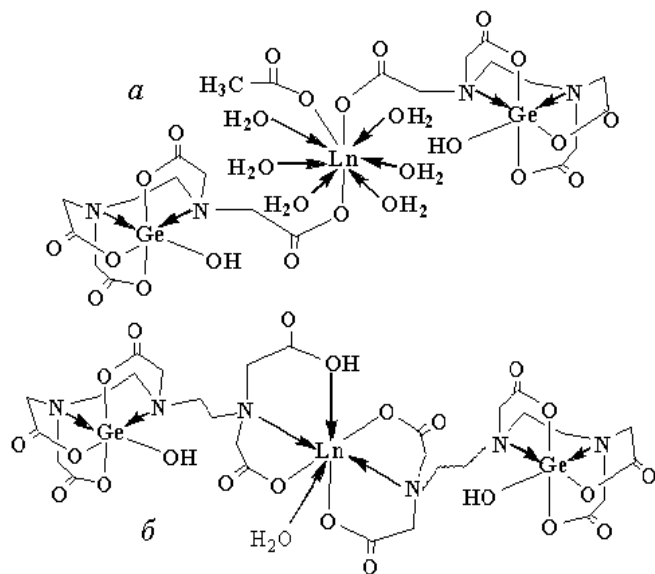


Рис. 1. Строение гетероядерных Ln(III)—Ge(IV) комплексов с Edta (а) и Dtpa (б).

их контурами и вводя в полученные величины поправки на спектральную чувствительность ФЭУ. Относительные квантовые выходы люминесценции ф ионов лантанидов в исследуемых комплексах рассчитывали по формуле из работы [14]. В качестве эталонов для комплексов Tb³⁺ и Dy³⁺ использовали раствор сульфата хинина в 1 М Н₂SO₄, φ = 0.55 [15].

В спектрах 4f-поглощения комплексов лантанидов полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП), подвержены наибольшему влиянию поля лигандов, поэтому им уделялось особое внимание.

Спектры поглощения соединений неодима (табл. 1) характеризуются двумя СЧП: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ ($\lambda_{\max} = 522$ нм) и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ($\lambda_{\max} = 575$ нм). Частота перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ в спектре комплекса Nd(GeEdta)₂ смещена на 190 см⁻¹ в коротковолновую область по сравнению с Nd(GeDtpa)₂. Аналогичный гипсохромный сдвиг наблюдается для моноядерных комплексов. Интересно отметить, что полоса, соответствующая переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, претерпевает расщепление на две компоненты как в гомо-, так и в гетероядерных комплексах. Найдено, что силы осцилляторов в спектре комплекса Nd(GeDtpa)₂ превышают в 2.7—2.9 раза таковые для Nd(GeEdta)₂. При сравнении гомоядерных комплексов практически не наблюдается увеличения сил осцилляторов СЧП при переходе от Edta к Dtpa.

Особенностью сверхчувствительных переходов в спектрах поглощения комплексов празеодима является то, что один из них ($\lambda_{\max} = 444$ нм, переход $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$) мало изменяется при комплексообразовании, в отличие от второго перехода $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ($\lambda_{\max} = 588$ нм). Аналогично соединениям неодима, интенсивность полос комплекса Pr(GeEdta)₂ меньше по сравнению с Pr(GeDtpa)₂. Так, интенсивность менее чувствительного к изменению поля лиганда перехода $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ в комплексе Pr(Ge-

Т а б л и ц а 1

Характеристики 4f-4f-переходов в спектрах поглощения гомо- и гетероядерных комплексов лантанидов

Комплекс	ν , см ⁻¹	$P \cdot 10^6$	$b^{1/2} \cdot 10^{-3}$
PrEdta	22517	12.1	0.11
	16978	6.4	
Pr(GeEdta) ₂	22522	11.9	0.07
	16986	5.3	
PrDtpa	22517	13.7	0.17
	16981	7.6	
Pr(GeDtpa) ₂	22517	15.0	0.37
	16975	7.9	
NdEdta	19105	6.5	0.50
	17410	18.2	
	17235		
Nd(GeEdta) ₂	19220	3.4	0.30
	17450	7.9	
	17270		
NdDtpa	19035	6.7	0.90
	17400	18.8	
	17185		
Nd(GeDtpa) ₂	19030	9.1	2.90
	17400	22.6	
	17180		
GdEdta	36563	7.8	0.48
	32744	0.1	
	32072	0.2	
Gd(GeEdta) ₂	36603	7.4	0.31
	32760	0.08	
	32092	0.2	
GdDtpa	35523	8.9	0.60
	32733	0.1	
	32051	0.2	
Gd(GeDtpa) ₂	36510	9.9	1.50
	32733	0.2	
	32020	0.3	

Dtpa)₂ больше подобного для Pr(GeEdta)₂ в 1.3 раза, а интенсивность второго СЧП (³H₄ → ³P₂) — в 1.5 раза. В случае гомоядерных комплексов увеличения сил осцилляторов для перехода ³H₄ → ³P₂ практически не наблюдается, в то время как интенсивность второго возрастает в 1.2 раза.

Уровни возбужденного состояния иона гадолиния расположены в ультрафиолетовой области, где имеется лишь один основной уровень ⁸S_{7/2}, характерный для 4f-оболочки, заполненной наполовину. Поскольку сверхчувствительные переходы комплексов гадолиния ⁸S_{7/2} → ⁶P_{5/2} (λ_{max} = 305 нм) и ⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2} (λ_{max} = 311 нм) характеризуются низкой интенсивностью, также была исследована наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу ⁸S_{7/2} → ⁶I_{11/2, 13/2, 15/2} (λ_{max} = 272 нм). Как видно из данных табл. 1, силы осцилляторов как СЧП, так и не СЧП в гетероядерных комплексах претерпевают одинаковое увеличение в 1.3 раза. При сопоставлении интенсивностей СЧП в гомоядерных комплексах гадолиния увеличение не обнаруживается.

Исследованные гетероядерные комплексы характеризуются соотношением лантанид : германий : аминокислота : карбоновая кислота 1:2:2. Однако в случае комплексов с Edta координационный полиэдр лантанида формируется за счет двух валентных связей с карбоксильными группами германийсодержащего лиганда и одной — с ацетатным ионом, а также шести координационных связей с молекулами воды. Что касается комплексов на основе Dtpa, то координационный полиэдр лантанида формируется за счет тридентатной координации (2N+4O) двух ионов комплексной кислоты разной степени протонирования и одной молекулы воды. Во всех изучаемых комплексах, как видно, германий играет роль своеобразного организатора структуры. Однако в гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатах лантанидов за счет координации атомов азота комплексных германийсодержащих анионов достигается более жесткая структура, чем в гетероядерных комплексах на основе Edta. С этими факторами, вероятно, связано увеличение сил осцилляторов полос СЧП в спектрах поглощения гетероядерных комплексов.

Т а б л и ц а 2

Люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов лантанидов

Комплекс	η^a	φ^b	τ (H ₂ O)	τ (D ₂ O)	q^b	T^r , см ⁻¹
			мс			
Tb(GeEdta) ₂	2.1	0.149	0.66	3.00	5.6	21600
Dy(GeEdta) ₂	1.1	0.008	—	0.01	—	
Tb(GeDtpa) ₂	3.1	0.517	1.81	3.33	0.9	22100
Dy(GeDtpa) ₂	1.2	0.026	—	0.03	—	

а Соотношение интенсивностей полос для комплексов тербия η = I_л(⁵D₄ → ⁷F₆)/I_л(⁵D₄ → ⁷F₄), для комплексов диспрозия η = I_л(⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2})/I_л(⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}); б квантовый выход люминесценции (ошибка эксперимента составляет ± 30 %); в количество молекул воды в первой координационной сфере иона лантанида; г триплетные уровни лигандов, определенные по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния при 77 К.

Различный характер координации анионов комплексной германиевой кислоты в гетероядерных комплексах находит свое отражение также при сравнении степени ковалентности b^{1/2}, которая определяется нефелоксетическим эффектом [16]. Как видно из табл. 1, ковалентность связи в гетероядерных комплексах с Dtpa превышает таковую для лантанидных комплексов с Edta в 4.8—9.6 раз. Кроме того, смещение максимумов полос в спектрах поглощения гетероядерных этилендиаминтетраацетатов в коротковолновую область свидетельствует о понижении симметрии в комплексах данного типа.

В отличие от рассмотренных выше лантанидов в спектрах комплексов тербия линии f-f-поглощения мало интенсивны и не изучались в данной работе. Что касается комплексов диспрозия, то для них также характерно отсутствие интенсивных f-f-полос в видимой области, а полоса СЧП (⁶H_{15/2} → ⁶F_{11/2}, ⁶H_{9/2}, λ_{max} = 1300 нм) не пригодна для изучения ввиду сильного поглощения воды в ИК-области.

Спектры поглощения гетероядерных комплексов тербия и диспрозия с Dtpa состоят из интенсивной полосы в области 195—210 нм и двух малоинтенсивных полос с максимумами при 255 и 350 нм. Аналогичный спектр поглощения комплекса Tb(GeEdta)₂ характеризуется, кроме интенсивной полосы в коротковолновой области, также двумя полосами с максимумами 236 и 358 нм. Установленное сходство спектров возбуждения и спектров поглощения свидетельствует о внутримоле-

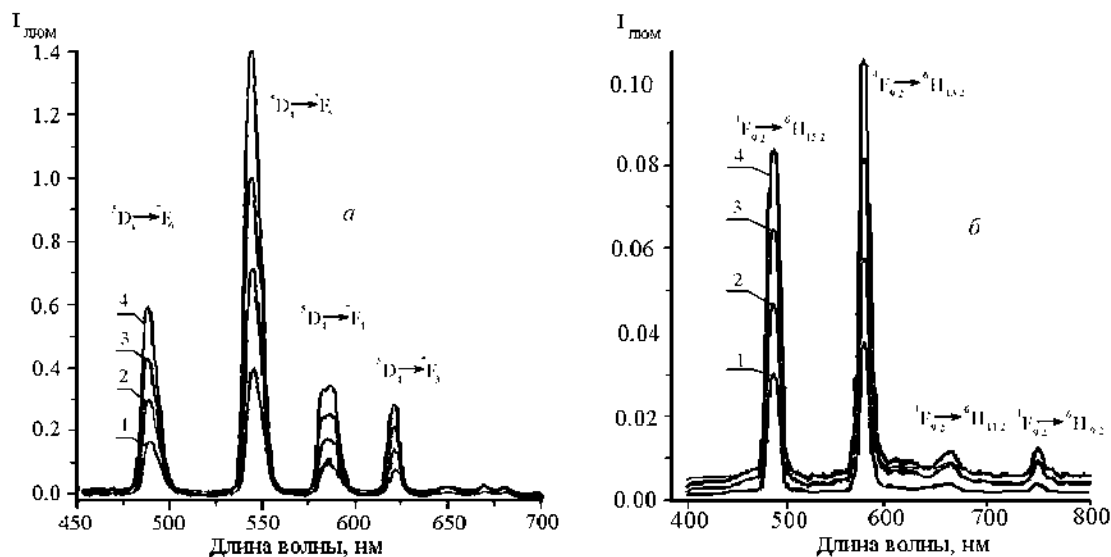


Рис. 2. Спектры люминесценции гомо- и гетероядерных комплексов тербия ($\lambda_B = 308$ нм) (а) и диспрозия ($\lambda_B = 378$ нм) (б): 1 — $\text{Ln}(\text{GeEdta})_2$; 2 — LnEdta ; 3 — LnDtpa ; 4 — $\text{Ln}(\text{GeDtpa})_2$.

кулярном механизме переноса энергии возбуждения через T -уровни лигандов (табл. 2) на резонансные уровни ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} .

Спектры люминесценции комплексов $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ и $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ (а), $\text{Dy}(\text{GeEdta})_2$ и $\text{Dy}(\text{GeDtpa})_2$ (б) при 298 К представлены на рис. 2. В спектрах люминесценции гомо- и гетероядерных комплексов тербия наблюдаются четыре полосы с $\lambda_{\text{max}} = 488$ нм (СЧП $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 580 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 621 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Как видно из табл. 2, для гетероядерного комплекса $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ характерно увеличение соотношения интенсивностей в 1.5 раза по сравнению с $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$, а квантовый выход люминесценции комплекса $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ в 3.5 раза больше, чем для $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$. В гомоядерных комплексах не наблюдается такого резкого увеличения люминесцентных характеристик, соотношение интенсивностей полос в комплексе с Dtpa возрастает в 1.1 раза, а квантовый выход увеличивается в 1.5 раза. В спектрах люминесценции гетероядерных комплексов диспрозия помимо аналогичного возрастания величины соотношения интенсивностей полос наблюдается увеличение в 3 раза квантового выхода $\text{Dy}(\text{GeDtpa})_2$ по сравнению с $\text{Dy}(\text{GeEdta})_2$. В гомоядерных комплексах наблюдаются сходные тенденции.

Данные о кинетике затухания люминесценции лантанидов в гетероядерных комплексах в H_2O и в D_2O представлены в табл. 2. Во всех случаях

кинетика затухания носит экспоненциальный характер. Поскольку увеличение времени жизни (τ) в дейтерированном растворителе свидетельствует о вибронном механизме дезактивации возбужденного состояния иона лантанида с участием О–Н-осцилляторов [17], оказалось возможным вычислить количество молекул воды (q) во внутренней координационной сфере иона лантанида. Найденное количество молекул воды для комплекса $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ составляет $q=0.9$, а для комплекса $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ $q=5.6$. Таким образом, в гетероядерном этилендиаминтетраацетате происходит более существенная дезактивация возбужденного состояния иона лантанида на О–Н-осцилляторах координированных молекул воды, по сравнению с $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$, что проявляется в низком сигнале люминесценции. Вследствие низкой интенсивности сигнала зарегистрировать кинетику затухания люминесценции комплексов диспрозия в воде не удалось.

Приведенные в табл. 2 значения триплетных уровней лигандов расположены выше излучательного уровня 5D_4 иона тербия (20400 см^{-1}), что делает возможным сенсibilизацию 4f-люминесценции в гетероядерных комплексах по внутримолекулярному механизму переноса энергии. Однако увеличение квантового выхода и других люминесцентных характеристик наблюдается только для разнометалльных комплексов на основе Dtpa. Это связано как с меньшим, по сравнению с

остальными исследованными комплексами тербия, количеством молекул координированной воды и, как следствие, меньшей безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния на О–Н-осцилляторах, так и с меньшей вероятностью возникновения процессов обратного переноса энергии, которые, по данным авторов [14], становятся вероятными при значении триплетных уровней лиганда более 22300 см^{-1} . По данным авторов [18], процессы обратного переноса энергии происходят при значении энергетического зазора более 1850 см^{-1} . По-видимому, в гетероядерных комплексах обоих типов происходят процессы обратного переноса энергии, поскольку энергетический зазор для комплекса $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ составляет 1200 см^{-1} , а для $\text{Tb}(\text{GeDtpa})_2$ — 1700 см^{-1} . Однако для комплекса $\text{Tb}(\text{GeEdta})_2$ эти процессы выражены в большей мере из-за меньшей величины энергетического зазора, а также за счет большего числа О–Н-осцилляторов во внутренней координационной сфере.

Таким образом, исследованы спектrophотометрические и люминесцентные свойства гетероядерных лантанид-германиевых комплексов на основе Edta и Dtpa. Найдено, что силы осцилляторов СЧП, нефелоксетический эффект (а для комплексов празеодима и гадолиния и не СЧП), а также соотношение интенсивностей полос люминесценции и квантовые выходы в комплексах на основе Dtpa больше, чем в комплексах на основе Edta, что можно объяснить различным окружением иона лантанида в данных соединениях, а также меньшей вероятностью возникновения процессов обратного переноса энергии и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния лантанида.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові гетероядерні лантанід-германієві комплекси на основі етилендіамін- N,N,N',N' -тетраоцтової та діетилентриамін- N,N,N',N',N'' -пентаоцтової кислот. Обговорено вплив ряду чинників на спектроскопічні властивості гетероядерних комплексів, зокрема будови координаційного вузла, кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері йона лантаниду. Встановлено, що найбільша інтенсивність $4f$ -люмінесценції реалізується у діетилентриамінпентаоцтових комплексах. Проведено порівняння спектrophотометричних та люмінесцентних характеристик гомоядерних і гетероядерних комплексів.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса
Одеський національний університет
ім. І.І. Мечникова

SUMMARY. The new heteronuclear lanthanide-germanium complexes with ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetic and diethylenetriamine- N,N,N',N',N'' -pentaacetic acids have been obtained. Influence of numerous factors (in particular, structure of coordination sphere of lanthanide ion, number of inner sphere coordinated water molecules) have been discussed. It was established that the maximum intensity of $4f$ -absorbance and luminescence realized in diethylenetriaminepentaacetic complexes. The comparison of spectrophotometric and luminescent characteristics between homonuclear and heteronuclear complexes was made.

1. Sakamoto M., Manseki K., Okawa H. // *Coord. Chem. Rev.* -2001. -**219–221**. -P. 379–414.
2. Tanase S., Reedijk J. // *Ibid.* -2006. -**250**. -P. 2501–2510.
3. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* -2004. -**7**. -P. 634–637.
4. Stavila V., Davidovich R., Gulea A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* -2006. -**250**. -P. 2782–2810.
5. Сейфуллина И., Баталова Т., Колчинский Е. и др. // *Координац. химия*. -1990. -**6**. -С. 773–779.
6. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. и др. // *Журн. неорган. химии*. -1998. -**43**. -С. 1628–1631.
7. Wang J., Gao G., Zhang Z. et al. // *J. Coord. Chem.* -2007. -**60**. -P. 2221–2241.
8. Wang J., Zh X. Liu, Wang X.F. et al. // *Журн. структур. химии*. -2008. -**49**. -С. 81–89.
9. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // *Chem. J. Mold.* -2007. -**2**. -P. 83–87.
10. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // *J. Fluorescence*. -2008. -**18**. -P. 247–251.
11. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // *Proc. Xth Int. Conf. "Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes"*, Salzburg, Austria. -2007. -P. 79.
12. Carnall W.T., Fieds P.R., Rajnak K. // *J. Chem. Phys.* -1968. -**49**. -P. 4412–4423.
13. Carnall W.T., Fieds P.R., Wyborne B.C. // *Ibid.* -1965. -**42**. -P. 3797–3806.
14. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // *J. Luminescence*. -1997. -**75**. -P. 149–169.
15. Melhuish W.H. // *J. Phys. Chem.* -1960. -**64**. -P. 762–764.
16. Sinha S.P. // *Spectrochim. Acta*. -1966. -**22**. -P. 57–62.
17. Kropp J.L., Windsor M.W. // *J. Chem. Phys.* -1965. -**42**. -P. 1599–1608.
18. Katagiri S., Tsukahara Y., Hasegawa Y. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -2007. -**80**. -P. 1492–1503.

Поступила 25.09.2008

УДК 546.185:541.486:542.057

Д.А. Савченко, В.А. Копилевич, Л.В. Войтенко, Н.С. Слободяник, И.Д. Жилик, Н.А. Скрыль

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II)–ЦИНКА–КАДМИЯ

Описан синтез тройных гидратированных аммиачных дифосфатов меди (II)–цинка–кадмия координационного строения, имеющих кристаллическую или аморфную структуру. Изучены термические свойства кристаллического соединения $[\text{Cu}_{2.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Cd}_{1.0}(\text{NH}_3)_{5.0}(\text{H}_2\text{O})_{5.2}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2.0}]$ и предложены схемы превращений, происходящих при нагревании в динамическом режиме.

Спрос на новые многокомпонентные фосфатные материалы с определенными техническими свойствами постоянно высок, что стимулирует исследователей к созданию новых соединений с заданными свойствами [1]. Среди традиционных типов фосфатных соединений немалый интерес представляют дифосфаты *d*-металлов, выделяемые из аммиачных растворов, которые одновременно содержат координированные к иону металла аммиак, воду и фосфатный анион, что предопределяет их потенциальную биологическую или каталитическую активность [2, 3]. Особенно интересны такие сложные фосфатные соединения аморфного строения, обладающие повышенной реакционной способностью вследствие термодинамической неустойчивости и дефектов структуры поверхности [1]. Кроме того, путем термолиза гидратированных аммиачных дифосфатов *d*-металлов можно получать двойные и тройные соли с широким диапазоном регулирования соотношения металлов [3].

Есть данные об условиях образования и последовательности термических превращений аммиачных дифосфатов отдельных *d*-металлов [4–6], но подобные сведения о гетерометалльных аммиачных дифосфатах отсутствуют. Цель настоящей работы — получение гидратированных аммиачных дифосфатов меди (II)–цинка–кадмия с регулируемым соотношением содержания катионов и изучение их термических превращений.

Гидратированные аммиачные дифосфаты меди (II)–цинка–кадмия были выделены из водно-аммиачного раствора путем высаливания ацетоном [7, 8]. Этот способ, апробированный нами ранее [7–9], позволяет в мягких условиях количественно и быстро выделять гетерометалльные гидраты фосфатов, содержащих аммиак, с возможностью регулирования соотношения металлов в их составе.

Исходная тонко измельченная гомогенизированная механическая смесь содержала дифосфаты меди (II), цинка и кадмия (синтезированные по методикам, приведенным в [10]) в количествах, соответствующих заданному мольному соотношению $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{CdO}$. Далее смесь растворяли в 50 мл 23 %-го аммиака, полученный раствор вливали в ацетон, в соотношении 1:5 по объему к аммиачному раствору. Практически сразу осаждалась темно-синяя жидкая прозрачная донная фаза. Затем маточный раствор над ней удаляли декантацией, донную фазу выдерживали при 15–25 °С до полного отверждения на воздухе и достижения постоянной массы. Анализ маточного раствора свидетельствовал о количественном переходе меди, цинка и кадмия в донную фазу, что подтверждается также данными о химическом составе полученных соединений (табл. 1).

Состав анионной компоненты синтезированных соединений, определенный методом количественной бумажной хроматографии [11], представлен в отн. % $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} — 92.20$, $\text{PO}_4^{3-} — 7.80$. Количество монофосфатного аниона, обнаруженного в исходных веществах и конечных продуктах, сопоставимо с точностью хроматографического определения с учетом протекания гидролиза в процессе пробоподготовки [12].

Содержание меди определяли иодометрически [13], цинка и кадмия — методом вольтамперометрии [14], фосфора — весовым методом [15], аммиака — отгонкой на аппарате Сереньева [15], суммарное содержание воды и аммиака — по разнице потери массы при 750 °С в течение 2 ч.

Рентгенографический анализ выполнен на дифрактометре ДРОН–УМ1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). В качестве монохроматора использовался монокристалл графита, установленный на пути дифрагированного пучка. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале уг-

Т а б л и ц а 1

Условия получения и состав синтезированных соединений

Мольное отношение CuO : ZnO : CdO в исходной смеси	Химический состав продуктов, % мас.						Брутто-состав соединений
	CuO	ZnO	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	
1.00 : 0.50 : 0.50	19.23	9.80	15.51	34.20	10.12	11.27	Cu _{1.00} Zn _{0.50} Cd _{0.50} P ₂ O ₇ ·2.5NH ₃ ·2.6H ₂ O (кристаллический)
0.50 : 1.00 : 0.50	9.71	19.87	15.64	34.66	9.15	10.96	Cu _{0.50} Zn _{1.00} Cd _{0.50} P ₂ O ₇ ·2.2NH ₃ ·2.5H ₂ O (рентгеноаморфный)
0.50 : 0.50 : 1.00	9.10	9.30	29.33	32.46	7.42	12.36	Cu _{0.50} Zn _{0.50} Cd _{1.00} P ₂ O ₇ ·1.9NH ₃ ·3.0H ₂ O (рентгеноаморфный)
0.33 : 0.33 : 1.34	5.73	5.89	37.03	30.69	6.66	14.05	Cu _{0.33} Zn _{0.33} Cd _{1.34} P ₂ O ₇ ·1.8NH ₃ ·3.6H ₂ O (рентгеноаморфный)

лов 2 θ 4—80°. Шаг сканирования составлял 0.05°, время экспозиции в точке — 3–9 с. Измеренные дифракционные максимумы аппроксимировали функцией псевдо-Фойгхта, выделяя K $_{\alpha 1}$ -компоненту. Анализ полученных дифрактограмм проводили методом Ритвельда с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4. Поэтому значения весовых долей фазовых составляющих образца приведены без учета эффекта микропоглощения.

ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра Spesord 75-IR. Образцы для съемки готовили в виде таблеток, спрессованных с KBr, где концентрация исследуемого вещества составляла 0.2—0.3 % мас.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исходные дифосфаты меди (II), цинка и кадмия являются кристаллическими, тогда как синтезированные на их основе аммиачные дифосфаты структурированы в различной степени. Кристаллическое соединение брутто-состава Cu_{1.00}Zn_{0.50}Cd_{0.50}P₂O₇·2.5NH₃·2.6H₂O, представленное одной индивидуальной фазой, отличной от фаз подобных соединений с одним или двумя катионами металлов [6, 8, 9], образуется при двукратном избытке мольной доли меди по отношению к равным мольным долям цинка и кадмия, тогда как рентгеноаморфные продукты выделяются при всех остальных изученных мольных соотношениях катионов, где превалирует доля цинка или кадмия (табл. 1). При этом кристаллическое соединение индицируется в моноклинной сингонии со следующими параметрами кристаллической решетки (ячейки): $a = 10.979$, $b = 13.386$, $c = 10.977$ Å,

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 96.41^\circ, V = 1603.03 \text{ \AA}^3.$$

Термические превращения кристаллического образца брутто-состава Cu_{1.00}Zn_{0.50}Cd_{0.50}P₂O₇·2.5NH₃·2.6H₂O (I) изучали методом термического анализа с использованием дериватографа Q-1500D. При этом образец нагревали на воздухе до прекращения потери массы в интервале 15—900 °C. Эксперимент с динамическим режимом повышения температуры проводился с использованием платиновых цилиндрических тиглей с крышкой; навеска соединения I составляла 0.500 г. Конечные и все промежуточные продукты получены при скорости нагрева образцов 5 град·мин⁻¹.

По данным термического анализа (рис. 1), процесс термолитиза соединения I осуществляется в широком диапазоне температур (приблизительно от 75 до 460 °C) и сопровождается, судя по кривой ДТА, тремя четко выраженными эндотермическими эффектами с минимумами при 125, 272 и 295 °C. При 460 °C наблюдается максимум экзотермического эффекта, который накладывается на эндотермический, о чем, в частности, свидетельствует потеря массы образца на кривых ДТГ и ТГ.

На термогравиметрической кривой (ТГ) наблюдается потеря массы образца в аналогичном интервале 75—460 °C. По данным химического анализа продуктов нагрева соединения I (рис. 1, кривые 2, 3) установлено, что в интервале от 75 до 168 °C из исходного соединения удаляется 1.39 моль H₂O и 0.88 моль NH₃. При этом, по данным хроматографии (табл. 2), в образце, отобранном при 168 °C, содержание P₂O₅ в виде PO₄³⁻ увеличивается до 39.5 %, а в виде дифосфата P₂O₇⁴⁻ уменьшается до 60.5 %. Согласно известным пред-

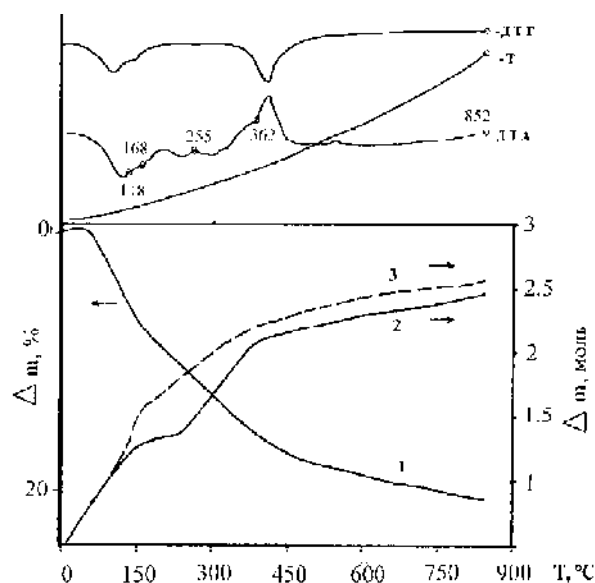
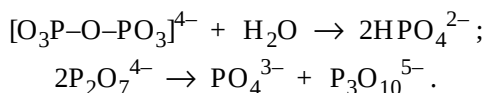


Рис. 1. Термогравиметрические кривые нагревания $\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ со скоростью 5 град/мин (кружками на кривой ДТА обозначены точки отбора образцов для исследований), потеря массы (1), NH_3 (2) и H_2O (3) из вещества при нагревании.

ставлениям [16], это свидетельствует о протекании процессов внутримолекулярного гидролиза дифосфата, а также его диспропорционирования:



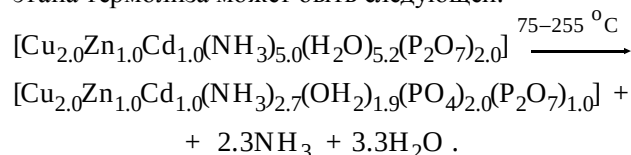
Интенсификация этих процессов наблюдается

Т а б л и ц а 2

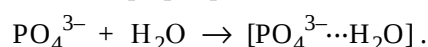
Изменение вещественного и химического состава гидратированного аммиачного дифосфата меди (II)–цинка–кадмия в процессе термолитиза

Температура получения образца, °C	Брутто-состав продуктов термолитиза по данным химического анализа	Относительное распределение P_2O_5 по олигоформам, %			Количество моль H_2O и NH_3 , удаленных из 1 моль исходного соединения	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	NH_3	H_2O
Исходный	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$	5.4	94.6	—	0	0
118	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.70\text{NH}_3 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$	29.3	70.7	—	0.80	0.85
168	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.62\text{NH}_3 \cdot 1.21\text{H}_2\text{O}$	39.5	60.5	Следы	0.88	1.39
255	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1.37\text{NH}_3 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$	50.0	50.0	Следы	1.13	1.67
362	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.60\text{NH}_3 \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$	29.4	67.7	2.9	1.90	2.05
852	$\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$	Следы	~100	—	2.50	2.60

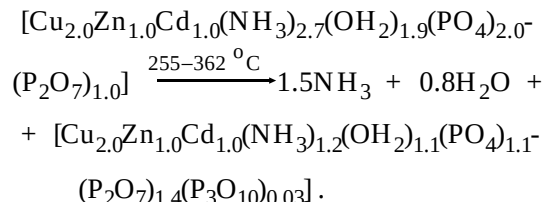
ся вплоть до 255 °C (табл. 2). Общая схема этого этапа термолитиза может быть следующей:



Исходя из известных фактов [16, 17] и результатов дальнейшего термолитиза соединения, можно предполагать, что вследствие дегидратации за счет упрочнения водородных связей образуются группировки типа гидрофосфат-иона:



Дальнейшее повышение температуры в интервале 255–362 °C происходит с превалированием процесса превращения монофосфатных и дифосфатных ионов в триполифосфатные, что сопровождается удалением еще 1.54 моль аммиака и 0.76 моль воды. При этом, по данным хроматографии (табл. 2), анионный состав продукта термолитиза при 362 °C содержит 29.4 % P_2O_5 в виде PO_4^{3-} , 67.7 % — в виде $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и 2.9 % — в виде $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Эта часть процесса термолитиза соответствует следующей общей схеме:



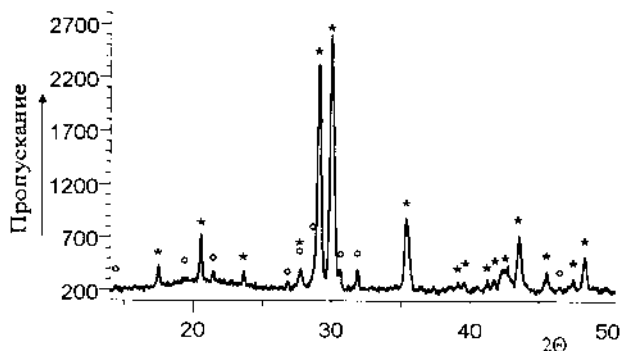


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы образца, отобранного при 852 °С. Обозначения : * — максимумы ZnCuP_2O_7 ; ° — максимумы $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

При 362 °С из рентгеноаморфных продуктов нагревания образуется кристаллическая фаза, структура которой при дальнейшем обжиге не изменяется вплоть до 852 °С (рис. 2). Сопровождается это мощным экзотермическим эффектом и упрощением анионного состава образцов за счет уменьшения содержания три- и монофосфатов. Рентгенограмма кристаллического конечного продукта термолитиза, отобранного при 852 °С (рис. 2), позволяет заключить, что он представляет собой смесь двух фаз — безводного двойного дифосфата цинка–меди (II) [18] и дифосфата кадмия [19], процентное содержание которых составляет 92 и 8 % мас. соответственно. Учитывая незначительную разность в плотности фаз в образце, отобранном при температуре 852 °С (4.7 и 4.3 г/см³ для ZnCuP_2O_7 и $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ соответственно), точность количественного фазового анализа не превышала 5 %.

На ИК-спектре соединения I (рис. 3, кривая 1) при 3400—3000 см^{−1} наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям NH- и OH-групп; при 1650—1540 см^{−1} — полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям воды и асимметричным деформационным колебаниям координированного аммиака. Таким образом, разделить колебания аммиака и воды в указанных областях невозможно. В области 1480—1420 см^{−1} спектра фиксируется полоса поглощения, которую можно идентифицировать как характеризующую присутствие аммиака, который образует устойчивую водородную связь с переносом протона между координированным к ионам металлов аммиаком и фосфатным анионом, что сопровождается усреднением

электронной плотности по всей цепи атомов, образующих водородную связь [20, 21]. В области 1255 см^{−1} расположена полоса поглощения, относящаяся только к симметричным деформационным колебаниям координированных молекул аммиака [17, 20]. Асимметричные и симметричные валентные колебания группы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ наблюдаются в области 1120—900 см^{−1} в виде сильных полос поглощения. Слабые полосы поглощения при 725—545 см^{−1} могут быть отнесены к колебаниям групп P—O—P, O—P—O. В области 510—465 см^{−1} наблюдаются валентные колебания связей Me—N и Me—O [22].

Таким образом, анализ ИК-спектра соединения I позволяет предположить, что в его составе содержатся два различных вида молекул аммиака — молекулы, взаимодействующие с ионами металла по донорно-акцепторному механизму, и молекулы, дополнительно участвующие в создании водородной связи с переносом заряда.

По данным ИК-спектроскопии продуктов нагрева соединения I (табл. 3), при повышении температуры до 375 °С происходит смещение от 3450 до 3180 см^{−1} максимума интенсивной широкой полосы поглощения, который соответствует валентным колебаниям NH- и OH-групп. При этом колебания ν_{OH} и ν_{NH} молекул аммиака и воды проявляются в области 2800—3500 см^{−1} в виде размытой полосы, что свидетельствует об образовании сильных водородных связей. На ИК-спектрах соединения I и продуктов его термолитиза фиксируются полосы поглощения, характерные для дифосфатного иона (от 1195 до 520 см^{−1}) [23]. Присутствие полосы $\nu_{\text{as}}(\text{POP}) [\text{P}_2\text{O}_7]$ (730—

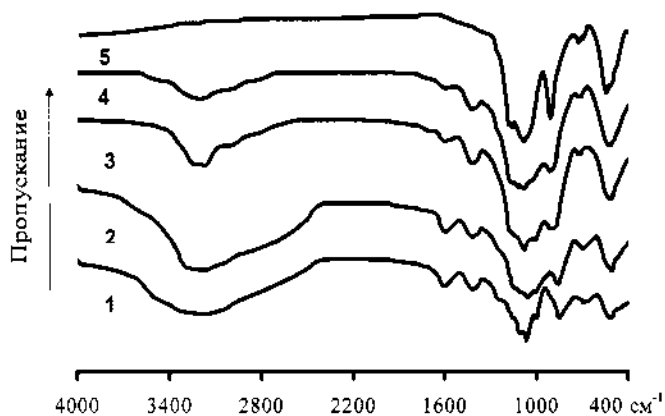


Рис. 3. ИК-спектры исходного соединения $\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его нагревания до 168 (2), 255 (3), 362 (4) и 852 °С (5).

Т а б л и ц а 3

ИК-спектры $\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его нагревания

Исходный	Продукты обжига					Отнесение частот
	118 °C	168 °C	255 °C	362 °C	852 °C	
3455 пл.	3325 сл.	3300–3150 с.ш	3200 ср.	3250–3180 с.ш	—	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3400–3100 с.ш	3200 сл.	3050 пл.	3055 пл.	3050 пл.		
	3050 пл.	2950 пл.	2950 пл.	2850 пл.		
2810 пл.		2850 пл.				$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1650 пл.	1650 пл.	1640 сл.	1650 сл.		—	
1630 ср.	1600 ср.	1615 ср.		1615 пл.		
1545 пл.	1500 пл.		1500 пл.			$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1485 пл.		1480 пл.				
1445 ср.	1430 ср.	1430 ср.			—	
1420 пл.			1420 ср.	1420 ср.		$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1260 сл.	1300 пл.			1300 пл.	—	
	1265 сл.	1250 пл.	1280 пл.			
1125 пл.	1150 сл.	1150 пл.	1180 пл.	1195–1070 с.ш	1195 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ [P_2O_7]
1100 с.	1110 с.	1100–990 с.ш	1120 пл.		1150 сл.	
1085 пл.	1095 с.		1100 с.	1010 сл.	1100 сл.	
1030 сл.	1020 пл.		1010 пл.	990 сл.	1070 сл. 1040 с.	
900 с.	900 с.	910 с.	920 с.	920 с.	940 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ (PO)
715 сл.		705 пл.	720 сл.	735 ср.	710 ср.	
640 сл.	660 пл.	675 сл.	—	—	—	δ_{as} (OPO)
600 пл.	560 пл.	600 пл.				
540 ср.	520 с.	550 ср.	560 пл.		540 пл.	δ_{s} (OPO)
510 ср.		510 пл.	545 ср.	520 ср.	520 ср.	
475 пл.	455 сл.	460 пл.	510 пл. 440 пл.	440 пл.	420 пл.	

П р и м е ч а н и е. с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая интенсивная полоса поглощения; пл. — плечо.

700 см^{-1}) в спектрах всех продуктов нагревания указывает на наличие нелинейного мостика POР в дифосфате.

Из водно-аммиачного раствора выделены кристаллические и аморфные гидратированные аммиачные дифосфаты меди (II)–цинка–кадмия общей формулы $[\text{Cu}_{2-x-y}\text{Zn}_x\text{Cd}_y(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot (1.8-2.5)\text{NH}_3 \cdot (2.6-3.6)\text{H}_2\text{O}]$. На примере кристаллического $\text{Cu}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ изучены термические превращения этого типа соединений и интерпретированы данные ИК-спектроскопии и рентгенографии промежуточных и конечного продуктов термолиза.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез потрійних гідратованих аміачних дифосфатів міді (II)–цинку–кадмію координаційної будови, що мають кристалічну чи аморфну структуру. Вивчено термічні властивості координаційної сполуки $[\text{Cu}_{2.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Cd}_{1.0}(\text{NH}_3)_{5.0}(\text{H}_2\text{O})_{5.2}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2.0}]$ та запропоновано схеми перетворень, які відбуваються при нагріванні в динамічному режимі.

SUMMARY. It was described the synthesis of triple hydrated copper (II)–zinc–cadmium ammine diphosphates of complex structure being crystalline or amorphous structures. The thermal transformations of crystalline $[\text{Cu}_{2.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Cd}_{1.0}(\text{NH}_3)_{5.0}(\text{H}_2\text{O})_{5.2}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2.0}]$ were studied. It was proposed the schemes of the transformations are going at heating in dynamic conditions.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. Kopilevich V.A., Kokhan S.S., Voitenko L.V. // 11th World Fertilizer Congress of CIEC. Proceedings. - Belgium: Ghent, 1997. -V. II. -P. 296.
3. Войтенко Л.В., Жилик И.Д., Копилевич В.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, вып. 3. -С. 369—372.
4. Войтенко Л.В., Жилик И.Д., Копилевич В.А. // Там же. -2004. -**77**, вып. 9. -С. 1421—1424.
5. Acharyya H., Roy H. // Technology (India). -1972. -**9**, № 4. -Р. 273—277.
6. Копилевич В.А., Жилик И.Д., Войтенко Л.В. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 12. -С. 1488—1492.
7. Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копилевич В.А. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 3. -С. 223—226.
8. Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Жилик И.Д. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 11. -С. 1769—1775.
9. Копилевич В.А., Жилик И.Д., Войтенко Л.В., Трачевский В.В. // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 9. -С. 1445—1451.
10. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
11. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
12. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. -Минск: Навука и тэхніка, 1969.
13. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия. -М.: Наука, 1990.
14. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия / Пер. с чешск. Под ред. Б.Я. Каплана. -М.: Мир, 1980.
15. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные: Методы анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
16. Копилевич В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Киев: Ин-т сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, 1994.
17. Копилевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л.В. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, вып. 12. -С. 3114—3119.
18. El Maadi A., Boukhari A., Holt E.M., Flandrois S. // J. Alloys Compd. -1994. -**205**. -Р. 243—247.
19. Calvo C., Au P.K.L. // Can. J. Chem. -1969. -**47**. -Р. 3409—3416.
20. Войтенко Л.В., Копилевич В.А., Щегров Л.Н. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**, № 9. -С. 2055—2060.
21. Шевченко Ю.Н. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: ИОНХ АН СССР, 1991.
22. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
23. Атлас ИК-спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В.В. Печковского. -М.: Наука, 1990.

Национальный аграрный университет, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Уманский государственный аграрный университет

Поступила 22.09.2008

УДК 532.781-785-548.1

В.Д. Александров, О.В. Соболев, Е.Э. Самойлова, Н.В. Щebetовская, В.А. Постников

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТАГИДРАТА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Проведены термографические исследования процессов плавления и кристаллизации тиосульфата натрия пятиводного (ТСН-5) и его водных растворов методами ЦТА и ДСК. Определены параметры синтеза ТСН-5 и тепловые эффекты при кристаллизации ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде и из водных растворов. Предложена методика анализа путей кристаллизации различного типа на основании диаграммы состояния вода—соль ТСН и термограмм плавления и кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и его водных растворов.

К числу перспективных способов аккумуляции энергии относится тепловое аккумулялирование на основе фазовых превращений [1—4]. Эффективность этого способа обусловлена тем, что

для многих материалов, особенно солевых систем, используемых для этой цели, значение энтальпии фазового перехода выше теплосодержания за счет теплоемкости. Одним из этих материалов

* Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины в рамках темы Ф-25.1/009.

© В.Д. Александров, О.В. Соболев, Е.Э. Самойлова, Н.В. Щebetовская, В.А. Постников, 2009

является пятиводный тиосульфат натрия ТСН-5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), кристаллизация которого подробно исследована в работах [5–9]. По аналогии с системой вода—лед, в которой переход из одного состояния в другое осуществляется при 0°C с соответствующим выделением (поглощением) теплоты $\Delta H_{\text{SL}} = 335$ кДж/кг, плавление ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде происходит при температуре 48.2°C [8, 10, 11]. Очевидно, что в системе вода—ТСН-5 параметры тепловыделения и теплопоглощения можно менять в пределах от 0 до 48.2°C . Для этого важно знать энтальпии плавления ΔH_{SL} льда и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако для ТСН-5 имеется значительный разброс данных по ΔH_{SL} . Так, согласно справочной литературе [10, 12, 13], ΔH_{SL} составляет 94.84, 94.35, 140.0 кДж/кг соответственно. В работе [8] приведено значение ΔH_{SL} , равное 193.55, а в [2] — 201.0 кДж/кг.

Другой существенной проблемой для термоаккумулирующих систем, в частности для системы вода—ТСН-5, является установление величин предкристаллизационных переохлаждений, разновидностей кристаллизаций и влияние таких факторов на них, как предыстория раствора, число термоциклов нагревания—охлаждения и др.

Цель настоящей работы — изучение условий синтеза пентагидрата тиосульфата натрия из водных растворов, относящихся к заэвтектической области диаграммы вода—ТСН-5, определение значений переохлаждений при различных видах кристаллизации и величины энтальпии плавления кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде и в водных растворах.

Диаграмма состояния H_2O — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является диаграммой эвтектического типа с инконгруэнтной точкой плавления $T_L = 48.2^\circ\text{C}$ при концентрации тиосульфата натрия (ТСН) 61.5 % вес. [10]. Эвтектика приходится на температуру $T_3 = -12^\circ\text{C}$ при концентрации ТСН 29 % вес. Для доэвтектических растворов в процессе затвердевания ниже линии ликвидус выкристаллизовывается в основном лед с незначительным содержанием эвтектической смеси лед—ТСН. В заэвтектической зоне выпадают крупные кристаллы пятиводного тиосульфата натрия ТСН-5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с мелкозернистой эвтектической смесью лед—ТСН-5. Диаграмму вода—ТСН можно представить также в виде диаграммы состояния системы H_2O — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из указанной диаграммы для поставленной

цели наибольший интерес представляет заэвтектическая область, включая и химическое соединение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, слева). Поэтому в работе изучали как ТСН-5, так и его водные растворы с содержанием ТСН-5 47.8 (Э), 70 и 87.5 % вес. В качестве ТСН-5 использовали стандартные кристаллы марки ч. Растворы готовили, смешивая ТСН-5 с дважды перегнанной дистиллированной водой в соответствующей концентрации. Все образцы имели одинаковые массы по 4.0 г, которые помещали в стеклянные пробирки. Кинетику плавления и кристаллизации, температуры фазовых превращений и степени переохлаждений изучали методом циклического термического анализа (ЦТА) [14]. Нагрев и охлаждение образцов проводили с помощью специально изготовленной печи сопротивления в интервале температур от -18 до $+80^\circ\text{C}$. Скорость нагревания и охлаждения составляла 0.04—0.06 град/с. Температуру записывали на диаграммную ленту с помощью потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 градуса. Изучено по три образца каждого состава, на каждом из которых проведено несколько десятков последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Надежность и достоверность полученных результатов основывались на совпадении реперных точек со справочными данными и многократном повторении соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

Энтальпии фазовых превращений в системе вода—ТСН-5 определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [17]. Для этого брали навески соответствующего состава массами от 10 до 20 мг, охлаждали до -40°C , а затем измеряли эндотермические эффекты при нагревании до 100°C . Исследуемые образцы при ДСК-методе находятся в изотермических условиях по отношению к инертному материалу. При этом количество теплоты от внешнего источника, необходимое для поддержания изотермических условий, фиксируется как функция времени. Преимущество метода ДСК перед методом ЦТА (и ДТА) состоит в более точном количественном определении тепловых эффектов при фазовых превращениях.

Вначале приведем пример термограмм с записью процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 методом ЦТА в координатах температура T —время t . При нагревании кристаллы ТСН-5

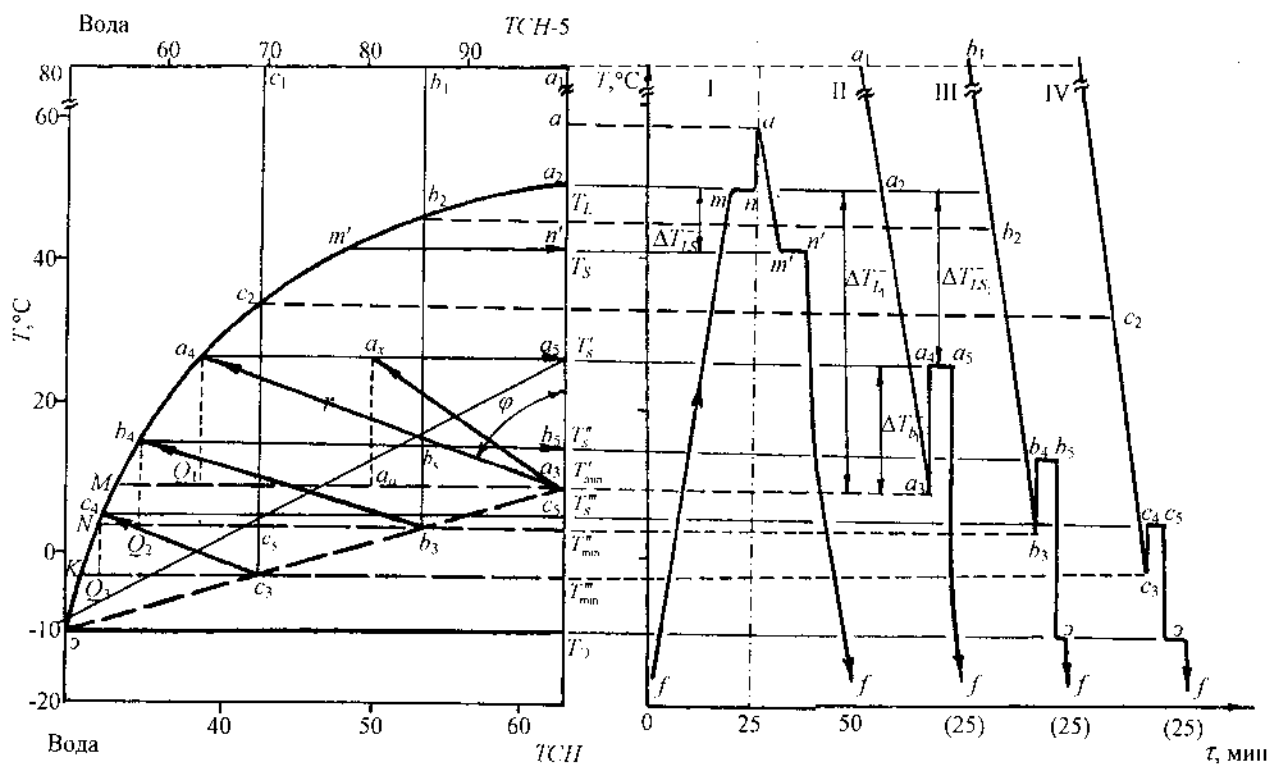


Рис. 1. Слева — заэвтектическая диаграмма состояния системы вода—ТСН (либо вода—ТСН-5) с указанием путей кристаллизации растворов, соответствующих составов и видов кристаллизации; справа — термограммы охлаждения кристаллогидрата ТСН-5: I — кристаллизация равновесного типа при температуре T_S ; II — кристаллизация взрывного типа; III, IV — кристаллизация растворов с 70 и 87.5 % вес. ТСН-5 соответственно.

плавятся при температуре $T_L = 48^\circ\text{C}$ (участок mn рис. 1, термограмма I). При охлаждении слабо прогретой жидкости происходит изотермическая кристаллизация при температуре $T_S = 41^\circ\text{C}$ (участок $m'n'$). Таким образом, имеется устойчивая разность $\Delta T_{LS} = T_L - T_S = 7^\circ\text{C}$. Кристаллизация на диаграмме вода—ТСН, очевидно, будет проходить согласно схеме $a \rightarrow a_2 \rightarrow m' \rightarrow n'$ (рис. 1, слева). В данном случае возможно, что в жидкой фазе ниже температуры T_L вначале образуются кристаллические зародыши безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с последующей их изотермической гидратацией при $T_S = 41^\circ\text{C}$ с образованием кристаллогидратов по схеме $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если это так, то концентрация ТСН в воде при понижении температуры от T_L до T_S будет уменьшаться до 48 % (от точки a_2 до точки m'), а при формировании кристаллогидратов путь дальнейшей кристаллизации идет от точки m' до точки n' .

После значительных прогревов до 80°C той же жидкости и последующего охлаждения характер кристаллизации резко меняется от равновес-

ной (термограмма I) до неравновесно-взрывной (термограмма II). Термограмма II характеризует процесс охлаждения пятиводного тиосульфата натрия, начиная от температуры 80°C (точка a_1) до температуры -20°C (точка f). Несмотря на плавление ТСН-5 при $T_L = 48^\circ\text{C}$, его кристаллизация в указанных условиях начинается при температуре $T_{\min} = 9^\circ\text{C}$ с переохлаждением $\Delta T_L \approx 39^\circ\text{C}$ относительно T_L и носит на первых порах самопроизвольный и взрывной характер. При этом температура скачком поднимается от точки a_3 с температурой $T_{\min}$ до точки a_4 с температурой $T'_S \approx 28^\circ\text{C}$, при которой идет изотермическая кристаллизация в течение времени τ_3 (от точки a_4 до a_5).

Необходимо отметить, что после затвердевания раствора как в первом случае (термограмма I), так и во втором (термограмма II), в результате последующего нагревания твердое вещество плавилось при температуре $T_L = 48.2^\circ\text{C}$. Это означает, что при различных видах кристаллизации образуется кристаллогидрат со стехиометрическим составом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствует так-

же отсутствие эндо- и экзотермических эффектов вблизи эвтектической температуры.

Методом ДСК измерена энтальпия плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде (рис. 2), которая оказалась равной 204.8 кДж/кг, что наиболее близко к значению 201.0 кДж/кг, полученному авторами работы [2].

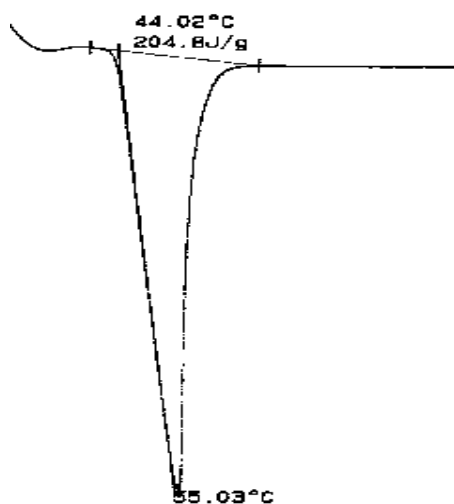


Рис. 2. ДСК-измерения энтальпии плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде.

Таким образом, при затвердевании кристаллогидрата соли ТСН-5 во втором случае имеют место три разновидности переохлаждения: физическое ($\Delta T_{L1}^- = T_L - T'_{\min}$), видимое ($\Delta T_b^- = T'_S - T'_{\min}$) и устойчивая разность между температурами плавления T_L и изотермической кристаллизации T'_S : $\Delta T'_{LS1} = T_L - T'_S$. Согласно кластерно-коагуляционной модели [15] наличие этих переохлаждений, очевидно, связано с тем, что в сильно прогретой жидкой фазе разрываются более сильные связи, что приводит к дроблению структурных единиц на молекулы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O , ионы Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.

При охлаждении подобной жидкости требуется инкубационный период τ_1 для восстановления связей и образования первичных кристаллитов соли ТСН в области температур до $T'_{\min}$. Затем происходит их коагуляция за время τ_2 , и дальнейшая гидратация ТСН до ТСН-5 при T'_S с присоединением к первоначальному остову все новых кристаллитов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за время τ_3 .

Кристаллизация кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отличается от кристаллизации простых веществ и безводных химических соединений тем, что после стартовой взрывной кристаллизации из

области переохлаждения дальнейшее затвердевание носит изотермический характер при температуре $T'_S < T_L$, как для равновесной кристаллизации (термограмма I), так и для “взрывной” кристаллизации (термограмма II). Кроме того, она отличается и от кристаллизации сплавов. Поскольку жидкое состояние ТСН-5 фактически является раствором соли ТСН в воде, то по идее процесс кристаллизации в этой системе должен был происходить от температуры ликвидуса T_L до температуры солидуса не изотермически, как это происходит при кристаллизации ТСН из водного раствора, а непрерывно от T_L до T'_S .

Путь политермической на начальной стадии, а затем изотермической кристаллизации ТСН-5 при охлаждении от точки a_1 можно проследить на диаграмме вода—ТСН (рис. 1, слева). Он будет проходить через точки $a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_4 \rightarrow a_5$, поскольку при подъеме температуры от $T'_{\min}$ до T'_S состояние предельной растворимости приходится на точку a_4 . В частности, для системы вода—соль ТСН при $T'_S = 28^\circ\text{C}$ концентрация соли оказывается равной $\sim 38\%$ вес. Очевидно, что при образовании ТСН на начальном этапе снимается пересыщение на 12 % на участке Q_1M на линии $MT'_{\min}$, так как точке M соответствует концентрация ТСН 26 %. Вектор $\vec{r}$ от точки a_3 до точки a_4 указывает на направление насыщения раствора при образовании соли перед ее гидратацией на участке a_4a_5 . Угол ϕ направления этого вектора с вертикалью и положение начала данного вектора зависят от различных факторов — скорости охлаждения, термической предыстории, вида и концентрации затравочных частиц.

Рассмотрим процесс кристаллизации водных растворов ТСН-5. Охлаждение этих растворов проводили от температуры 80°C до отрицательных температур. Термограмма III, соответствующая кристаллизации раствора вода + 70 % вес. ТСН-5, проходит по пути $b_1b_3b_4b_5$, а термограмма IV — для раствора вода + 87.5 % вес. ТСН-5 — по пути $c_1c_3c_4c_5$ (рис. 1, справа). Как видно из рис. 1, с увеличением содержания воды закономерно снижаются температуры начала взрывной кристаллизации $T_{\min}^{\text{III}} < T_{\min}^{\text{II}} < T_{\min}^{\text{I}}$, температуры дальнейшего изотермического затвердевания $T_S^{\text{III}} < T_S^{\text{II}} < T_S^{\text{I}}$, а также соответствующие переохлаждения на участках $\Delta T_b^-(c_4c_3) < \Delta T_b^-(b_4b_3) < \Delta T_b^-(b_4b_3)$. Значения температур T_S , $T_{\min}$ и переохлаждений ΔT_b^- приведены в таблице. Эти данные относятся к эвтектическим растворам и характеризуют усло-

вия синтеза кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из переохлажденной области.

Пути кристаллизации кристаллогидрата ТСН-5 из соответствующих растворов приведены на диаграмме вода—ТСН-5 (рис. 1, слева): для раствора вода + 87.5 % вес. ТСН-5 этот путь проходит через точки $b_1b_3b_4b_5$, а для раствора вода + 70 % вес. ТСН-5 — через точки $c_1c_2c_3c_4c_5$. Кроме того, на диаграмме показаны начальные температуры кристаллизации переохлажденных растворов, температуры изотермической гидратации соли. Это позволяет выделить в заэвтектической зоне растворов метастабильную область, ограниченную линиями ликвидуса и пунктиром $a_3b_3c_3$, для синтеза кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и границу изотермической гидратации ($a'_3b'_3c'_3$). Как видим, при приближении температуры $T_{\min}$ начала кристаллизации кристаллогидрата к эвтектической температуре все меньше становится величина переохлаждения. Как указывают авторы работы [17], такая закономерность обуславливается возрастающей активностью молекул H_2O по мере увеличения их концентрации в водном растворе тиосульфата натрия и приближении температуры раствора к эвтектической T_3 . Активность молекул H_2O способствует уже при данной температуре формированию структуры льда наряду со структурой кристаллогидрата. Об этом свидетельствует увеличение эвтектического плато при T_3 на рис. 1 (справа) с ростом концентрации воды.

Особый интерес представляет определение удельных энтальпий плавления кристаллогидрата ТСН-5 в растворах вода—ТСН-5 в заэвтектической области, поскольку именно в этой зоне в основном происходит синтез ТСН-5 из водных растворов, и их сравнение с энтальпией плавления ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде. На рис. 3 представлены термограммы, полученные методом ДСК при плавлении предварительно замороженных до -40°C растворов вода + 70 % вес. ТСН-5, вода + 87.5 % вес. ТСН-5 соответственно.

Результаты ДСК-анализа кристаллизации растворов вода + 87.5 % вес. ТСН-5 (рис. 3, а) и вода + 70 % вес. ТСН-5 (рис. 3, б) показывают наличие двух независимых друг от друга эндотермических эффектов ΔH_3 и $\Delta H_{\text{КГ}}$ соответственно вблизи эвтектической температуры T_3 и вблизи температуры плавления кристаллогидрата $T_L = 48^\circ\text{C}$.

Для эвтектического состава вода + 47.8 % вес. ТСН-5 (рис. 4) фиксируется один эндотерми-

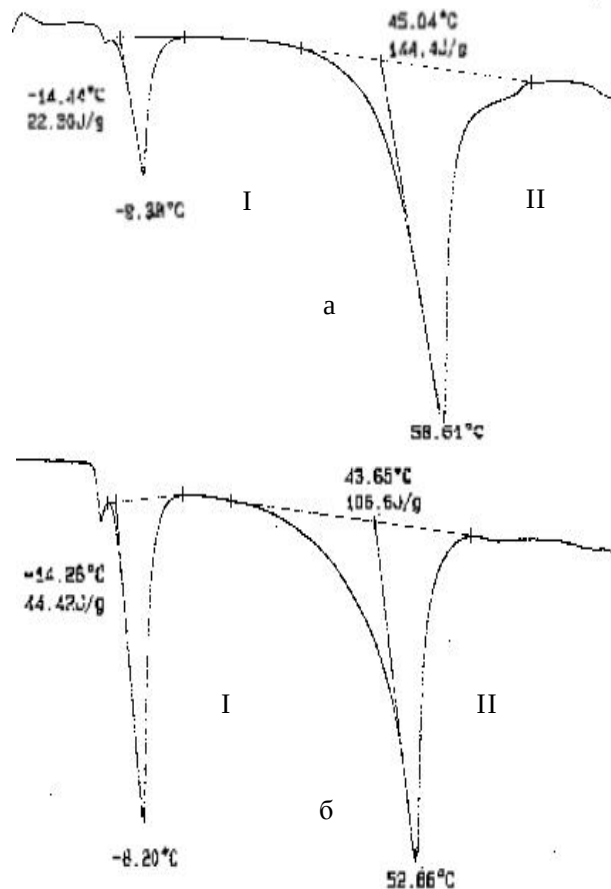


Рис. 3. Эндотермические эффекты при нагревании системы вода + 87.5 % вес. ТСН-5 (а) и вода + 70 % вес. ТСН-5 (б): I — плавление эвтектики; II — плавление ТСН-5 в системе.

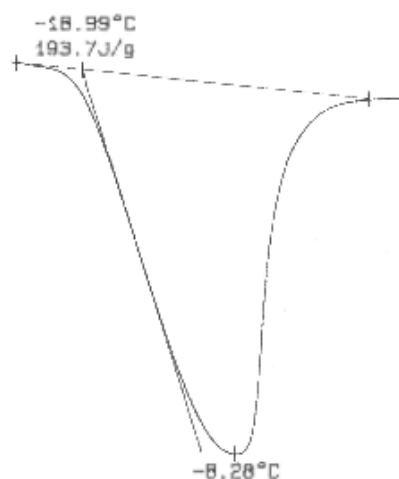


Рис. 4. Эндотермический эффект при нагревании эвтектического состава вода + 47.8 % вес. ТСН-5.

Значения энтальпий ΔH , ΔH_{Σ} , $\Delta H_{\text{КГ}}$ (Дж/кг), температур T_S , $T_{\min}$, T_{Σ} ($^{\circ}\text{C}$) и видимых переохлаждений ΔT_b^- ($^{\circ}\text{C}$)

Раствор	ΔH	$\Delta H_{\text{КГ}}$	ΔH_{Σ}	T_S	$T_{\min}$	ΔT_b^-	T_{Σ}
ТСН-5, 100 %	204.80	204.80	0	28	10	18	—
ТСН-5, 87.5 %	166.70	144.40	22.30	17	4	13	-11.9
ТСН-5, 70 %	151.02	106.60	44.42	5	-3	8	-11.2
ТСН-5, 47.8 %	193.70	—	193.7	—	—	—	-13.6

SUMMARY. In work are lead researches of processes of fusion and crystallization $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and its water solutions by methods CTA and DSK. Parameters of synthesis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are revealed and thermal effects are certain at crystallization $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in own crystalline to water and from water solutions. The technique of the analysis of ways of crystallization of various type on the basis of the diagram of a condition water is offered.

ческий эффект при температуре T_{Σ} .

Установлена определенная закономерность в изменениях величин ΔH_{Σ} и $\Delta H_{\text{КГ}}$ в зависимости от состава раствора. С уменьшением концентрации кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ уменьшается $\Delta H_{\text{КГ}}$ и увеличивается ΔH_{Σ} . Значения ΔH , ΔH_{Σ} , $\Delta H_{\text{КГ}}$ и T_{Σ} приведены в таблице.

С этими данными коррелируют результаты, полученные методом ЦТА, измерений температур изотермической кристаллизации T_S , минимальных температур $T_{\min}$ начала кристаллизаций, видимых переохлаждений ΔT_b^- и теплот фазовых превращений.

Таким образом, в работе проведены термографические исследования процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 и его водных растворов методами ЦТА и ДСК. Выявлены параметры синтеза ТСН-5 и определены тепловые эффекты при кристаллизации ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде и из водных растворов. Предложена методика анализа путей кристаллизации различного типа на основании диаграммы состояния вода—соль ТСН и термограмм плавления и кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и его водных растворов.

РЕЗЮМЕ. Проведено термографічні дослідження процесів плавлення і кристалізації п'ятиводного тіосульфату натрію (ТСН-5) та його водних розчинів методами ЦТА і ДСК. Визначено параметри синтезу ТСН-5 і теплові ефекти при кристалізації ТСН-5 у власній кристалізаційній воді та з водних розчинів. Запропоновано методику аналізу шляхів кристалізації різного типу на основі діаграми стану вода—сіль ТСН і термограм плавлення і кристалізації ТСН-5 з власної кристалізаційної води та його водних розчинів.

Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры, Макеевка

Поступила 14.07.2008

1. Бекман Г., Чили П. Тепловое аккумулярование энергии. -М.: Мир, 1987.
2. Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулярование тепла. -Киев: Техника, 1991.
3. Дибиров М.А., Мозговой А.Г. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, вып. 6. -С. 1210—1216.
4. Levitsky E.A., Ariston Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N. // Solar Energy Materials Solar Cells. -1996. -**44**, № 3. -P. 219—235.
5. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -**19**, № 3. -P. 251—253.
6. Kolarov N., Maneva M., Petrov Chr. // Monatsh. Chem. -1967. -**68**, № 4. -P. 1446—1450.
7. Petitet I.P., Fraiha M., Tufeu R., Le Neindre B. // Int. J. Thermophys. -1982. -**3**, № 2. -P. 137—155.
8. Guion J., Sauzade J.D., Laugt M. // Thermochim. acta. -1983. -**67**, № 2-3. -P. 167—179.
9. Пат. 4508632, США. -Заявл. 15.06.83, № 504601.
10. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 2.
11. Лурье Ю.Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. -М.;Л.: Госхимиздат, 1947.
12. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. -М.: Химия, 1974.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
14. Александров В.Д., Баранников А.А. // Журн. физ. химии. -2000. -**74**, № 4. -С. 595—599.
15. Александров В.Д., Смирнов В.М. // Расплавы. -1996. -№ 6. -С. 81—83.
16. Kimura Hiroshi // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -**19**, № 3. -P. 251—253.
17. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.

О.І. В'юнов, А.І. Товстолиткін, О.З. Янчевський

КОМПЕНСАЦІЯ ЗАРЯДУ ПРИ ЗАМІЩЕННЯХ МАНГАНУ В МАНГАНІТІ ЛАНТАНУ

Побудовано експериментальні залежності об'єму елементарної комірки твердих розчинів на основі манганіту лантану, в якому марганець заміщували *d*-металами (Cu, Fe, Cr, Ti), від вмісту домішки і теоретичні криві, обчислені для різних механізмів компенсації заряду, які можна припустити при заміщенні марганцю. На основі одержаних даних, а також кривих намагніченості насичення і спектрів феромагнітного резонансу зроблено висновки про найбільш вірогідні моделі компенсації заряду домішки.

Леговані манганіти з деформованою перовскітоподібною структурою, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A — лужний або лужно-земельний елемент) викликають значний інтерес завдяки високій чутливості їх електричних властивостей до магнітного поля (ефект колосального магнітоопору), яка робить цей клас матеріалів перспективними для використання в приладах магнітоелектроніки [1]. В більшості випадків суттєвих змін електричного опору можна досягти тільки в сильних полях або при низьких температурах, що суттєво обмежує область практичного використання. Нещодавно [2] було показано, що складні заміщення в катіонних підгратках $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ є ефективними для покращення магніторезистивних властивостей. Зусилля дослідників переважно були спрямовані на дослідження заміщень у підгратці лантану [1—3]. Проте більш значні модифікації взаємодій у ланцюзі $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ можна чекати для заміщень у підгратці марганцю. Заміщення марганцю як магнітними (Co, Ni, Fe ...), так і не магнітними (Ge, Al, Cu ...) елементами були досліджені раніше в роботах [4—6].

Показано, що магнітоопір можна значно збільшити при використанні домішок міді [7]. Заміщення марганцю міддю не тільки робить слабшим так званий подвійний обмін між йонами марганцю [2], але і сильно змінює всю систему конкуруючих взаємодій у манганітах. Аналізувати і передбачати властивості легованих міддю манганітів важко, тому що поки немає узгодження стосовно одного з ключових параметрів, а саме ступеня окиснення міді в цих сполуках. Дані про ступінь окиснення міді в таких матеріалах є суперечливими [8].

На сьогодні є дані про вплив заліза на властивості манганітів лантану-кальцію $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [9—12]. У $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ існують розмірно-розподілені кластери, які делокалізуються

при певному критичному значенні у [9, 10]. У твердому розчині $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ знайдена конкуренція між феромагнітним і антиферомагнітним характерами взаємодій між кластерами, а також перехід у стан спінового скла [11]. Для одного й того ж складу $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ зниження T_C у порівнянні з нелегованим зразком складає від 10 K/% Fe [12] до 13 K/% Fe [13]; сама величина магнітоопору при легуванні залізом системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ змінюється мало.

У системах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ малі *x* дозволяють знизити T_C до рівня кімнатних температур, що є важливим для розробки практичних елементів магніторезистивних пристроїв [16]. Дослідження легованих титаном манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ показали, що збільшення вмісту титану приводить до значного зменшення спонтанної намагніченості та точки Кюрі [15—18]. Однак запропонована в цих роботах модель заміщення йонів Mn^{4+} йонами Ti^{4+} не знайшла експериментального підтвердження при дослідженні структурних аспектів легування $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ титаном [19], що вимагає додаткового розгляду різних моделей.

Метою даної роботи є систематичне дослідження структурних і магнітних властивостей твердих розчинів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (M — Cu, Fe, Cr, Ti) і визначення моделі компенсації заряду *d*-металів у позиціях марганцю на основі аналізу взаємозв'язків між структурними, магнітними і резонансними властивостями твердих розчинів.

Зразки для досліджень були синтезовані методом твердофазних реакцій. Стехіометричні кількості реагентів змішували і гомогенізували з додаванням дистильованої води на вібротолі з корундовими мелючими тілами протягом 6 год. Отриману шихту висушували при 380—400 K і пропускали через капронове сито. Після синте-

зу при 1170 К протягом 4 год проводили повторний гомогенізуючий помел, додавали водний розчин полівінілового спирту і пресували зразки діаметром 10 мм і товщиною 3 мм. Керамічні зразки спікали впродовж 2 год при температурах 1570—1620 К.

Вміст Mn^{3+} , Mn^{4+} у зразках визначали титруванням йоду розчином тіосульфату натрію. Йод витіснявся з розчину йодиду калію хлором, що виділявся при розчиненні зразка манганіту в соляній кислоті [20]. При аналізі кристалохімічних аспектів заміщення марганцю розрахунки проводили відповідно до методології, запропонованої в роботі [21]. При цьому використовували систему йонних радіусів Шеннона [22].

Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Рентгенівські дослідження здійснювали на дифрактометрі

ДРОН-4-07 (CuK_{α} -випромінювання). Дифрактограми знімали в інтервалі кутів $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ у дискретному режимі з кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ і експозицією 10 с. Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) і NIST SRM1979 – Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності).

Електроопір керамічних зразків вимірювали чотиризондовим методом у температурному інтервалі 77—370 К. Зразки для досліджень вирізали у формі паралелепіпедів розміром 2×3×10 мм. Контакти наносили, випалюючи срібловмісну пасту. Магнітоопір MR вимірювали в магнітних полях до $H=1.2$ МА/м і визначали, використовуючи співвідношення $MR = (R_0 - R_H/R_0) \cdot 100\%$, де R_0 — електроопір при відсутності зовнішнього магнітного поля, R_H — у зовнішньому магнітному полі напруженістю H . Намагніченість вивчали на SQUID-магнітометрі Quantum Design

Моделі компенсації заряду в системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_3$ (M — Cu, Fe, Cr, Ti)

Номер моделі	Метал				Модель вакансій		x_C	x_{min}	x_{max}
	Cu	Fe	Cr	Ti	катіонних ($\delta > 0$)	аніонних ($\delta < 0$)			
1			+		$Mn^{3+} \rightarrow M^{6+} + 1/2(V_A + V_B)$				0.24
2			+		$Mn^{4+} \rightarrow M^{6+} + 1/3(V_A + V_B)$			0.24	
3			+		$Mn^{3+} \rightarrow M^{5+} + 1/3(V_A + V_B)$				0.24
4			+		$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{5+} + 1/3(V_A + V_B)$			0.24	
5			+	+	$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{4+} + 1/3(V_A + V_B)$				0.24
6			+		$3Mn^{4+} \rightarrow 2Mn^{3+} + M^{6+}$			0.07	
7			+		$2Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + M^{5+}$			0.11	
8		+	+	+	$Mn^{4+} \rightarrow M^{4+}$			0.24	
9	+	+	+	+	$Mn^{3+} \rightarrow M^{3+}$				0.24
10	+	+	+		$2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + M^{2+}$				0.08
11	+				$3Mn^{3+} \rightarrow 2Mn^{4+} + M^{1+}$				0.048
12	+	+	+	+	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{3+} - 1/3(V_A + V_B)$	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{3+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.070	0.24	
13	+	+	+		$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$	$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{2+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.070		0.24
14	+				$Mn^{3+} \rightarrow M^{1+} - 1/3(V_A + V_B)$	$Mn^{3+} \rightarrow M^{1+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.035		0.24
15	+	+	+		$Mn^{4+} \rightarrow M^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$	$Mn^{4+} \rightarrow M^{2+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.035	0.24	
16	+				$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{1+} - (V_A + V_B)$	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{1+} + 3V_O^{\bullet\bullet}$	0.024	0.24	
17	+	+	+	+	$3/2O_2 \rightarrow ABO_3 + (V_A + V_B) + 6h^{\bullet}$				

П р и м і т к и. В моделях 1–5 зі зростанням вмісту титану величина δ збільшується, в моделях 6–11 не змінюється, а в моделях 12–16 зменшується, досягаючи нуля при x_C ; у моделі 17 розглядаються тільки власні дефекти по Шотки, добавка, що вводиться, явним чином в моделі не бере участь [27]; знаком “+” позначено моделі, що аналізувалися, а кольором — моделі, що реалізуються в досліджених системах; при розрахунках приймали, що в заміщених манганітах співвідношення $Mn_{HS}^{3+} : Mn_{LS}^{3+}$ зберігається; x_{min} і x_{max} відповідають концентраційним межам немагнітних домішок, що заміщують марганець, в яких існує однорідна феромагнітна фаза (ці величини визначені з умов $C_{Mn^{4+}} = 0.18$ і $C_{Mn^{4+}} = 0.50$ відповідно [26, 27]).

MPMS-5S. Феромагнітний резонанс вимірювали на зразках розміром 1×5 мм з використанням спектрометра RADIOPAN, який працював на частоті 9.2 ГГц, напрям магнітного поля при цьому співпадав з довгою стороною зразка.

Після спікання при 1300 °С в атмосфері повітря керамічні зразки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\{\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}\}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ мали структуру перовскиту з просторовою групою $R\bar{3}c$. Хімічний аналіз показав, що при $x=0$ киснева нестехіометрія $\delta_0=0.035$, а доля Mn^{4+} у загальному вмісті Mn складає 0.38. Параметри кристалічної структури керамічних зразків, одержані методом рентгенівського повнопрофільного аналізу Рітвельда, порівнювали з розрахунковими значеннями в припущенні різних моделей компенсації заряду домішок (таблиця). За даними ЯМР-спектроскопії [23] марганець у манганітах знаходиться в стані Mn^{3+} і Mn^{4+} . Mn^{2+} може з'являтися тільки якщо є велика кількість вакансій у підгратці лантану [24]. Тому в даній роботі ми припускали, що марганець знаходиться тільки в ступені окиснення 3+ і 4+, тоді як мідь може бути в різному стані (1+, 2+, 3+). При розрахунках використовували встановлений в роботі [21] взаємозв'язок вільного об'єму елементарної комірки $V_{f,s}$ з фактором толерантності t перовскиту $\text{A}_{1-a}\text{A}'_a\text{B}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{3\pm\delta}$:

$$V_{f,s} = (V_{u,s} - V_{occ}) / V_{u,s} = (1.20 \pm 0.09) - (0.95 \pm 0.09)t,$$

де V_{occ} — зайнятий об'єм елементарної комірки, який рівний сумі об'ємів йонів і вакансій, розрахованих виходячи з йонних радіусів. При цьому враховували, що в твердому розчині $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ йони Mn^{3+} співіснують у високоспіновому (HS) і низькоспіновому (LS) стані, причому $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$ [25]. Радіус катіонних вакансій у надстехіометричній області по кисню визначали за формулами [21]:

$$r_{V,A} \approx r_A \cdot \sqrt[3]{V_{f,s}}; \quad r_{V,B} \approx r_B \cdot \sqrt[3]{V_{f,s}}.$$

На рис. 1 показана експериментальна залежність об'єму елементарної комірки і міжатомних відстаней Mn–O матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту міді, а також розрахункова залежність у припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю міддю (таблиця). Як видно з рис. 1, експериментальну залежність можна описати в припущенні моделі компенсації заряду міді в підгратці марганцю у вигляді $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$.

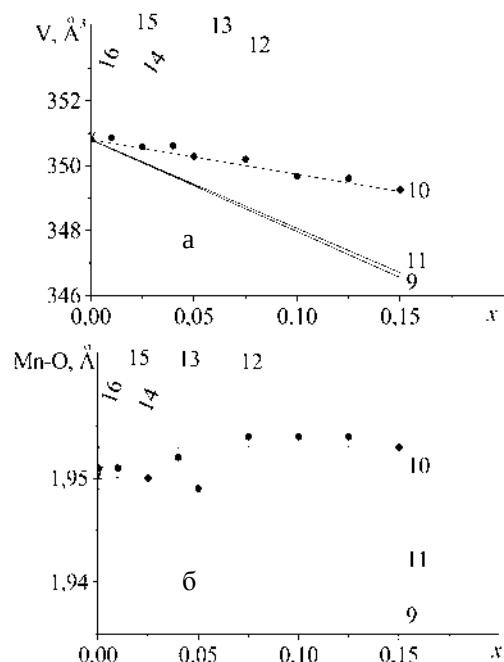


Рис. 1. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Mn–O (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту міді (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних механізмів компенсації заряду при заміщенні марганцю міддю (номера відповідають наведеним у таблиці).

На рис. 2, а показана концентраційна залежність намагніченості насичення M_s , виміряна при 10 К у магнітному полі 4 МА/м. Добре видно, що характер залежності $M_s(x)$ сильно змінюється поблизу $x = 0.07$: для малих x (≤ 0.07) намагніченість насичення дещо зменшується, а в області $x = 0.07$ зменшується набагато сильніше з ростом x , причому залежність майже лінійна. На цьому ж рисунку нанесена розрахункова залежність $M_s(x)$ для моделі компенсації заряду міді в підгратці марганцю у вигляді $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$. Бачимо, що для $x \leq 0.07$ експериментально отримані дані достатньо близькі до розрахункових, а для $x > 0.07$ експериментальна і розрахункова залежності істотно розрізняються.

Для пояснення вказаних закономірностей нами був проведений аналіз залежності частки Mn^{4+} у загальній кількості марганцю $C_{\text{Mn}^{4+}}$ від концентрації міді. При $x=0$ частку Mn^{4+} визначали за даними хімічного аналізу [20], а при $x > 0$ розраховували, виходячи з модельного рівняння $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ (рис. 2, б). Відомо [26, 27], що в стронційвмісних манганітах однорідна феромаг-

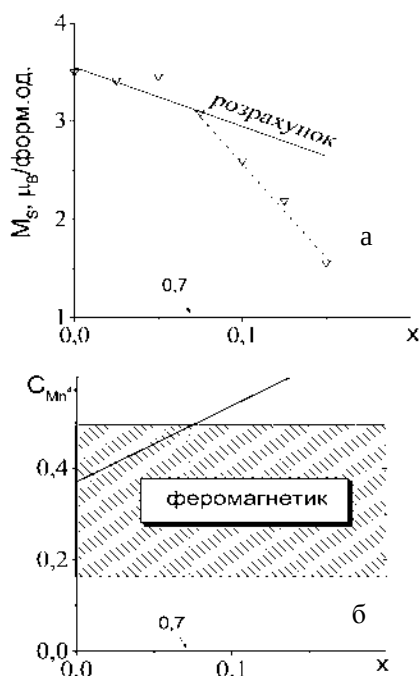


Рис. 2. *a* — Експериментальна (трикутники) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при 10 К у магнітному полі 1.2 МА/м; *б* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ і область існування феромагнітної фази.

нітна фаза існує, якщо $C_{\text{Mn}^{4+}}$ знаходиться в межах від 0.18 до 0.50 (заштрихована область на рис. 2, *б*). За межами вказаного діапазону переважає тенденція до антиферомагнітного впорядкування, що приводить до появи антиферомагнетизму або складніших видів магнітного впорядкування [26]. З рис. 2, *б* випливає, що при $x > 0.07$ магнітна фаза розпадається на дві, одна з яких має малу намагніченість і не насичується в магнітному полі 4000 кА/м. Для перевірки такої гіпотези нами були проведені дослідження спектрів феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

На рис. 3, *a* показана еволюція спектрів ФМР при зміні вмісту міді. Для зразків з $x=0$ і 0.025 резонансні спектри представляють собою одиночну лінію з параметрами, що відповідають феромагнітному стану манганітів і добре узгоджуються з даними інших робіт для зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (резонансне поле $B_r \approx 220$ мТ, ширина лінії $w \approx 105$ мТ) [28, 29]. У зразку з $x=0.050$ лінія дещо розширена, що свідчить про появу магнітної не-

однорідності. Головною особливістю магнітного резонансу зразків з $x > 0.070$ є наявність двох ліній поглинання, що відповідають двом різним магнітним фазам. Ці дані добре узгоджуються з припущенням, що до $x \sim 0.07$ може спостерігатися однорідна феромагнітна фаза, тоді як при $x > 0.07$ повинен відбуватися розпад на дві магнітні фази. Отримані дані підтверджують, що модель компенсації заряду міді в підгратці марганцю в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ описується рівнянням $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$, згідно з яким мідь знаходиться в ступені окиснення $2+$.

Характерною особливістю системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є те, що йони Fe^{3+} подібно йонам Mn^{3+} можуть бути як у високоспіновому, так і низькоспіновому стані. Експериментальна залежність для параметрів елементарної комірки була успішно описана тільки для моделі $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (9) у припущенні, що співвідношення між йонами у високоспіновому і низькоспіновому станах для заліза є таким же, як і для марганцю ($\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Fe}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$). Зі збільшенням вмісту заліза форма спектрів ФМР не змінюється у широкому концентраційному діапазоні (рис. 3, *б*), який відповідає концентраційній межі домішки для моделі 10 (див. таблицю).

На рис. 4 показані експериментальна залеж-

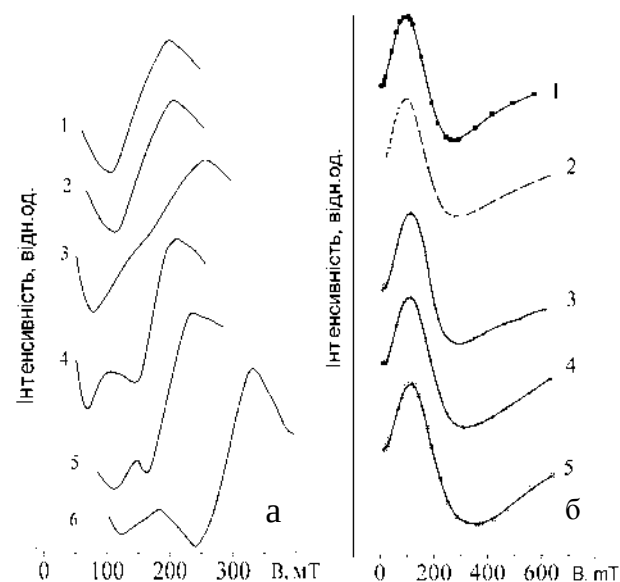


Рис. 3. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (*a*) і $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (*б*) з різним вмістом домішки: $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.050 (3), 0.075 (4), 0.100 (5), 0.150 (6) (*a*); $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), 0.10 (5) (*б*). $T = 77$ К.

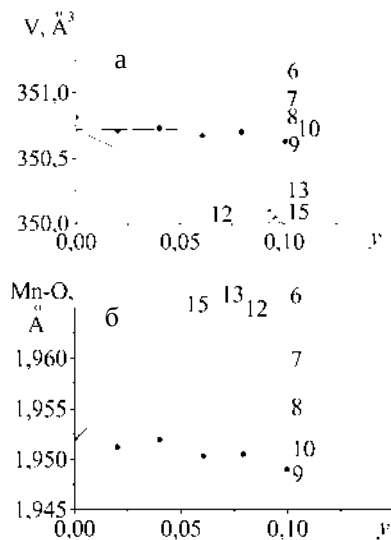


Рис. 4. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Мп–О (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ від вмісту хрому (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю хромом.

ність об'єму елементарної комірки та міжатомні відстані Мп–О системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ від вмісту хрому у і теоретичні криві, розраховані виходячи з припущення різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю хромом. З рис. 4 видно, що експериментальні криві добре співпадають з теоретичними залежностями, яким відповідають наступні моделі компенсації заряду: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (9) і $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$ (10). Щоб зробити вибір на користь тієї або іншої моделі компенсації заряду, необхідно розглянути результати магнітних досліджень. На рис. 5

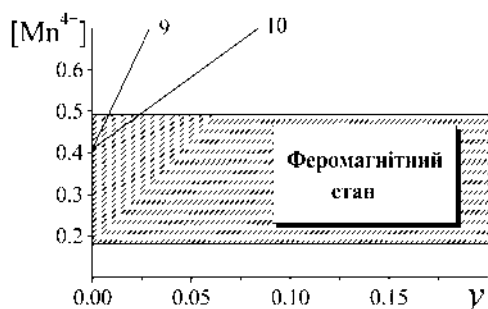


Рис. 5. Частка Mn^{4+} у зразках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, де 9, 10 — лінії, що відповідають моделі компенсації заряду, описаній рівняннями 9 і 10 у таблиці відповідно, в залежності від вмісту хрому.

представлено розрахований вміст Mn^{4+} у залежності від вмісту хрому в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ з урахуванням моделей (9) і (10). У розрахунках ми виходили з припущення, що йон хрому не бере участі в подвійному обміні. В цьому випадку для обох моделей при $y \geq 0,03$ повинна зникнути спонтанна намагніченість, оскільки остання зберігається при $\text{Mn}^{4+} \leq 0,5$. Проте подальші дослідження показали, що у всьому досліджуваному діапазоні ($0 \leq y \leq 0,10$) у твердих розчинах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ зберігається феромагнетизм. Це підтверджується і практично незмінною формою спектру ФМР (рис. 6). Оскільки хром у манганітах бере участь у подвійному обміні, то, згідно з даними роботи [30], він може мати тільки ступінь окиснення +3, тобто реалізується

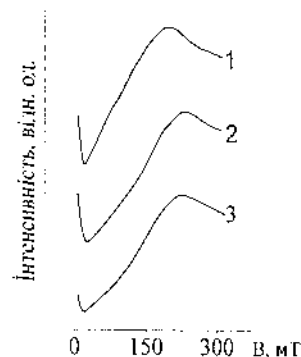


Рис. 6. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ з різним вмістом хрому: у = 0.00 (1); 0.04 (2); 0.08 (3). $T = 77$ К.

модель (9). Найбільш вірогідною причиною участі йонів хрому в магнітній взаємодії в ланцюгах Мп–О–Сг може бути ідентичність електронних конфігурацій ($t_{2g}^3 e_g^0$) йонів Mn^{4+} і Cr^{3+} . Отже, згідно з нашими даними, саме реалізацією моделі (9) можна пояснити весь комплекс структурних і магнітно-резонансних властивостей системи LSMCr.

На рис. 7 показані спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, які досліджені при 77 К. Хід отриманих спектрів характерний для феромагнітної фази заміснених манганітів (резонансне поле $B_r \approx 220$ мТ, ширина лінії $w \approx 0,5$ мТ) [29]. Видно, що зі збільшенням x до 0.15 низькотемпературний магнітний стан практично не змінюється. Ми проводили порівняння експериментальних даних, що були отримані методом повнопрофільного аналізу, з розрахованими для різних моделей компенсації заряду титану, який

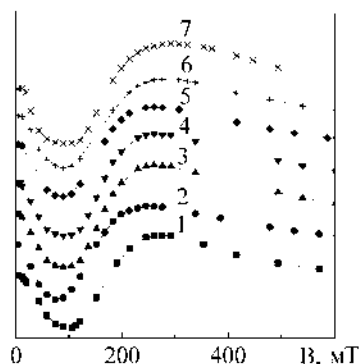


Рис. 7. Спектри феромагнітного резонансу при 77 К зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1); 0.02 (2); 0.04 (3); 0.06 (4); 0.08 (5); 0.10 (6); 0.15 (7).

заміщував марганець.

На рис. 8 показана експериментальна залежність об'єму елементарної комірки матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту титану, а також розрахункова залежність у припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю титаном (таблиця). Як видно з рис. 8, експериментальні залежності не можна описати в припущенні моделі компенсації заряду титану в підґратці марганцю, у тому числі моделі $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, передбачуваних в роботах [17, 19]. В той же час при $x=0.17$ залежність $V(x)$ іде паралельно прямій, розрахованій згідно з моделлю (8): $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (рис. 8, врізка). Крім того, розрахунки показують, що при $x=0.17$ залежність $V(x)$ добре описується вказаною моделлю в припущенні $\delta=0$.

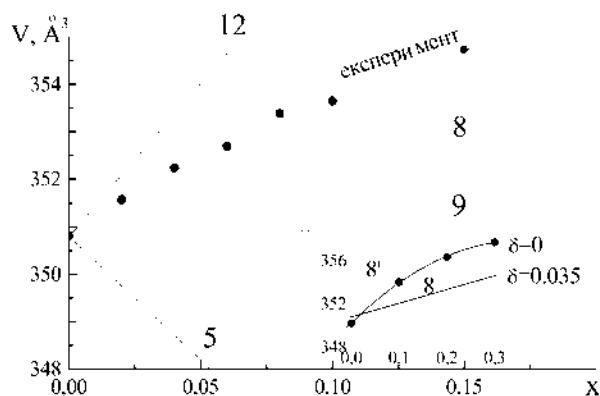


Рис. 8. Залежність об'єму елементарної комірки зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ від вмісту титану x , визначена експериментально (точки), і криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні йонів марганцю йонами титану (номери відповідають таблиці). На врізці представлені дані роботи [19].

Тому можна зробити висновок, що при $x=0.17$ реалізується модель $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, в інтервалі заміщень марганцю титаном $0 \leq x \leq 0.17$ додатково відбувається зменшення величини кисневої нестехіометрії δ . Зменшення δ можливо в результаті протікання процесу (12) (див. таблицю). Проте процес (12) передбачає зміну моделі компенсації заряду і, відповідно, зміну характеру залежності $V(x)$ при $x=0.07$, що не підтверджується експериментально. Тому автори вважають, що при заміщенні марганцю титаном в інтервалі $0 \leq x \leq 0.17$ в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ відбувається зміна кількості власних дефектів, аналогічна зміні, що спостерігається в системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при заміщенні лантану стронцієм [31] (рис. 9). Цей процес описується моделлю (17), в якій беруть участь дефекти по Шоттки [32].

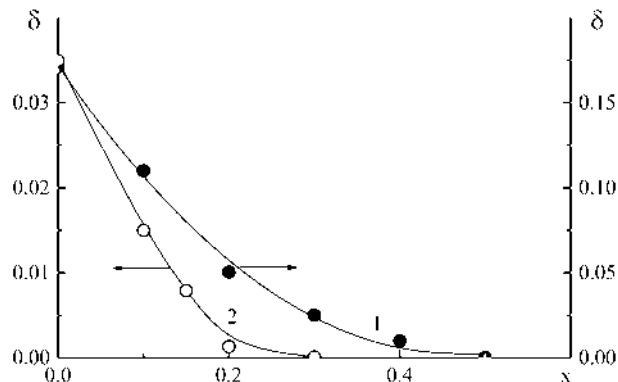


Рис. 9. Залежність коефіцієнта нестехіометрії по кисню від ступеня заміщення лантану стронцієм у системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ за даними гравіметричних досліджень [31] (1) та від ступеня заміщення марганцю титаном у системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ за даними структурних досліджень даної роботи (2).

Розглянемо, як при реалізації такої моделі компенсації заряду будуть змінюватися магнітні властивості. На рис. 10, а показана концентраційна залежність намагніченості насичення M_s при 10 К у магнітному полі 1.2 МА/м. Характер залежності $M_s(x)$ змінюється поблизу $x=0.17$: при менших x намагніченість насичення зменшується слабо, що узгоджується зі слабою зміною спектрів ФМР, а при великих зменшується набагато сильніше зі зростанням x , причому залежність майже лінійна. На цьому ж рисунку нанесена розрахована залежність $M_s(x)$ для даної моделі компенсації заряду титану в підґратці марганцю. Зміни залежності намагніченості насичення

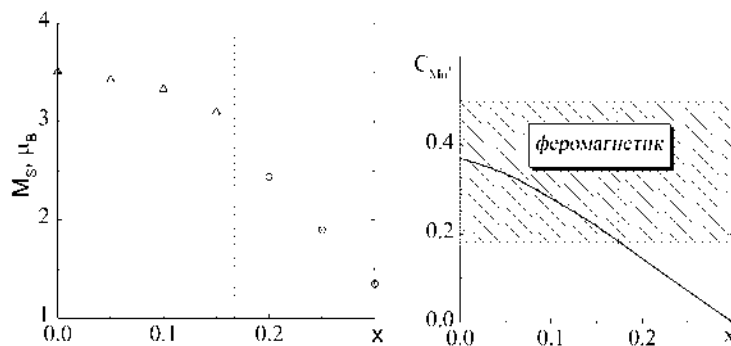


Рис. 10. *a* — Експериментальна (трикутники – дана робота, круги – [26]) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення в магнітному полі 1.2 МА/м; *b* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ і область існування феромагнітної фази.

ня, що спостерігалися, пояснюються тим, що при малих x протікають два конкуруючі процеси: збільшення M_s через зменшення величини δ (тобто збільшення вмісту магнітних йонів марганцю в елементарній комірці) і зменшення M_s через заміщення магнітного Mn^{4+} немагнітним Ti^{4+} . При великих x переважає останній процес і намагніченість насичення швидко зменшується.

Нами був проведений аналіз залежності частки Mn^{4+} у загальній кількості марганцю $C_{Mn^{4+}}$ від концентрації титану. Як видно з рис. 10, у випадки реалізації модельних рівнянь (8) і (17) феромагнітна фаза повинна залишатися стабільною до $x \sim 0.17$, що узгоджується з даними феромагнітного резонансу. При цьому зі збільшенням концентрації титану слід чекати тільки відносно слабкої зміни точки Кюрі за рахунок зменшення кількості магнітоактивних йонів у найближчому оточенні йонів марганцю, що узгоджується з експериментальними даними. Слід також зазначити, що у випадку реалізації запропонованої моделі компенсації заряду титану стає зрозумілим поведінка структурних і магнітних параметрів, описана в роботі [19]. У цій роботі було показано, що манганіти $(La,Sr)Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ є феромагнітними, а намагніченість насичення залишається досить високою ($\sim 2 \mu_B$ на атом марганцю), аж до $x=0.3$.

На основі аналізу залежності об'єму елементарної комірки, міжйонних відстаней $Mn-O$, кривих намагніченості насичення і спектрів феромагнітного резонансу систем $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_{3\pm\delta}$ (де M — Cu, Fe, Cr, Ti) від x було встановлено, що марганець заміщується міддю згідно з

моделлю $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Cu^{2+}$, де мідь знаходиться у валентному стані $2+$. Компенсація заряду при заміщенні марганцю залізом у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$ може бути описана моделлю $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$. В той же час заміщення марганцю хромом у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_{3\pm\delta}$ можна описати моделлю $Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, проте також можлива модель $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Cr^{2+}$, якщо припустити, що хром приймає участь у подвійному обміні. Заміщення марганцю титаном у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ описується моделлю $Mn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ з одночасним зменшенням кисневої нестехіометрії δ при збільшенні x .

РЕЗЮМЕ. Построены экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов на основе манганита лантана, в котором марганец замещали d -металлами (Cu, Fe, Cr, Ti), от содержания примеси и теоретические кривые, вычисленные для разных моделей компенсации заряда, которые можно допустить при замещении марганца. На основе полученных данных, а также кривых намагнитченности насыщения и спектров ферромагнитного резонанса сделаны выводы о наиболее достоверных моделях компенсации заряда примеси.

SUMMARY. Experimental dependences of unit cell volume of solid solutions based on lanthanum manganite, in which d -metals (Cu, Fe, Cr, Ti) substituted for manganese, on dopants content have been graphed, and compared with calculated curves for different models of charge compensation of manganese-substituted dopants. Such comparison, as well as saturation magnetization curves and ferromagnetic resonance spectra allows the most reliable models of charge compensation of introduced dopants to be determined.

1. Helmolt R., Wecker J., Samwer K. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**76**, № 10. -P. 6925—6928.
2. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**. -R127—R150.
3. Pierre J., Nossov A., Vassiliev V., Ustinov V. // Phys. Lett. A. -1998. -**250**. -P. 435—438.
4. Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder E.J., Tritt M.T. // Phys. Rev. B. -1997. -**56**, № 9. -P. 5412—5423.
5. Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**. -P. 2998.
6. Turilli G., Licci F. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 18. -P. 13052—13057.
7. Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B. // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.

8. Tikhonova I.R. Thes. for the degree of kand. chem. sciences. -Yekaterinburg, 1999.
9. Ogale S.B., Sheekala R., Bathe Ravi et al. // Phys. Rev. B. -1998. -**57**. -P. 7841.
10. Pissas M., Kallias G., Devlin E. et al. // J. Appl. Phys. -1997. -**81**. -P. 5770.
11. Jian-Wang Cai, Cong Wang, Bao-Shen et al. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 12. -P. 1727.
12. Righi L., Gorria P., Insausti M. et al. // J. Appl. Phys. -1997. -**81**. -P. 5767.
13. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -1999. -**59**, № 1. -P. 533.
14. Kallel N., Dhahri J., Zemni S. et al. // Phys. Stat. Sol. -2001. -**184**. -P. 319—325.
15. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H. et al. // Eur. Phys. J. -2002. -**B28**. -P. 75.
16. Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z. // Mat. Sci. Eng. -2002. -**B90**. -P. 146.
17. Sahana M., Dorr K., Doerr M. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2002. -**213**, № 3. -P. 253.
18. Hideki Taguchi, Masanori Sonoda, Mahiko Nagao, Hiroyasu Kido // J. Sol. St. Chem. -1996. -**126**, № 2. -P. 235.
19. Kallel N., Dezanneau G., Dhahn J. et al. // J. Mag. Mater. -2003. -**261**. -P. 56.
20. Боровских Л.В., Мазо Г.А., Иванов В.М. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -1999. -**40**, № 6. -С. 373.
21. Ullmann H., Trofimenko N. // J. Alloys and Compounds. -2001. -**316**. -P. 153.
22. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -**A32**. -P. 751.
23. Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2001. -**233**. -P. 147—154.
24. Dagotto E., Motta T., Moreo A. // Phys. Rep. -2001. -**344**. -P. 1—153.
25. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -1995. -**56**, № 7. -P. 943.
26. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al. // Phys. Rev. B. -1995. -**51**, № 20. -P. 14103—14109.
27. Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y., Nakamura A. // Ibid. -1998. -**57**, № 10. -P. 5594—5597.
28. Budak S., Ozdemir M., Aktas B. // Physica B. -2003. -**339**. -P. 45—50.
29. Rivadulla F., Hueso L.E., Jardon C. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -1999. -**196–197**. -P. 470—472.
30. Gross R., Aleff L., Bucher B. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1–3. -P. 150—159.
31. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ionics. -2000. -**129**. -P. 163.
32. Nowotny J., Rekas M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 67.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут магнетизму НАН України, Київ

Надійшла 06.10.2008

УДК 621.355

В.Ю. Баклан, І.П. Колесникова, М.В. Умінський, Ф.В. Макордей, А.В. Колесников

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Досліджено новий вуглецевий матеріал — нанотрубки в якості каталізатора електровідновлення кисню. Виготовлено двошарові газодифузійні електроди з активною масою та гідрозапираючими шарами на основі нанотрубок із додаванням тefлонової суспензії Ф-4Д. Активність таких електродів менша за вугільні, але значно вища, ніж у графітових.

Як відомо, найбільш активними каталізаторами реакції електровідновлення кисню є платина та срібло. Однак використання цих матеріалів обмежене у зв'язку з високою їх вартістю та дефіцитністю. На зміну їм розроблені та досліджені декілька типів каталізаторів електровідновлення кисню для повітряних (кисневих) електродів, які не містять дорогі металів, а саме: активоване вугілля у чистому вигляді та промотоване оксидами перехідних металів, промотована ацетиленова сажа, складні оксиди перехідних металів типу шпі-нелей та перовскитів [1—3].

Газодифузійні електроди на їх основі, які є катодами хімічних джерел струму, готували наступними методами. Для роботи з перепадом тиску між електролітом та газовою фазою застосовували металокерамічні пористі гідрозатворюючі шари, а для роботи повітряних (кисневих) електродів використовували затворюючий шар на основі ацетиленової сажі, гідрофобізованої фторопластом Ф-4Д.

Таким чином, границя трьох фаз (зона реакції) створюється перепадом тиску між електролітом та газовою стороною електрода або градієнтом змочування шарів.

Електрохімічна активність повітряних електродів, яка вимірювалась у напівелементах зовнішньою поляризацією у вигляді вольт-амперних характеристик, наведена на рис. 1.

Електроди різняться величиною початкового потенціалу, який змінюється від 0.2 В (для сажі + MnO_2) до 0.05 В (для вугілля). Але при одній величині поляризації ($\phi_0 - \phi_x$), наприклад 2 В, щільності струму практично співпадають.

Нанотехнології, що розвиваються останнім часом, дозволили одержати новий вуглецевий матеріал — нанотрубки, які за своїми властивостями

відрізняються від відомих вуглецевих матеріалів. Питомою поверхня складає $4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, а електропровідність близька до електропровідності графіту. Нанотрубки одержують термічним розпиленням графітового електрода в плазмі дугового розряду, палаючого в атмосфері He. Продукти розпилення містять поряд з частками графіту також деяку кількість фулеренів, що осаджуються на холодних стінках розрядної камери, а також на поверхні катода, більш холодного в порівнянні з анодом. При розгляді цього осаду знайшли протяжні циліндричні трубки довжиною понад мікрон і діаметром у кілька нанометрів, поверхня яких утворена графітовими шарами [4, 5]. Дослідження вуглецевих нанотрубок становлять значний інтерес, обумовлений його незвичайною структурою та широким діапазоном змін фізико-хімічних властивостей.

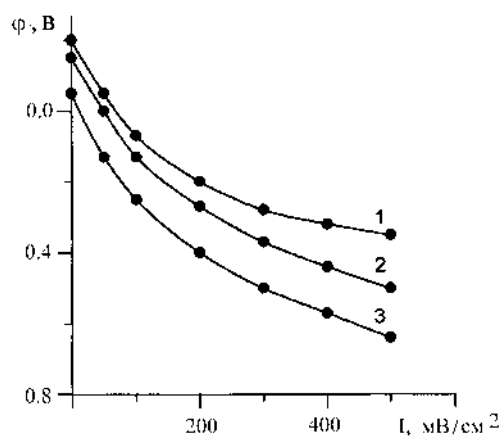


Рис. 1. Поляризаційні криві повітряних електродів, зняті у 30 %-му розчині КОН при кімнатній температурі: 1 — електрод з активною масою на основі ацетиленової сажі, активований 10 % MnO_2 ; 2 — на основі шпінелі NiCo_2O_4 ; 3 — на основі вугілля.

Електрохімічна активність газодифузійних електродів

Активна маса	Затворний шар, 30 % Ф-4Д	Щільність струму, mA/cm^2 при 0.2 В	Час до промокання під навантаженням, діб
Вугілля	Сажа	80–90	>60
Ni–Со шпінель	”	90–100	20
Графіт	”	5–10	30
Вугілля	Нанотрубки	75–80	40
Ni–Со шпінель	”	75–80	10
Нанотрубки, 50 % Ф-4Д	”	60	90
Нанотрубки, 30 % Ф-4Д	”	30	15

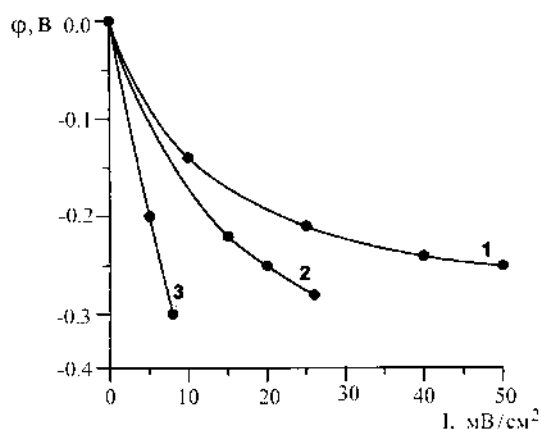


Рис. 2. Поляризаційні криві повітряних електродів: 1 — з активною масою на основі нанотрубок та 15 % тефлону; 2 — на основі нанотрубок та 50 % тефлону; 3 — на основі графіту та 15 % тефлону.

Новий матеріал використовувався для виготовлення гідрозапираючого шару в двошарових газодифузійних електродах і активного шару таких само електродів. Електроди досліджувалися як катоди в реакції електровідновлення кисню.

Гідрофобізація матеріалу, що необхідна для створення границі трьох фаз, проводилася введенням тефлонової суспензії Ф-4Д в кількостях 15—50 % мас. до активного шару і 50—75 % мас. до гідрозапираючого шару. Для порівняння були виготовлені і досліджені електроди із сажевим гідрофобізованим гідрозапірним шаром і активною масою на основі активованого вугілля, нікель-кобальтової шпінелі та графіту.

Електроди діаметром 60 мм виготовляли одночасним пресуванням двох шарів (активного і затворного) на нікелеву сітку, розташовану між ними. Активну масу наносили у кількості 40 mg/cm^2 . Спікання електродів проводилося при 300 $^{\circ}\text{C}$ на повітрі.

Електрохімічну активність визначали зняттям вольт-амперних характеристик за окисно-рідким електродом порівняння в напівелементах при кімнатній температурі в 30 %-му КОН. Дані приведені в таблиці і на рис. 2.

Початкові потенціали електродів з використанням нанотрубок та графіту менше 0.05 В і не залежать від змочування.

Таким чином, електроди на основі нанотрубок не відрізняються високою активністю в порівнянні з активованим вугіллям і Ni–Со шпінеллю. Однак у порівнянні з графітом активність зростає на порядок. Недоліком досліджуваного матеріалу є його часткова гідрофільність, зв'язана з капілярними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследован новый углеродный материал — нанотрубки в качестве катализатора электровосстановления кислорода. Изготовлены двухслойные газодиффузионные электроды с активной массой и гидрозапорными слоями на основе нанотрубок с добавлением тефлоновой суспензии Ф-4Д. Активность таких электродов меньше, чем угольных, но значительно выше графитовых.

SUMMARY. A new carbon material — nanotubes as the catalyst of oxygen electroreduction have investigated. Belayed gasdiffusion electrodes with active mass and hydrolocking layers on the basis of nanotubes with addition of teflon F-4D suspension are made. Activity of such electrodes is less, than coal, but much higher then graphite.

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
2. Филков А.С. Углеродные материалы. -М.: Энергия, 1979.
3. Уминский М.В., Макоордей Ф.В., Хитрич В.Ф. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 10. -С. 94—97.
4. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. -1997. -167, № 9. -С. 945—972.
5. Елецкий А.В. // Там же. -2002. -172, № 4. -С. 401—438.

В.Г. Нефедов, В.П. Куприн

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ *

Исследовано влияние природы, состава электролита и поверхностно-активных веществ на размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся при электролизе воды. В качестве электролитов использовались растворы NaOH, Na₂SO₄ и H₂SO₄ в диапазоне концентраций от 0.01 до 2 г-экв/л с добавками анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

В условиях, близких к равновесным, отрывные размеры газовых или паровых пузырей описываются формулой:

$$d = \sin\Theta' \sqrt{\frac{\sigma_{GL}}{g(\rho_L - \rho_G)}}, \quad (1)$$

где d — отрывной диаметр пузыря; σ_{GL} — поверхностное натяжение границы газ—жидкость; g — ускорение силы тяжести; ρ_L — плотность жидкости; ρ_G — плотность газа; Θ' — краевой угол смачивания.

Поскольку плотности растворов в диапазоне концентраций до 2 М отличаются незначительно и во много раз больше плотности газа, а ускорение силы тяжести есть величина постоянная, наиболее значимыми переменными в формуле (1), влияющими на размеры пузырей, являются величина краевого угла смачивания и поверхностное натяжение растворов.

Влияние отклонения потенциала электрода от точки потенциала нулевого заряда на величину краевого угла смачивания и отрывные размеры пузырей рассмотрено в нашей статье [1]. Целью данной работы является анализ применимости формулы (1) для определения размеров пузырей в диапазоне плотностей тока 10^2 — 10^4 А/м² в растворах разного состава и концентрации, а также величины поверхностного натяжения.

Для экспериментов использовались растворы NaOH, Na₂SO₄ и H₂SO₄ концентрацией 2, 1, 0.1 и 0.01 н. Кислород и водород выделялись на торцевом платиновом электроде диаметром 0.5 мм. Методика подготовки электрода приведена в работе [1]. Средние отрывные размеры пузырей оценивали, проводя микрофотосъемку при 50-крат-

ном увеличении и анализируя их распределение по размерам [2].

Поверхностное натяжение растворов неорганических веществ в большинстве случаев равно 73—85 мН/м и незначительно меняется с ростом концентрации. Поэтому при определении влияния поверхностного натяжения к упомянутым электролитам дополнительно вводили поверхностно-активные вещества (ПАВ) разной природы: катионоактивные — цетилпиридиний хлорид (C₆H₅N⁺—C₁₆H₃₃)⁺Cl[−], анионоактивные — додецилсульфат натрия C₁₂H₂₅OSO₃[−]Na⁺ и неионогенные — оксиэтилированный на 12 молей додециловый спирт C₁₂H₂₅—O—(CH₂—O—CH₂)₁₂H. Все растворы предварительно очищали методом пузырьково-пленочной экстракции (ППЭ) [3] и готовились из фиксированных, содержащих 0.1 г ПАВ.

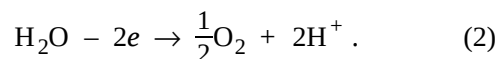
Для измерения поверхностного натяжения использовали метод капиллярного втягивания Вильгельми. Двумерное давление измеряли с помощью предварительно обожженной шероховатой пластины, подвешенной к электронным весам Sartorius-325. Применяемый для определения поверхностного натяжения метод Вильгельми относится к статическим. При образовании и росте пузырей происходит перемещение и резкое увеличение поверхности раздела газ—жидкость, а сам процесс протекает довольно быстро и для регистрации следовало бы применить динамические методы. Однако приведенные в работе [4] данные по оценке поверхностного натяжения воды с добавкой додецилсульфата натрия методом Вильгельми и методом счета капель отличаются всего на 5—7 мН/м (10 %). В то же время использование электронных весов дает возможность регистрировать поверхностное натяжение с частотой в 1 с, что прибли-

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф-25/194 2008.

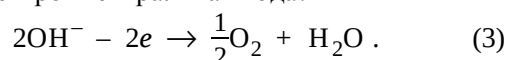
жает этот метод к динамическим.

В результате статистической обработки полученных фотоснимков было показано, что кривые распределения пузырей по размерам при выделении кислорода в кислоте и водорода в щелочи, а также обоих газов в сульфате натрия примерно соответствуют кривым распределения Гаусса во всем диапазоне плотностей тока. При выделении кислорода в щелочи и водорода в кислоте на кривых распределения при плотностях тока выше 4000 А/м² появляются дополнительные пики, образованные более крупными и более мелкими пузырями. Можно утверждать, что более крупные возникают в результате касания и ассоциации исходных пузырей [5], а мелкие могут смываться с электрода потоками раствора, возникающими при ассоциации. Отсутствие ассоциации водородных пузырей в щелочи, кислородных в кислоте и всех пузырей

в сульфате натрия можно объяснить их электрическим зарядением Н⁺ или ОН⁻-ионами, выделяющимися при электролизе воды, например:



Возникающие электростатические силы отталкивания препятствуют касанию и ассоциации пузырей. Напротив, при выделении водорода в кислой среде и выделении кислорода в растворе гидроксида натрия, кроме газов, образуется электро-нейтральная вода:



Электрического зарядения пузырей не происходит и создаются условия для их касания и ассоциации при достаточно плотном расположении на поверхности электрода.

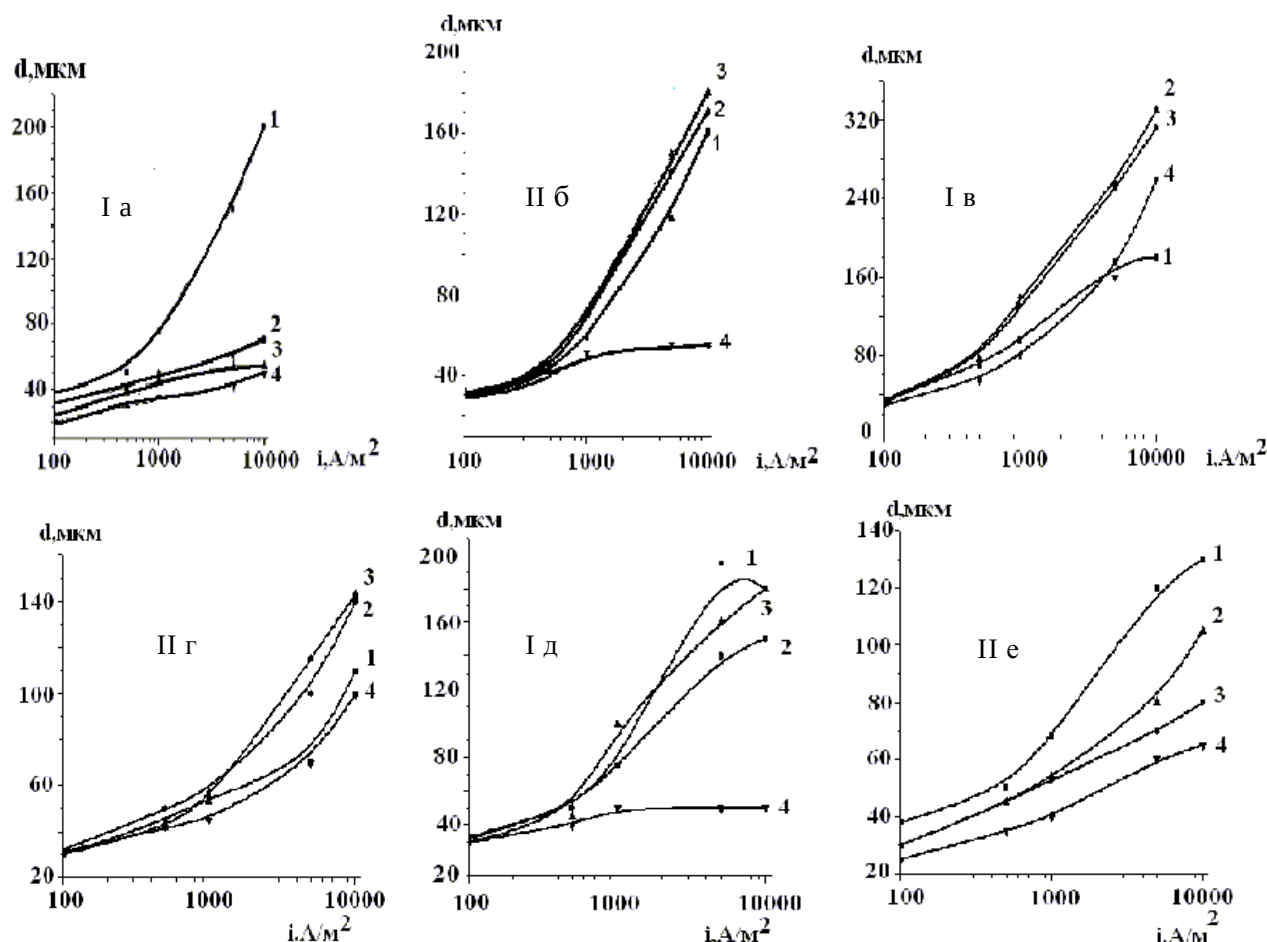


Рис. 1. Зависимость средних размеров кислородных (I) и водородных (II) пузырей, выделяющихся в растворах серной кислоты (а,б), сульфата натрия (в,г) и гидроксида натрия (д,е) от плотности тока. Концентрация электролита, г-экв/л: 1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,1; 4 — 0,01.

Зависимости средних размеров пузырей, выделяющихся в растворах серной кислоты, сернокислого натрия и гидроксида натрия разных концентраций от плотности тока показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что во всех растворах при выделении кислорода и водорода средние размеры пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и уменьшаются с понижением концентрации, что не предусматривается формулой (1). Можно отметить также, что в растворах гидроксида натрия и сульфата натрия размеры кислородных пузырей значительно больше, чем водородных, при прочих равных условиях. В растворах серной кислоты диаметры кислородных пузырей в основном меньше, чем водородных.

Увеличение отрывных размеров пузырей с ростом плотности тока мы объясняем увеличением периметра прикрепления пузыря к электроду на стадии образования плоского зародыша газового пузырька, также зависящего от величины заряда возникающей поверхности раздела фаз [6, 7].

Относительно небольшие отрывные размеры пузырей, образующихся в разбавленных растворах с малой электропроводностью, можно объяснить высокой напряженностью электрического поля:

$$E = \frac{i}{\kappa}, \quad (4)$$

где i — плотность тока; κ — удельная электропроводность раствора, и значительной по величине отрывной силой электрической природы, действующей на пузыри [8, 9]:

$$F = qE, \quad (5)$$

где q — электрический заряд газовых пузырей в момент выделения на электродах.

Влияние природы газа, как и в случае ассоциации, проявляется через электрическое заряджение пузырей H^+ и OH^- ионами, образующимися при выделении кислорода и водорода.

Приведенные на рис. 1 размеры кислородных и водородных пузырей при одинаковых плотностях тока были соотнесены с природой и концентрацией электролита. В связи с большим диапазоном концентраций (примерно два порядка) зависимость размеров пузырей была перестроена от логарифма концентрации. При этом были выявлены некоторые общие закономерности, которые из-за ограничения объема статьи мы представляем в виде схемы, приведенной на рис. 2. Из рисунка видно, что при маленькой концентрации размеры пузырей невелики и наблюдается тенденция

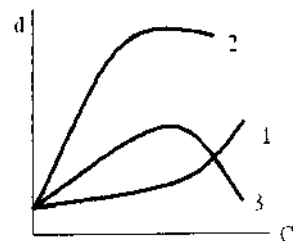


Рис. 2. Форма зависимости размеров пузырей от концентрации раствора при постоянной плотности тока: 1 — водород в кислоте, кислород в щелочи; 2 — кислород в кислоте, щелочи; 3 — кислород и водород в сульфате натрия.

к резкому увеличению их размеров с ростом плотности тока (кривые 1–3); при выделении водорода в кислоте и кислорода в щелочи зависимости размеров пузырей от концентрации электролита подобны и описываются кривой 2; при выделении кислорода в кислоте и водорода в щелочи зависимости диаметров пузырей от концентрации также подобны (кривая 1), при этом размеры меньше, чем при выделении водорода в кислоте и кислорода в щелочи; при электролизе сульфата натрия форма зависимости и кислородных, и водородных пузырей от концентрации электролита одинакова — кривые имеют максимум при концентрациях 0.1–0.5 г-экв/л (кривая 3).

Для оценки влияния поверхностного натяжения на отрывные размеры пузырей к исходным растворам были добавлены поверхностно-активные вещества.

ПАВ могут адсорбироваться на поверхностях раздела фаз газ—жидкость и электрод—жидкость, изменяя как поверхностное натяжение границы газ—жидкость, так и величину краевого угла смачивания. Для оценки условий сорбции—десорбции ПАВ на поверхности электрода границу раздела металл—раствор представим электрической моделью в виде двух параллельно соединенных конденсаторов. Между обкладками одного из них находятся молекулы воды, у другого — органические молекулы. Для этого случая Фрумкин [10] получил следующее выражение зависимости энергии двойного конденсатора W_E от потенциала раствора:

$$W_E = 0.5(C_0 - C')\phi^2 + C'\phi_N\phi, \quad (6)$$

где C_0 и C' — дифференциальные емкости двойного слоя при степенях заполнения поверхности электрода органическим веществом; $\Theta=0$ ($C_0=20\text{—}40\text{ мкФ/см}^2$) и $\Theta=1$ ($C_0=5\text{ мкФ/см}^2$) соот-

ветственно; ϕ — потенциал электрода относительно потенциала нулевого заряда; ϕ_N — сдвиг ПНЗ при переходе от $\Theta=0$ к $\Theta=1$.

Если W_{Σ} превысит работу адгезии органической молекулы к поверхности электрода W_A , произойдет десорбция ПАВ. Работа адгезии определяется наименьшей поляризуемостью контактирующих веществ. Поэтому для слабополярных молекул, адгезия которых обусловлена только ван-дер-ваальсовыми силами, $W_A \sim 100$ мН/м [11].

Анализ уравнения с учетом дифференциальной емкости на идеально поляризуемом электроде при $\Theta=0$ и $\Theta=1$ и сдвига потенциала при адсорбции ПАВ позволяет говорить о том, что при поляризации электрода относительно ПНЗ на 0.9—1.0 В в катодную сторону и 0.4—0.6 В в анод-

ную происходит выталкивание органических молекул из двойного электрического слоя, независимо от знака заряда их гидрофильной части. При электролизе воды практически для всех случаев, кроме выделения водорода на платиновом электроде в кислоте, величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ превышают указанные пределы при плотностях тока выше 100 А/м^2 . То есть при реальных плотностях тока электролиза воды должна происходить десорбция ПАВ с электрода, и на величину пузырей может оказывать влияние только уменьшение поверхностного натяжения на границе газ—жидкость.

Исследование поверхностного натяжения от концентрации ПАВ показало, что при концентрациях ПАВ 0.0005—0.005 моль/л поверхностное

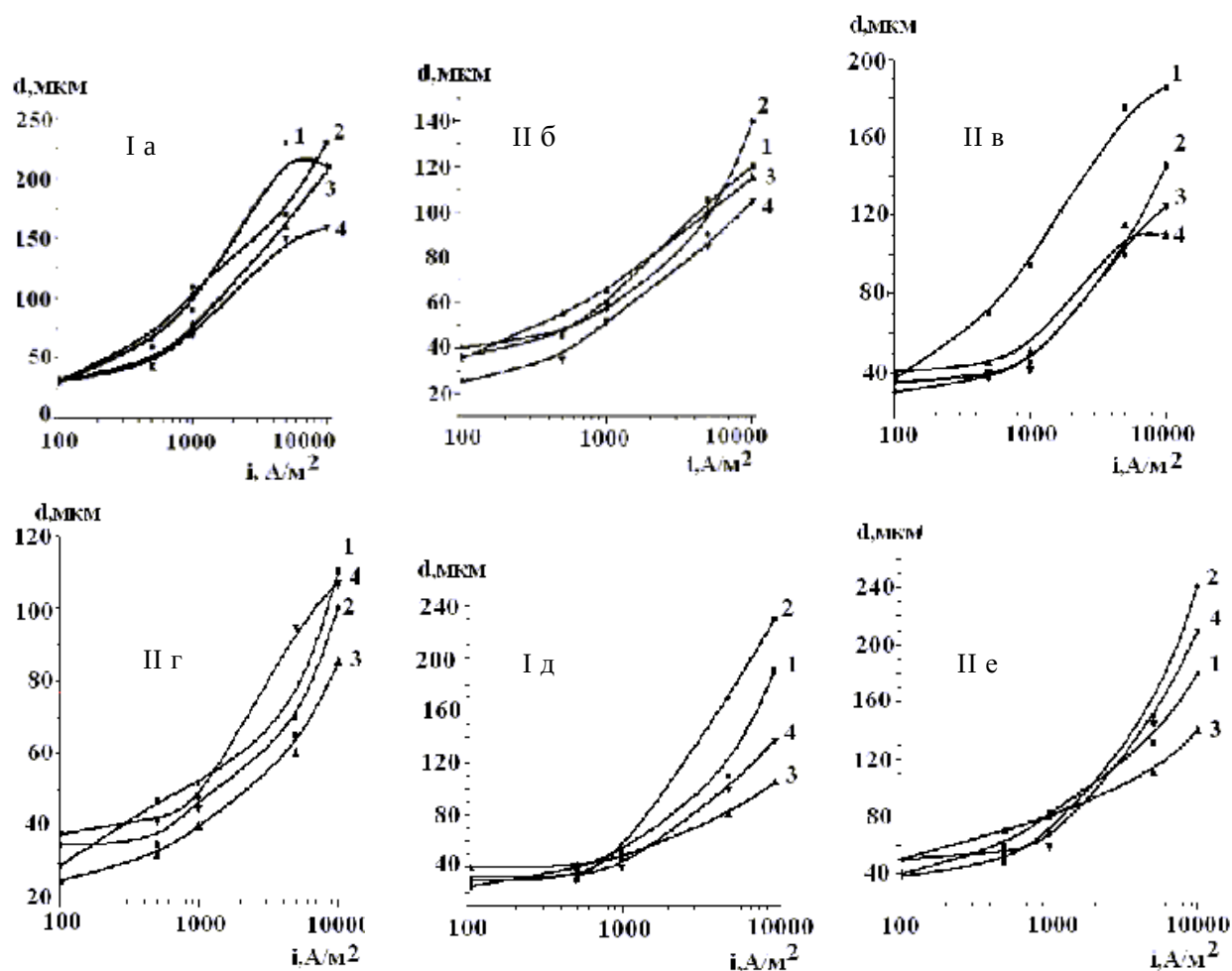


Рис. 3. Зависимость отрывных размеров кислородных (I) и водородных (II) пузырьков от плотности тока. Электролит: *a, б* — 2 н. гидроксид натрия; *в, г* — 2 н. сульфат натрия; *д, е* — 2 н. серная кислота. 1 — чистый; 2 — с цетилпиридиний хлоридом; 3 — с додецилсульфатом натрия; 4 — с додециловым спиртом.

Поверхностное натяжение растворов (в мН/м) при добавлении ПАВ разной природы концентрацией 0.05 моль/л

Раствор ПАВ	Гидроксид натрия	Сульфат натрия	Серная кислота
Цетилпиридиний хлорид	28	38	60
Додецилсульфат натрия	35	30	30
Оксиэтилированный додециловый спирт	32	40	38

натяжение раствора снижается до 72—50 мН/м и затем выходит на стационарное значение в течение десятков минут. Значение поверхностного натяжения растворов при добавлении ПАВ разной природы концентрацией 0.05 моль/л показано в таблице.

Построенные изотермы адсорбции ПАВ показали, что критическая концентрация мицеллообразования в растворах серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия близка к 0.05 моль/л. Именно эта концентрация была выбрана для исследования влияния ПАВ на размеры пузырей при газовой выделении.

Зависимости размеров кислородных и водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия с добавками ПАВ, от плотности тока показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что все ПАВ, независимо от класса, приводят к уменьшению размеров как кислородных, так и водородных пузырей, выделяющихся в нейтральных и щелочных средах. Из формулы (1) следует, что отрывные диаметры пузырей при введении ПАВ и уменьшении поверхностного натяжения должны уменьшиться в $\sqrt{\sigma/\sigma_{\text{ПАВ}}}$ раз. Если принять, что поверхностное натяжение растворов в среднем составляет 76 мН/м, а при введении ПАВ — 30–40 мН/м, то только за счет сорбции ПАВ на поверхности электролита диаметры пузырей должны уменьшиться примерно в 1.4 раза.

В действительности степень уменьшения диаметров пузырей зависит от плотности тока. При 1000 и 5000 А/м² размеры пузырей, выделяющихся в растворах с ПАВ, уменьшаются в 1.2—1.7 раза, что достаточно близко к теоретическому расчету. При 100 А/м² размеры пузырей в чистых растворах и растворах с ПАВ разной природы близки между собой. Это можно объяснить особенностями методики измерения размеров пузы-

рей. Минимальным фиксируемым размером является 20 мкм — 1-й класс на шаблоне. Все пузыри меньшего размера автоматически считаются двадцатимикронными. Поэтому, даже если размеры пузырей уменьшаются за счет введения ПАВ, на их измеренные размеры это фактически не влияет.

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать следующие выводы о влиянии факторов на отрывные размеры пузырей и применимость формулы (1) для расчета их размеров при электролитическом газовой выделении: снижение поверхностного натяжения растворов за счет введения ПАВ приводит к соответствующему уменьшению отрывных размеров как водородных, так и кислородных пузырей; размеры выделяющихся пузырей, при прочих равных условиях, практически не зависят от природы ПАВ; изменения краевого угла смачивания за счет сорбции ПАВ на поверхности электрода в диапазоне плотностей тока от 10² до 10⁵ А/м² практически не происходит — ПАВ десорбируется с электрода.

Для всех растворов, и содержащих, и не содержащих ПАВ, на ассоциацию и размеры образующихся пузырей большое влияние оказывает их электрическое зарядение Н⁺ или ОН⁻-ионами, выделяющимися при разложении воды, и взаимодействие с электрическим полем электрода, что не предусмотрено формулой (1).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив природи та складу електроліта і поверхнево-активних речовин на розміри кисневих і водневих бульб, що виділяються при електролізі води. В якості електролітів використовувались розчини NaOH, Na₂SO₄ і H₂SO₄ в діапазоні концентрацій від 0.01 до 2 г-екв/л з добавками аніонних, катіонних та нейногенних поверхнево-активних речовин.

SUMMARY. Influence of nature and electrolyte and surfactant composition on the size of oxygen and hydrogen bubbles was investigated. NaOH, Na₂SO₄ and H₂SO₄ solutions within the concentration range from 0.01 up to 2 N with anionic, cationic and non-ionic surfactants have been used.

1. Нефедов В.Г. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9–10. -С. 50—55.
2. Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Паламарчук О.В., Ксенжеск О.С. // Электрохимия. -1987. -23, вып. 7. -С. 923—927.
3. Пат. № 93030197, Украина, 1994.

4. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
5. Нефедов В.Г., Матвеев В.В. // Электрохимия. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1345—1349.
6. Нефедов В.Г. // Там же. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1378—1380.
7. Нефедов В.Г. // Там же. -1997. -**33**, вып. 7. -С. 814—817.
8. Нефедов В.Г., Заноз О.Г., Борщенко Е.А. // Там же. -1998. -**34**, № 1. -С. 111—115.
9. Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Борщенко Е.А. // Там же. -1998. -**34**, № 9. -С. 952—956.
10. Фрумкин А.М. Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 03.04.2008

УДК 543.544414.7:543.068.52:543.422:546.722

Є.Є. Костенко

**СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Fe (III)
З ХРОМАЗУРОЛОМ S**

Досліджено взаємодію Fe (III) з хромазуолом S у фазі полімерного аніонообмінника. Встановлено оптимальні умови реакції і склад утворюваного на поверхні комплексу, запропоновано схему взаємодії на границі розділу фаз. Розроблено методику твердофазного спектрофотометричного визначення Fe (III) з межею виявлення 0.007 мкг/см^3 .

Ферум (III) є одним з металів, вміст якого підлягає обов'язковому контролю в харчових продуктах і сировині, а також в об'єктах навколишнього середовища. ГДК Fe (III) для різних груп харчових об'єктів знаходиться в межах 5—15 мг/кг продукту [1]. Основними недоліками стандартних методів визначення мікрокількостей Fe (III) у харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний) [2].

З даних літератури видно, що використання комбінованих сорбційно-спектроскопічних методів дозволяє підвищити чутливість, селективність і експресність визначення [3—5]. Як адсорбенти у таких комбінованих методах часто застосовують іммобілізовані барвники. З літературних джерел випливає, що іммобілізація барвників може приводити до поліпшення їх хіміко-аналітичних властивостей, тому проводяться дослідження по вивченню та застосуванню іммобілізованих форм аналітичних реагентів і, зокрема, по використанню для спектрофотометричного визначення металів [3, 4].

Відомо, що хромазуол S застосовують для фотометричного визначення в розчині мікрокількостей легко гідролізуючих іонів, таких як Zr, Hf, Al, Fe (III), Be та інших [6—8]. Цей реагент, окрім хелатоутворюючих груп, містить сульфогрупу, що забезпечує його розчинність. Можна було очікувати, що іммобілізація хромазуола S за рахунок сульфогрупи, яка не бере участі у комплексоутворенні, не приведе до послаблення його комплексоутворювальних властивостей, а іонообмінне закріплення на аніоніті забезпечить надійне утримання барвника та комплексу у фазі адсорбенту в широкому інтервалі рН. Для пе-

ревірки висловленої тези нами була проведена іммобілізація хромазуола S у фазі полімерного аніонообмінника АВ-17×8 та вивчена взаємодія нової аналітичної форми цього реагенту з йонами Fe (III). На основі отриманих даних була розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення цього металу в полісолодовому екстракті. За нашими даними використання іммобілізованого хромазуола S для визначення Fe (III) в літературі не описано.

Вихідний 0.1 моль/см^3 розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ готували розчиненням наважки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. в $0.1 \text{ моль/см}^3 \text{ HNO}_3$. Стандартизацію проводили гравіметричним та перманганатометричним методами [9]. Розчин хромазуола S (ХАЗ), ч.д.а. (Chemapol), готували розчиненням точної наважки препарату в воді; HNO_3 , NaOH, NaCl, ос.ч., 1.0 моль/см^3 розчини нітратної та хлоридної кислот готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [10]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали на спектрофотометрах СФ-46 і Specord UV VIS. Пропускання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 у кюветі з $l = 0.1 \text{ см}$ при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали йономіром И-160 зі скляним електродом. Ультразвукову пробопідготовку проводили за рекомендаціями, викладеними у роботі [11], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність 20 Вт/см^2 , частота 43 кГц).

Застосовували іонообмінник АВ-17×8 (АВ) з розмірами зерен 0.30 мм , який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними у публіка-

ціях [12, 13]: 10 г АВ замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу. Потім відокремлювали сорбент, промивали його спочатку 0.5 М розчином HCl до негативної реакції на Fe^{3+} , а потім водою до нейтральної реакції. Підготовлений АВ-СІ модифікували водним розчином ХАЗ [14]. Для цього приблизно 0.1 г ХАЗ розчиняли в 150 см^3 води, обробляли 10 г повітряно-сухого АВ-СІ. Тверду фазу відокремлювали фільтруванням, промивали водою, висушували. Отриманий твердофазний ХАЗ представляє собою прозорі рожеві гранули, які при $\lambda 520 \text{ нм}$ пропускають до 50 % світла і тривалий час зберігаються під водою в щільно закритій темній склянці.

Сорбцію ХАЗ і Fe (III) модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0.3 г. Вміст модифікатора у сорбенті визначали спектрофотометрично за змінами оптичної густини вихідного розчину при 520 нм. Концентрацію Fe (III) у рівноважних розчинах визначали за методикою [15] з використанням пірокатехінового фіолетового.

Сорбцію Fe (III) модифікованим іонообмінником проводили наступним чином. У мірні склянки місткістю 150.0 см^3 вносили розчин солі Fe (III) , додавали 30.0 см^3 води, за допомогою HNO_3 створювали рН 2.5, вносили 0.3 г модифікованого сорбенту і, перемішуючи на магнітній мішалці (20 хв), додавали розчин NaOH, створюючи необхідне значення рН, та доводили об'єм розчину до 50.0 см^3 . При встановленні сорбційної рівноваги суміші залишали на певний термін або діяли ультразвуком. Величину оптичного поглинання гранул іонообмінника у водній фазі вимірювали на КФК-3 у кюветі з $l = 0.1 \text{ см}$ при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно АВ-СІ. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-СІ або ХАЗ-АВ такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимальної щільності упаковки гранул у кюветах. Для зменшення впливу розсіяного матрицею сорбента світла кювету із зразком адсорбенту розташовували максимально близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову плівку [4, 5].

Залежність сорбції Fe (III) від кислотності середовища вивчали при сталих значеннях концентрацій $\text{Fe(NO}_3)_3$ і ХАЗ та змінних значеннях рН. Для цього готували серію розчинів $\text{Fe(NO}_3)_3$ об'ємом 50.0 см^3 з концентрацією $(2-20) \cdot 10^{-5} \text{ М}$ і заданими значеннями рН. Далі експеримент виконували, як описано у методиці проведення сорбції іонів Fe (III) модифікованим аніонообмінником.

Розподіл іонів Fe (III) між модифікованим сорбентом і рідкою фазою контролювали спектрофотометрично, визначаючи їх концентрацію як у водній фазі, так і у фазі сорбенту. За різницею між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі розраховували рівноважний вміст іонів Fe (III) у фазі сорбенту. Результати досліджень подавали у вигляді графічної залежності: $G, \% = f(\text{pH})$.

Для вивчення кінетики сорбції при різних об'ємах ($25, 50, 100, 300, 500, 800, 1000 \text{ см}^3$) і масі сорбенту готували серії розчинів зі сталими концентраціями $\text{Fe(NO}_3)_3$ і рН. Далі діяли, як описано вище. Результати досліджень представляли у вигляді графічних залежностей $G, \% = f(\tau)$; $G, \% = f(V)$.

Для вивчення залежності сорбції від концентрації Fe (III) готували серію розчинів об'ємом 50 см^3 в інтервалі концентрації металу $0-1 \cdot 10^3$ і поступали, як описано вище. Результати подавали у вигляді графічної залежності $G, \% = f(C_{\text{Fe}})$.

Склад комплексу Fe (III) та форму ліганду, що координується до йона Fe (III) , визначали за методом Бента-Френча [16]. Експеримент проводили за методом зсуву рівноваги: готували серію розчинів з $C_{\text{Fe}} = \text{const}$ і зростаючою концентрацією ліганда та вимірювали оптичну густину твердих фаз, а також готували серію розчинів зі зростаючою концентрацією металу і $C_{\text{ХАЗ}} = \text{const}$ у твердій фазі і вимірювали оптичну густину сорбенту [17]. Будували залежності $\lg A_i / (A_{\text{max}} - A_i) - \lg C_{\text{ХАЗ}} (\lg C_{\text{Fe}})$ і за $\text{tg} \alpha$ знаходили кількість координованих молекул ліганда або іонів металу.

Форму, у вигляді якої Fe (III) може координувати функціонально-аналітичне угруповання (ФАУ) ХАЗ у твердій фазі при оптимальному значенні рН, розраховували, використовуючи константи гідролізу або нестійкості гідроксокомплексів Fe (III) .

Для визначення форми ХАЗ, що входить до складу комплексу, готували серію розчинів, у яких C_{Fe} і $C_{\text{ХАЗ}}$ постійні, а рН розчину змінюється, і вимірювали оптичну густину. Проводили математичну обробку за методом Бента-Френча: бу-

дували графік залежності $\lg A_i/(A_{\max}-A_i)$ —pH і за $\text{tg}\alpha$ визначали кількість протонів, що відщеплюється від ліганда.

Константи дисоціації ФАУ ХАЗ визначали за даними потенціометричного титрування [18, 19]. Будували криві потенціометричного титрування pH— C_{NaOH} , моль/г. На основі результатів для побудови цієї кривої розраховували ступені нейтралізації (α) окремих груп і величини $\lg\alpha/(1-\alpha)$ —pH. З даних, отриманих за модифікованим рівнянням Гендерсона–Гассельбаха ($\text{p}K_a = \text{pH} - \lg\alpha/(1-\alpha)$), розраховували умовні константи дисоціації ФАУ ХАЗ [20].

Умовну константу рівноваги реакції комплексоутворення феруму з ХАЗ у твердій фазі знаходили за ізотермою сорбції в координатах $C_{\text{Fe}}^0/C_{\text{ХАЗ}}^0 = f(C_{\text{Fe}}^0/C_{\text{ХАЗ}}^0)$ [21–24], де C_{Fe}^0 — вихідна концентрація металу, моль/дм³; $C_{\text{Fe}}^0 = (C_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Fe}}^P) \cdot V/m$ — концентрація адсорбованого металу, моль/г; C_{Fe}^P — концентрація металу в розчині після сорбції, моль/дм³; V — об'єм, з якого проводиться концентрування, см³; m — маса сорбенту (0.3 г); $C_{\text{ХАЗ}}^0/m$ — загальна концентрація модифікатора в перерахунку на масу сорбента; $C_{\text{ХАЗ}}^0 = \text{const}$. За ізотермою сорбції при відомому співвідношенні $C_{\text{Fe}}^0 : H_{\text{мХАЗ-AB}} = X$ знаходили кількість координованих йонів металу у ммольах (C_{Fe}^K), віднесених до 1 ммольа ліганда. Кількість вільних йонів металу $X - C_{\text{Fe}}^K = C_{\text{Fe}}^6$ (ммоль). Підставивши вказані величини в рівняння $\beta_{\text{умов}} = [\text{Fe}(\text{OH})_n]^{+i-n} H_{\text{м-ХАЗ-AB}} / [\text{Fe}(\text{OH})_n]^{+i-n} [H_{\text{мХАЗ-AB}}]$, отримували величину умовної константи рівноваги реакції комплексоутворення.

У наведеній вище схемі визначення умовної константи рівноваги виходили з припущень, викладених у роботі [25]: стійкість комплексів на поверхні сорбенту визначається тільки їх складом і не залежить від ступеня заповнення поверхні йонами металу; на поверхні утворюються комплекси одного складу; зв'язування йонів металу супроводжується приєднанням відповідної кількості протийонів, завдяки чому зберігається електронейтральність сорбента.

Ступінь вилучення (Γ , %), величину сорбції (a , моль/г), коефіцієнт розподілу (D , см³/г), константу сорбції (k , дм³/моль) розраховували за формулами: $\Gamma, \% = (C^0 - C^P) \cdot 100/C^0$; $a = (C^0 - C^P)V/m$; $D = \Gamma \cdot V/(100 - \Gamma) \cdot m$, де C^0 і C^P — вихідна і рівноважна концентрації адсорбата в розчині, М; V — об'єм розчину, дм³; m — маса сорбенту, г; a — ємність сорбенту, моль/г; $k = 1/b \cdot a_{\max}$ де $a_{\max}$ —

максимальна ємність сорбенту, моль/г; b — відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $[C]/a - [C]$.

Як видно з рис. 1 (крива 1), ізотерма сорбції ХАЗ на аніонообміннику належить до L-типу. Максимальна ємність аніоніту за модифікатором $a_{\max} = 16.7$ мкмоль/г; $k = 9.99 \cdot 10^5$ дм³/моль.

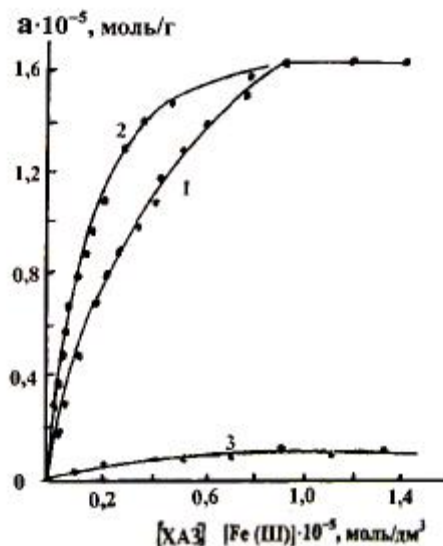


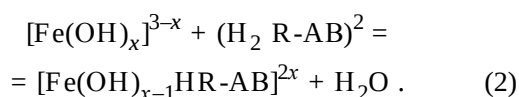
Рис. 1. Ізотерми сорбції ХАЗ на АВ (1), Fe(III) на ХАЗ-AB (2), Fe(III) на АВ (3): 1 — pH 6, $\tau_{\text{переміш}} = 30$ хв, УЗ — 2 с.; 2,3 — pH 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50.0$ см³, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — АВ.

Встановлено, що ХАЗ практично повністю (>98 %) сорбується на АВ в інтервалі pH 3–7 за рахунок йонного обміну. Присутність СГ-йонів при меркуриметричному контролі рідких фаз підтверджувало це. При pH < 3 утримання ХАЗ на поверхні АВ послаблювалось. Враховуючи викладене вище, а також зважаючи на константи дисоціації ХАЗ ($\text{p}K_1=2.3$; $\text{p}K_{2,3}=4.9$; $\text{p}K_{4,5}=11.8$ у розчині [7] і $\text{p}K_{2,3}=5.7$; $\text{p}K_{4,5}=12.0$ у твердій фазі) іммобілізацію його проводили в діапазоні 3.0 > pH > 3.5. Це забезпечило одноцентрове зв'язування ХАЗ з АВ тільки за рахунок депротонованої сульфогрупи за схемою



а карбоксильні групи залишались вільними для комплексоутворення. В цьому випадку твердофазну аналітичну форму реагента можна представити як $\text{H}_4\text{R-AB}$, в якій два протони карбоксильних груп нейонізовані.

Для встановлення оптимальних умов взаємодії феруму з ТФ ХАЗ була досліджена залежність сорбції металу від рН розчину. Повнота вилучення Fe (III) лінійно зростає в інтервалі рН 2—7, досягаючи максимуму (92 %) при рН 7 (рис. 2). Враховуючи те, що за вибраних концентрацій при рН > 3 йони Fe (III) знаходяться у гідролізованому стані, ми перевірили можливість неспецифічної адсорбції зазначених сполук матрицею носія. Для цього була вивчена ізотерма адсорбції Fe (III) при рН 7 на немодифікованому АВ. Як видно з рис. 1, на немодифікованому аніоніті за вибраних умов Fe (III) практично не сорбується. На відміну від немодифікованого АВ на ХАЗ-АВ спостерігається інтенсивне вилучення йонів феруму (рис. 1). Ізотерма сорбції феруму (рис. 1, крива 2) може бути умовно віднесена до L-типу; $k = 2.30 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль}$. Суттєві розбіжності в адсорбційній поведінці АВ і ХАЗ-АВ вказують на хімічний характер адсорбції внаслідок комплексоутворення Fe (III) з іммобілізованим реагентом:



Цей же висновок підтверджується змінами у спектрах пропускання адсорбенту до і після його обробки розчином Fe (III). Порівняння електрон-

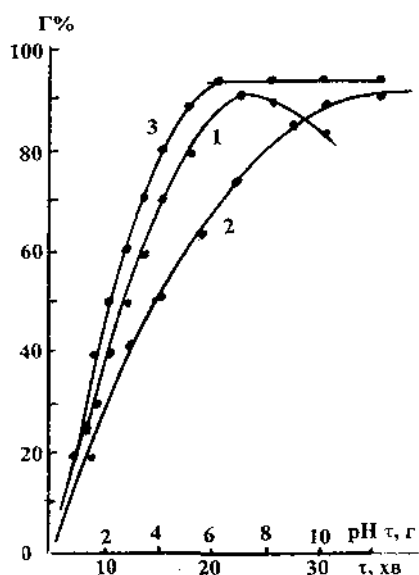


Рис. 2. Залежності сорбції Fe (III) від рН (1) і τ (2,3): 1 — $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12 \text{ год}$; 2 — рН 7; 3 — УЗ — 2 с, рН 7, $m_c = 0.3 \text{ г}$, $V = 50.0 \text{ см}^3$, $\lambda = 620 \text{ нм}$, $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$, $l = 0.1 \text{ см}$, контрольна проба — АВ.

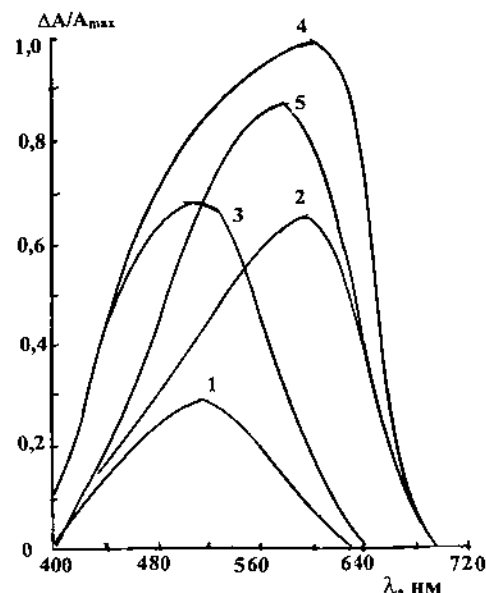


Рис. 3. Спектри світлопоглинання ХАЗ-АВ (1,3), Fe-ХАЗ-АВ (2,4) і Fe-ХАЗ (5): 1,3 — рН 6; 2 — рН 7, $m_c = 0.3 \text{ г}$, $V = 50.0 \text{ см}^3$, $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$, $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12 \text{ год}$, $l = 0.1 \text{ см}$, контрольна проба — АВ; 4 — рН 7, $m_c = 0.3 \text{ г}$, $V = 50.0 \text{ см}^3$, $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$, УЗ — 2 с, $l = 0.1 \text{ см}$, контрольна проба — АВ; 5 — рН 6.5, $C_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$, контрольна проба — H_2O .

них спектрів світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту (рис. 3) показує, що положення максимумів смуг поглинання у розчині і у твердій фазі практично збігаються. Це свідчить про ідентичність складу комплексів в обох випадках. Враховуючи те, що у розчині утворюється комплекс еквімолярного складу за вибраних умов [7], можна припустити, що і у фазі ХАЗ-АВ утворюється комплекс із співвідношенням компонентів Fe : ХАЗ-АВ = 1:1, що узгоджується з даними, отриманими за методом зсуву рівноваги і підтверджується результатами вивчення сорбційної ємності ХАЗ-АВ. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за ферумом ($a_{\text{max}} \approx 1.60 \cdot 10^5 \text{ моль/г}$) практично співпадає з його ємністю за модифікатором ($a_{\text{max}} = 1.67 \cdot 10^5 \text{ моль/г}$), що може вказувати на утворення комплексу еквімолярного складу.

На рис. 2 представлені результати вивчення залежності швидкості вилучення Fe (III) від терміну контакту фаз. Видно, що адсорбційна рівновага встановлюється протягом 12 год, проте двохсекундна дія ультразвуку дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хв і збі-

льшити вилучення феруму до 94 %. Встановлені кінетичні особливості процесу адсорбції підтверджують наше припущення про його хімічний характер. У відповідності до схеми (2) швидкість зв'язування гідроксоформ Fe (III) у іммобілізований комплекс обмежується процесом перекоординації у двохфазній системі, який значно прискорюється під впливом ультразвуку.

Враховуючи вищевикладене, можна припустити, що з двох можливих схем адсорбції Fe (III) на поверхні ХАЗ-АВ переважає перша — за рахунок комплексоутворення з ХАЗ. Процес адсорбції феруму у вигляді комплексу можна пояснити таким чином: взаємодія йонів Fe (III) з ХАЗ-АВ починається ще при рН 2—3 (рис. 2). Проте вилучення Fe (III) за цих умов не є кількісним. Поступове доведення значень рН до 7 сприяє зсуву рівноваги (2) у бік утворення іммобілізованого комплексу, що підвищує ступінь його адсорбції на ХАЗ-АВ, досягаючи максимуму при рН 7. Подальше збільшення рН приводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення Fe(OH)₃ і тому погіршує вилучення (рис. 2).

Вивчення залежності ступеня вилучення феруму від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що концентрування можливе з $V=50.0—400.0$ см³ ($m=0.3$ г). Коефіцієнт розподілу (D) при цьому складає $1.92 \cdot 10^4$ см³/г. Після дії ультразвуку D дорівнює $2.61 \cdot 10^4$ см³/г. Середнє значення умовної константи рівноваги реакції комплексоутворення за схемою (2) становить: $\lg \beta_{\text{ум}} = 5.78 \pm 0.07$ при $I = 0.1$. У розчині $\lg \beta_{11} = 15.6$ [7].

На основі отриманих даних розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення Fe (III) в полісолодовому екстракті за допомогою ХАЗ.

Для побудови градувального графіка готували серію розчинів з концентрацією Fe (III) $0.06—4.5$ мкг/см³, до яких додавали по 30.0 см³ води, створювали рН 2.5 за допомогою HNO₃, вносили по 0.3 г ХАЗ-АВ, перемішуючи розчин 20 хв на магнітній мішалці, додавали NaOH для створення рН 7 в об'ємі 50.0 см³, впродовж 2 с діяли ультразвуком і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 620$ нм. Встановлено, що рівняння градувального графіка ($V = 50.0$ см³) має вигляд: $\Delta A = (6.93 \pm 2.11) \cdot 10^3 + (0.23 \pm 0.003) \cdot m_{\text{Fe}}$ мкг/см³, $r=0.998$. Межа виявлення — 0.06 і 0.007 мкг/см³ для максимального коефіцієнту розподілу, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій феруму $(0.1—8.0) \cdot 10^{-5}$ М. Дані про

вплив сторонніх йонів на визначення $2.0 \cdot 10^{-6}$ М Fe (III) представлені в табл. 1.

За результатами емісійного спектрального аналізу склад (%) зразка полісолу такий: Na — 0.6; Si — 5.0; Al — 0.05—6.0; Mg — 1—2; Ca — 1.0; Fe (III) — 0.03; Mn — 0.006; Ni — 0.001; Al — 0.001; Cr — 0.0003; Mo — 0.0002; Cu — 0.004; Zn — 0.004; Sn — 0.0002; P — 3.0; Zr — $0.18—0.2 \cdot 10^{-4}$; Ti — $0.5 \cdot 10^{-4}$; Hg, Co, Y, Pb, V, Cd, La, Li, Sr, Ba, As, Th, Sb — відсутні. Видно, що вміст Zr, Ti, Sn менший за вміст Fe (III). Al в оптимальних умовах визначення знаходиться у вигляді аніона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, що не взаємодіє з ХАЗ. Крім того, $\lambda_{\text{опт}}$ для визначення Zr складає 500 нм, що не збігається з $\lambda_{\text{опт}}$ для Fe (III) (620 нм). Тому зазначені йони не заважають визначенню феруму в оптимальних умовах його комплексоутворення з ХАЗ-АВ.

У три термостійкі колби місткістю 50.0 см³ вносили по 0.10 г зразка полісолу. До двох проб додавали точно відомі кількості стандартного розчину Fe(NO₃)₃. У кожну колбу вносили по 25.0 см³ концентрованої HNO₃ і піддавали дії ультразвуку протягом 1 год. Отримані деструктати кількісно переносили в стакани і випаровували до вологих солей. Останні розчиняли в 10.0 см³ 1 М HNO₃, додавали по 1.0 см³ 10 %-го етиленгліколю для зв'язування Zn²⁺, по 10.0 см³ води, вносили по 0.3 г ТФ ХАЗ, перемішували 20 хв на магнітній мішалці, створюючи рН 7 в об'ємі 50.0 см³ за допомогою NaOH, 2 с діяли ультразвуком і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 620$ нм. з використанням лавсанової плівки.

Вміст феруму визначали, користуючись рівнянням градувального графіка, або за графічним варіантом методу добавок. Правильність отрима-

Т а б л и ц я 1

Вплив сторонніх йонів металів на визначення Fe (III)

Йон	Припустима кратність надлишку	Йон	Припустима кратність надлишку
Pb (II)	1000	Cu (II)	10
Hg (II)	1000	Zr (IV)	1000
Zn (II)	10	Ti (IV)	1
Co (II)	1000	Sn (IV)	1
Ni (II)	1000	Ca (II)	1000
Al (III)	1	Mg (II)	1000
Cd (II)	50		

Т а б л и ц я 2

Результати визначення феруму у полісолодовому екстракті пропонованим (А) і стандартним фенантроліновим (Б) методами ($P=0.95$; $n=3$)

Об'єкт аналізу	Внесено Fe, мкг	Знайдено Fe, мкг (А)	S_r	Знайдено Fe, мкг (Б)	S_r
Проба 1	—	30.0 ± 2.8	0.04	32.8 ± 2.0	0.02
Проба 2	30.0	58.8 ± 2.5	0.02	66.2 ± 3.4	0.01
Проба 3	50.0	82.6 ± 3.6	0.02	76.8 ± 2.8	0.01

них даних перевіряли методом “внесено—знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за допомогою нової методики і стандартної, підтверджує їх достовірність. Результати визначення феруму і статистична обробка їх представлені в табл. 2.

Таким чином, розроблена нова методика ТФС-визначення феруму, яка за селективністю перевищує стандартну методику, за чутливістю не поступається більшості відомих методик фотометричного і ТФС-визначення, за експресністю перевищує відомі аналогічні і стандартні методики. Нова методика характеризується простотою експерименту, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие Fe (III) с хромазуолом S в твердой фазе. Установлены оптимальные условия проведения реакции, состав и прочность образующегося на поверхности комплекса, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения Fe (III) с хромазуолом S с пределом обнаружения 0.007 мкг/см^3 .

SUMMARY. The interaction of Fe (III) with chromazurol S in the solid-phase was studied. The optimum conditions of the reaction and the composition of complex that is formed at the surface were found, and a scheme was proposed for the interaction at the phase boundary. A solid-phase spectrophotometric procedure was developed for determination of Fe (III) with detection limit of 0.007 μg/ml , respectively.

1. Сан Пи Н. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. -М.: Минздрав СССР, 1986.

2. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. -М.: Госстандарт СССР, 1986.
3. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 9. -С. 1547—1559.
4. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Штигун О.А. // Там же. -1995. -50, № 5. -С. 484—491.
5. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Завод. лаборатория. -1992. -58, № 10. -С. 10—19.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. -М.: Мир, 1971.
7. Бишоп П. Индикаторы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979.
8. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Химия, 1967.
10. Методы анализа чистых химических реактивов. -М.: Химия, 1984.
11. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. -Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
12. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. -М.: Высш. шк., 1968.
13. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. -М.: Химия, 1984.
14. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 12. -С. 1158—1164.
15. Бирмантас И.И., Ясинскене Э.И. // Там же. -1965. -20, № 7. -С. 811—813.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -М.: Химия, 1968.
17. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. -1989. -44, № 9. -С. 1594—1598.
18. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1980.
19. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
20. Швоева О.П., Сорочан А.М., Саввин С.Б., Мясоєдова Г.В. // Журн. аналит. химии. -1980. -35, вып. 6. -С. 1074—1080.
21. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. // Журн. неорганич. химии. -1987. -32, № 7. -С. 1626—1631.
22. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Там же. -1990. -35, № 6. -С. 1569—1574.
23. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1983. -19, № 4. -С. 463—470.
24. Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 9. -С. 930—935.
25. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1983. -19, № 4. -С. 463—470.

А.С. Алемасова, Н.В. Мещанинова, К.С. Луговой, Р.Ю. Кудрявцев

ИСПАРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА (II) И КАДМИЯ (II) ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ В ПОЛУЗАКРЫТОМ И ОТКРЫТОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ АТОМИЗАТОРАХ

Исследованы процессы образования свободных атомов свинца и кадмия для водных растворов и концентратов в полузакрытом и открытом электротермических атомизаторах. Предложены возможные схемы атомизации, определены значения условной энергии активации процессов испарения.

При определении фоновых количеств соединений Pb (II) и Cd (II) в объектах окружающей среды, пищевых продуктах электротермическим атомно-абсорбционным методом с использованием атомизаторов разного типа для снижения предела обнаружения и повышения специфичности определения используют методы предварительного разделения и концентрирования [1]. Для рационального выбора метода разделения и концентрирования необходимо учитывать влияние природы концентрата на характер процессов образования и переноса свободных атомов определяемых элементов в аналитической зоне.

Механизм атомизации соединений Pb (II) и Cd (II) в полузакрытых электротермических атомизаторах (печь Массмана) для водных растворов достаточно хорошо изучен [2—7]. Для концентратов (органических экстрактов, твердых сорбентов, коллекторов и др.) подобные систематические исследования практически не проводились. В случае открытого электротермического атомизатора типа “печь–пламя”, являющегося оптимальным атомизатором при анализе твердых проб, в том числе и твердых концентратов, отсутствуют систематические исследования механизма образования свободных атомов как для водных растворов, так и для концентратов.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы матрицы концентрата (органического экстракта и карбонизата пищевых продуктов) на процессы атомизации соединений Pb (II), Cd (II) при анализе концентратов в электротермическом атомизаторе серии Графит и комбинированном атомизаторе “печь–пламя”.

При исследовании процессов атомизации соединений Pb (II) и Cd (II) использовали растворы азотнокислых солей этих металлов, органические экстракты пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II) в бутилацетате (ПДТК-БАЦ). Экстракцию

пирролидиндитиокарбаматных комплексов Pb (II), Cd (II) проводили согласно [8]. Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. и х.ч. Для исследований использовали спектрофотометр Сатурн-3 с дейтериевым корректором фона и серийными электротермическими атомизаторами Графит и “печь–пламя”, а также дифрактометр ДРОН-2, с использованием медного отфильтрованного излучения, — для рентгенофазовых измерений. Скорость перемещения счетчика составляла 1 °/мин.

Условную энергию активации процессов испарения соединений Pb (II) и Cd (II) из водных растворов и органических экстрактов на основе системы ПДТК-БАЦ в электротермическом атомизаторе Графит определяли по методике [7]. Аликвоты растворов нитратов Pb (II) и Cd (II), а также органических экстрактов пирролидиндитиокарбаматов Pb (II), Cd (II) в БАЦ объемом 3 мкл дозировали на графитовую платформу без пиропокрытия. Концентрация Pb (II) и Cd (II) в водных растворах и органических экстрактах, дозируемых в печь, изменялась в зависимости от температуры на стадии атомизации для достижения максимальной точности измерения аналитического сигнала (табл. 1). Пробу высушивали при температуре 378 К (водный раствор) и 403 К (органический экстракт) в течение 15 с, проводили пиролиз при температуре 573 К (Pb) и 473 К (Cd) в течение 20 с, атомизировали при варьировании температуры при отключенном потоке защитного газа. Продолжительность стадии атомизации была достаточной для полной регистрации импульса абсорбции (10—50 с). На стадии атомизации регистрировали аналитический сигнал на самописце КСП-4 при скорости движения диаграммной ленты 54000 мм/ч.

Для атомизатора “печь–пламя” аликвоту 5 мкл растворов нитратов Pb (II) и Cd (II) дозировали в углубление в графитовом стержне, пробу высушивали при 378 К в течение 10 с, проводили

пиролиз при температуре 573 К в течение 20 с. Затем под стержень подвели горелку с пламенем ацетилен—воздух (расход C_2H_2 — 1.7 л/мин, воздуха — 15 л/мин) и проводили атомизацию в течение 10 с. При сохранении всех постоянных параметров изменяли температуру на стадии атомизации в пределах, указанных в табл. 1. На стадии атомизации регистрировали сигнал абсорбционности на самописце КСП-4 при скорости движения диаграммной ленты 18000 мм/ч.

Т а б л и ц а 1

Условия определения условной энергии активации для электротермических атомизаторов Графит и “печь-пламя”

Элемент	Концентрация раствора, мкг/л		Диапазон температур атомизации, К	
	Графит	“печь-пламя”	Графит	“печь-пламя”
Pb	200–10000	10000	1123–1673	923–1473
Cd	50–2000	1500	783–1273	973–1273

Условную энергию активации определяли из уравнения Аррениуса. Константу скорости испарения k устанавливали по импульсу абсорбции. Регистрируя спад импульса абсорбции при установившейся температуре печи, рассчитывали величину k , соответствующую данной температуре T , К:

$$k = \frac{\lg(A_1/A_2)}{t_2 - t_1},$$

где A_1 и A_2 — абсорбционность в моменты времени t_1 и t_2 .

Зависимость величины аналитического сигнала на спаде импульса атомной абсорбции A_t от времени t при постоянной температуре поверхности испарения носит экспоненциальный характер:

$$A_t = A_0 e^{-kt}.$$

Строили зависимость $\ln k$ от величины $1/T$ и по наклону графика определяли условную энергию активации процесса испарения. Зависимости $\ln k = f(1/T)$, полученные при испарении проб с платформы, представлены на рис. 1. Значения условной энергии активации (E_a) составили соответственно (в кДж/моль) при испарении: $Cd(NO_3)_2$ 44 ± 5 , экстракта ПДТК Cd (II) в БАЦ 44 ± 5 ; $Pb(NO_3)_2$ 69 ± 5 , экстракта ПДТК Pb (II) в БАЦ

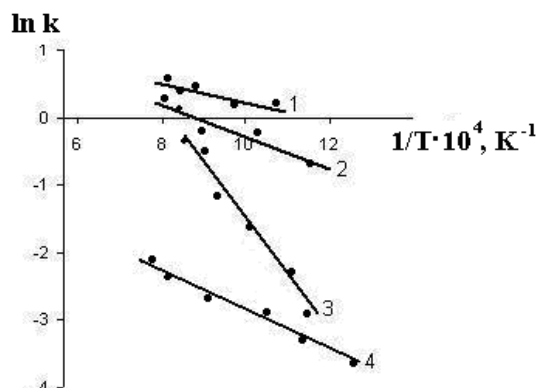


Рис. 1. Зависимость $\ln k = f(1/T)$ для атомизатора Графит: 1 — экстракт пиролидиндитиокарбамата свинца (II) в БАЦ; 2 — раствор $Cd(NO_3)_2$; 3 — раствор $Pb(NO_3)_2$; 4 — экстракт пиролидиндитиокарбамата кадмия (II) в БАЦ.

11 ± 5 . Следует отметить, что нами принимались во внимание не абсолютные значения условной энергии активации, а относительное изменение ее величины при переходе от водных растворов к концентратам при проведении измерений в одинаковых условиях.

Величина E_a процесса испарения кадмия из $Cd(NO_3)_2$ и экстракта одинакова, что свидетельствует о сохранении механизма образования свободных атомов кадмия при переходе от водного раствора к органическому экстракту. При испарении экстракта свинца наблюдается уменьшение значения условной энергии активации. Это можно объяснить изменением химического состава испаряющегося с поверхности графитовой платформы соединения.

Прогнозировать химический состав соединений Pb (II) и Cd (II) в конденсированной и газовой фазах полузакрытого электротермического атомизатора на стадии пиролиза и судить о предполагаемом составе испаряющегося соединения можно на основе компьютерного термодинамического моделирования термохимических процессов для водных растворов и органических экстрактов.

С помощью программного комплекса Астра-4 и банка данных ИВТАНТЕРМО рассчитан состав конденсированной и газовой фаз условной аналитической зоны при заданных температурах по методике [9]. В табл. 2 представлены результаты термодинамического моделирования только для преобладающих при данной температуре соединений Pb (II) и Cd (II). Исходя из химического со-

Т а б л и ц а 2

Преобладающие соединения аналита (моль/кг условной зоны) по результатам термодинамического моделирования термохимических процессов на стадии пиролиза

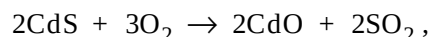
Температура, К	Водный раствор азотнокислой соли		Экстракт пирролидиндитиокарбамата в БАЦ	
	конденсированная фаза	газовая фаза	конденсированная фаза	газовая фаза
Кадмий				
573	Cd – 3.40	Cd – $0.69 \cdot 10^{-3}$	CdS – 2.40	Cd – $0.85 \cdot 10^{-16}$
873	Cd – 2.01	Cd – 1.40	CdS – 2.40	Cd – $0.13 \cdot 10^{-6}$
973	Cd – 0	Cd – 3.43	CdS – 2.40	Cd – $0.11 \cdot 10^{-4}$
1373	Cd – 0	Cd – 3.43	CdS – 1.64	Cd – 0.78
Свинец				
573	Pb – 1.67	Pb – $0.10 \cdot 10^{-10}$	PbS – 1.94	PbS ₂ – $0.24 \cdot 10^{-10}$ PbS – $0.34 \cdot 10^{-11}$
873	Pb – 1.67	Pb – $0.87 \cdot 10^{-5}$	PbS – 1.94	PbS ₂ – $0.32 \cdot 10^{-4}$ PbS – $0.24 \cdot 10^{-4}$ Pb – $0.16 \cdot 10^{-9}$
1173	Pb – 1.66	Pb – $0.74 \cdot 10^{-2}$	PbS – 1.86	PbS ₂ – $0.51 \cdot 10^{-2}$ PbS – 0.07 Pb – $0.30 \cdot 10^{-4}$
1373	Pb – 1.56	Pb – 0.11	PbS – 0.07	PbS ₂ – 0.05 PbS – 1.81

става конденсированной и газовой фаз атомизатора при испарении водных растворов нитратов Pb (II), Cd (II), можно сделать вывод, что определенные значения E_a соответствуют испарению восстановленного из оксида металла — свинца и кадмия.

При испарении экстрактов пирролидиндитиокарбаматов Pb (II), Cd (II) преобладающими соединениями на стадии их пиролиза в конденсированной фазе, по данным термодинамического моделирования, являются сульфиды PbS и CdS. Результаты проведенного нами рентгенофазового анализа продуктов пиролиза пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II), полученных озолением их в муфельной печи при температуре соответственно 773 и 573 К, подтвердили образование соответствующих сульфидов. Поскольку значение E_a для экстракта Cd (II) не изменилось, то, вероятно, образование свободных атомов кадмия происходит согласно схеме $Cd_T \rightarrow Cd_{(r)}$. Сульфид

кадмия термически устойчив до температуры 1753 К [10], в то же время экспериментальные и данные термодинамического моделирования свидетельствуют о появлении аналитического сигнала кадмия уже при 1073 К.

Объясняется это, видимо, протеканием в конденсированной фазе реакции предварительного окисления сульфида кадмия до оксида:

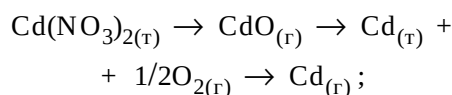


который затем разлагается до свободного кадмия. Эта реакция, согласно [10], протекает при 1073 К, что соответствует температуре, при которой кадмий становится преобладающим компонентом газовой фазы атомизатора. При этом температура появления атомных паров кадмия соответственно увеличивается по сравнению с атомизацией из водного раствора $Cd(NO_3)_2$.

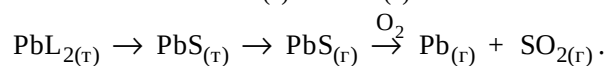
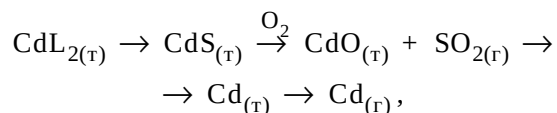
Окисление PbS до PbO протекает при более высоких температурах; кроме того, по данным термодинамического моделирования, основным соединением в газовой фазе является сульфид свинца. Склонность PbS к возгонке [10, 11] и уменьшение значения E_a при определении свинца в экстракте

могут служить косвенным доказательством того, что с поверхности платформы при пиролизе экстракта ПДТК Pb (II) испаряется именно PbS. Образование свободных атомов свинца происходит уже в газовой фазе в результате распада PbS. Это не противоречит известным данным о термической устойчивости сульфида свинца вплоть до 1273 К [11].

На основании проведенных кинетических и термодинамических исследований, литературных данных о свойствах соединений свинца (II) и кадмия (II), предполагаемый механизм атомизации Pb (II) и Cd (II) при испарении водных растворов и органических экстрактов можно представить следующим образом (стадия сушки опущена, индексы "т" и "г" обозначают твердую и газовую фазы): водный раствор —



экстракт пирролидиндитиокарбамата кадмия (II), свинца (II) (CdL_2 , PbL_2) —



Таким образом, при выборе в качестве экстракционных реагентов серосодержащих лигандов следует учитывать термическую устойчивость и летучесть сульфида и оксида определяемого элемента.

Для открытого комбинированного электро-термического атомизатора “печь–пламя” можно было ожидать, что наличие пламени, как источника восстановительной атмосферы, при формировании аналитического сигнала в этом типе атомизатора приведет к изменению механизма атомизации свинца и кадмия в водных растворах по сравнению с полузакрытым атомизатором серии Графит. По методике, описанной выше, нами были определены условные энергии активации процесса испарения соединений свинца (II) и кадмия (II) при анализе водных растворов и карбонизата кукурузной крупы, который можно рассматривать как модель твердого концентрата. Карбонизат крупы получали по [12], обугливая крупу в муфельной печи при температуре 873 К. Этот прием, часто использующийся при атомно-абсорбционном анализе пищевых продуктов, позволяет увеличить концентрацию определяемых элементов в карбонизате в 2–3 раза и значительно сокращает время пробоподготовки. Навеску карбонизата массой 0.002 г помещали в углубление графитового стержня с помощью дозатора [13]. Данные температурной зависимости констант скоростей испарения соединений Pb (II) и Cd (II) в атомизаторе “печь–пламя” для водных азотнокислых растворов (кривые 1, 2) и карбонизата крупы (кривая 3) представлены на рис. 2.

Определенные значения E_a составили соответственно (в кДж/моль): для свинца в водном растворе 15 ± 4 и в карбонизате кукурузной крупы 15 ± 3 , для кадмия в водном растворе 24 ± 5 , и они значительно меньше, чем для полузакрытого электро-термического атомизатора. Вероятно, объяснением этому является изменение процессов испарения и атомизации в атомизаторе данного типа. Вначале в температурном интервале 293–673

К на графитовом стержне происходит разложение нитратов Cd (II) и Pb (II) с образованием соответствующих оксидов. Затем под стержень подводится горелка ацетилен-воздушного пламени и стержень дополнительно нагревается до 1273–1473 К. При этом происходит испарение оксидов,

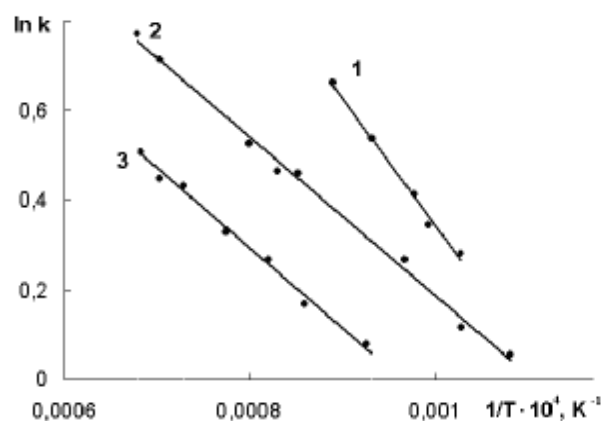
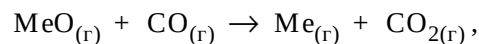


Рис. 2. Зависимость $\ln k = f(1/T)$ для атомизатора “печь–пламя”: 1 — раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 2 — раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 3 — карбонизат кукурузной крупы (для свинца).

образование свободных атомов и появление импульса абсорбции в самом пламени вследствие протекания термохимических реакций восстановления либо диссоциации оксидов, например:



Близость значений E_a для водного раствора свинца и карбонизата (твердого концентрата) кукурузной крупы свидетельствует об одинаковом механизме образования свободных атомов свинца при анализе карбонизата пищевого продукта.

Таким образом, при электро-термическом атомно-абсорбционном определении Pb (II) и Cd (II) в органических экстрактах механизм образования свободных атомов определяется природой донорных атомов экстракционного реагента и свойствами соединений определяемых металлов. При пиролизе экстракта пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II) схема образования свободных атомов кадмия остается неизменной по сравнению с водными азотнокислыми растворами и изменяется для свинца. В атомизаторе “печь–пламя” механизм образования свободных атомов свинца из твердого концентрата (карбонизата кукуруз-

ной крупы) не изменяется по сравнению с водными растворами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси утворення вільних атомів плюмбуму та кадмію для водних розчинів та концентратів у напівзакритому та відкритому електро-термічних атомізаторах. Запропоновано можливі схеми атомізації, визначено значення умовної енергії активації процесів випаровування.

SUMMARY. Processes of lead and cadmium free atoms formation for water solutions and concentrates in half-closed and closed electrothermal atomizers were investigated. Possible schemes of atomization were offered, values of seeming activation energy of evaporation processes were determined.

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. -М.: Химия, 1982.
2. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. -СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006.
3. Седых Э.М., Беляев Ю.И., Ожегов П.И. // Журн. аналит. химии. -1979. -**34**, № 10. -С. 1984—1991.

4. Львов Б.В., Рябчук Г.Н. // Там же. -1981. -**36**, № 11. -С. 2085—2096.
5. Львов Б.В., Фернандес Г.Х.А. // Там же. -1984. -**39**, № 2. -С. 221—231.
6. Садагов Ю.М., Лаптев С.А. // Журн. аналит. химии. -1998. -**53**, № 10. -С. 1051—1059.
7. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликова Л.П. // Журн. прикл. спектроскопии. -1980. -**33**, № 5. -С. 804—812.
8. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. -М.: Протектор, 1995.
9. Пупышев А.А., Губанова А.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. -Екатеринбург: УГТУ, 1996.
10. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.
11. Справочник химика. -Л.: Химия, 1964. -Т. 2.
12. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Малинин Е.В. // Изв. вузов. Пищевая технология. -2000. -№ 2-3. -С. 73—75.
13. Пат. 8147 України, МКИ G01 F11/24. -Опубл. 15.07.2005; Бюл. № 7. -С. 5.115.

Донецкий национальный университет

Поступила 04.08.2008

УДК 541.6+539.217

Ю.В. Савельев, Е.Р. Ахранович, В.Я. Веселов, Л.П. Робота, А.А. Усенко

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ С (МАКРО)ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Изучены газотранспортные свойства двух типов полиуретанов (полиуретаносульфосемикарбазидов и полиуретаномочевин) с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи по отношению к N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , He и Ar . Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что газопроницаемость полиуретаносульфосемикарбазидов и полиуретаномочевин зависит от специфического взаимодействия краун-эфиров (их отрицательно заряженных полостей) с газом-пенетрантом, а также от химического строения полимерной цепи.

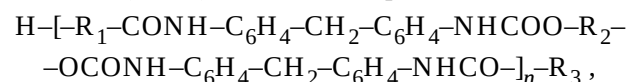
Разделение газовых смесей с использованием полимерных мембран (в том числе материалов на основе полиуретанов) в настоящее время является динамично и быстро развивающейся областью современных химических технологий [1—4]. Одно из перспективных направлений исследований применительно к разделению газовых потоков, содержащих газы с максимально различающимися параметрами, — создание мембранных материалов на основе линейных полимеров. В зависимости от структуры мембраны проницаемость может быть диффузионной или фазовой. Диффузионная проницаемость характерна для мембран, в которых отсутствуют внутренние границы раздела с газовой фазой (иначе говоря, макропоры), однако существует “собственная” структурная микрогетерогенность в виде областей локального уплотнения и разрыхления молекулярной упаковки флукуационной или неравновесной природы. Если же мембрана обладает структурой макроскопических (по сравнению с молекулярными размерами газа-пенетранта) сообщающихся пор, диаметр которых намного превышает средние межмолекулярные расстояния, но меньше длины свободного пробега молекул газа, то последние сорбируются на внутренней поверхности пор и массоперенос через мембрану протекает по механизму молекулярного течения (фазовая проницаемость) [5, 6].

Сегментированные полиуретаны (СПУ) — типичные представители полиблочных сополимеров, принадлежащие к большому семейству термоэластомеров, обладают структурной микрогетерогенностью. Свойства сегментированных полиуретанов зависят как от их химической структуры, так и от степени микрофазового разделения

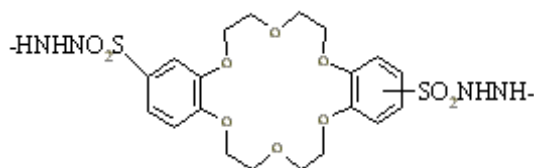
между гибкими и жесткими сегментами полимерной цепи.

Особый интерес представляют полиуретаны, в основной макроцепи которых имеются (макро)гетероциклические фрагменты [7, 8]. Однако их физико-химические характеристики (в том числе газопроницаемость) изучены недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы является установление взаимосвязи между структурой сегментированных полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи и их газотранспортными свойствами.

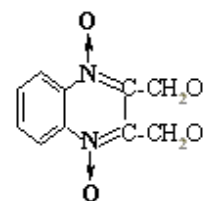
Синтез СПУ с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи описан в работах [9, 10]. Элементарное звено исследуемых полиуретаносульфосемикарбазидов (ПУС) и полиуретаномочевин (ПУМ) может быть представлено так:



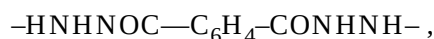
где R_1 — остаток дигидразида дисульфодибензо-18-краун-6 (ДГДСДБ18К6) (ПУС-2, ПУС-3):



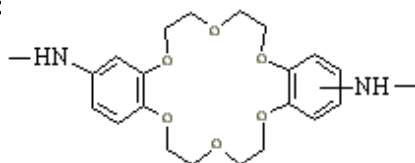
R_1 — остаток 1,4-ди-N-оксида 2,3-бис(оксиметил)-хиноксалина (ДО) (ПУС-4, ПУС-5):



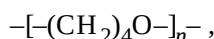
R₁ — остаток дигидразида изофталевой кислоты (ДГИФК) (ПУС-1):



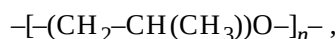
R₁ — остаток диаминодibenзо-18-краун-6 (ДАДБ18К6) (ПУМ-6, ПУМ-7, ПУМ-8, ПУМ-9, ПУМ-10):



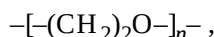
R₂ — остаток полиокситетраметилгликоля (ПОТМГ, ММ 1050) (ПУС-1 — ПУС-5):



R₂ — остаток полиоксипропиленгликоля (ПОПГ, ММ 430) (ПУМ-6), (ПОПГ, ММ 1050) (ПУМ-7); (ПОПГ, ММ 2100) (ПУМ-8):



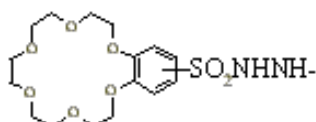
R₂ — остаток полиэтиленоксида (ПЭО, ММ 400) (ПУМ-9):



R₂ — остаток полиэтиленгликоль адипината (ПЭГА, ММ 430) (ПУМ-10):



R₃ — остаток гидразида сульфобензо-18-краун-6 (ГСБ18К6) (ПУС-3):



Плоские непористые мембраны отливали с использованием раствора ПУС в диметилформамиде (ДФМА) концентрации 10 % мас. Пленки сушили до постоянного веса. Полученные сплошные мембраны имели толщину от 200 до 250 мкм (отклонение в толщине не превышало 3 %). Непосредственно перед измерением газотранспортных свойств контролировали отсутствие следов ДМФА и воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проведенный контроль показал отсутствие пиков на кривых ДСК в интервалах температур, характерных для воды и ДМФА. Пленки ПУМ толщиной 0.1—0.3 мм отливали на тефлоновые подложки с последующим удалением ДМФА и сушили до постоянного веса. Состав СПУ с (макро)гетероциклическими фрагментами приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи **

Образец	Полиэфир	Удлинитель цепи
ПУС-1	ПОТМГ-1050	ДГИФК
ПУС-2	ПОТМГ-1050	ДГДСДБ18К6
ПУС-3 *	ПОТМГ-1050	ДГДСДБ18К6
ПУС-4	ПОТМГ-1050	ДО
ПУС-5	ПОТМГ-1050	ДГИФК : ДО
ПУМ-6	ПОПГ-430	ДАДБ18К6
ПУМ-7	ПОПГ-1050	ДАДБ18К6
ПУМ-8	ПОПГ-2100	ДАДБ18К6
ПУМ-9	ПЭО-400	ДАДБ18К6
ПУМ-10	ПЭГА-430	ДАДБ18К6

* Блокатор — ГСБ18К6; ** диизоцианат — 4,4'-ДФМДИ.

Измерение газотранспортных характеристик было проведено волюмометрическим методом в интегральном режиме. Значения проницаемости P исследуемых ПУС-мембран были рассчитаны в соответствии с методом, описанным в [11] на основании формулы:

$$P = (V \cdot l \cdot T_0 / A \cdot T \cdot p_1 \cdot p_0) \cdot (\Delta p / \Delta t)_s,$$

$$[P] = [\text{Barrer}] = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{рт.ст.},$$

где V — объем измерительной камеры, см³; l — толщина мембраны, см; A — площадь мембраны, см²; T_0 — 273.15 К; p_0 — 1.013 бар; T — температура, К; p_1 — высокое давление (в надмембранном объеме), бар; $(\Delta p / \Delta t)_s$ — приращение давления в условиях установившегося стационарного потока газа, бар/с. В реальных условиях применения мембранных материалов наряду с проницаемостью P рассчитывается идеальная селективность α_{AB}^P мембраны, которая определяет применимость мембраны к разделению реальных смесей газов: $\alpha_{AB}^P = P_A / P_B$, где P_A и P_B — величины идеальной проницаемости мембраны для газов А и В. Значения коэффициента диффузии D исследуемых ПУС были рассчитаны на основании соотношения: $D = l^2 / 6\tau$, где l — толщина пленки, а τ получено экстраполяцией стационарного участка временной зависимости низкого давления к нулевому давлению. Коэффициент растворимости газов S был рассчитан из соотношения $S = P / D$ для каждого полимера. Коэффициенты P

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты проницаемости P (баррер) и селективность α^P образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	$P(N_2)$	$P(O_2)$	$P(CO_2)$	$P(CH_4)$	$\alpha^P O_2/N_2$	$\alpha^P CO_2/CH_4$
ПУС-1	1.9 / 1.9	3.9 / 5.3	32.1 / 34.4	4.4 / 5.9	2.1 / 2.8	7.3 / 5.84
ПУС-2	3.1 / 1.95	4.0 / 5.5	52.2 / 46.5	4.8 / 6.2	1.3 / 2.8	10.8 / 7.5
ПУС-3	2.6 / 1.8	4.6 / 5.0	30.5 / 48.0	3.6 / 5.5	1.8 / 2.9	8.5 / 8.7
ПУС-4	2.2 / 1.8	4.0 / 5.2	34.2 / 45.2	4.2 / 5.5	1.8 / 3.0	8.1 / 8.69
ПУС-5	2.2 / 1.8	4.2 / 5.5	41.8 / 54.7	4.3 / 5.6	1.9 / 3.1	9.7 / 9.8

и D для O_2 , N_2 , CO_2 , He и Ar через пленки ПУМ были измерены (относительная ошибка 20 %) при комнатной температуре с помощью хроматографической приставки с детектором по теплопроводности [12].

Значение коэффициента проницаемости в системе полимер—газ определяется не только свойствами диффундирующих в полимере молекул газа, но и свойствами полимерной среды. В табл. 2 приведены коэффициенты проницаемости P и идеальной селективности α^P_{AB} для N_2 , O_2 , CO_2 и CH_4 при 35 °С для ПУС. Кинетические диаметры используемых газов d , Å: He — 2.6, CO_2 — 3.3, O_2 — 3.46, N_2 — 3.64, CH_4 — 3.80 [13]. Коэффициенты проницаемости для всех исследованных ПУС уменьшаются с увеличением кинетического диаметра диффундирующих газов и только значение $P(CO_2)$ аномально высокое. Это можно объяснить высокой растворимостью CO_2 в ПУС, что согласуется с литературными данными по специфической растворимости в полимерах в целом [4, 14—16]. Как видно из табл. 2, в случае ПУС подтверждается эмпирическое правило, согласно которому повышение проницаемости достигается за счет уменьшения селективности. Увеличение селективности при давлении 2 бар по паре газов O_2/N_2 в ряду ПУС-3 $\approx$ ПУС-4 < ПУС-5 < ПУС-1 по сравнению с ПУС-2 можно объяснить специфическим взаимодействием (сульфонилсодержащих) краун-эфирных фрагментов и молекул газов, которое однако нивелируется с повышением давления. Согласно [14] для увеличения α^P_{AB} необходимо возрастание как отношения коэффициентов диффузии газов, так и отношения коэффициентов их растворимости в полимере.

В табл. 3 приведены величины коэффициентов диффузии D . С увеличением кинетического диаметра газов значения D уменьшаются. Введение

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты диффузии ($10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	$D(N_2)$	$D(O_2)$	$D(CO_2)$	$D(CH_4)$
ПУС-1	8.4 / 5.0	11.7 / 7.52	4.8 / 5.6	3.9 / 3.5
ПУС-2	7.6 / 7.0	9.0 / 8.3	5.1 / 6.4	4.1 / 4.0
ПУС-3	3.7 / 5.4	10.9 / 7.7	4.9 / 5.8	3.6 / 3.6
ПУС-4	8.12 / 5.22	11.2 / 7.82	4.2 / 5.2	4 / 4.1
ПУС-5	8.12 / 7.8	11.8 / 8.2	4.4 / 5.3	4.2 / 4.3

краун-эфирных фрагментов в полимерную цепь (ПУ-2) приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Это можно объяснить тем, что плотность упаковки краун-эфирсодержащих жестких блоков в доменах ПУС-2 в 4 раза выше, чем плотность упаковки жестких блоков в доменах ПУС-1 вследствие участия в межмолекулярных взаимодействиях краун-эфирсодержащих фрагментов жестких блоков, полость которых характеризуется повышенным электростатическим потенциалом [17, 18].

В рамках активационной модели константу диффузии можно выразить как

$$D = D_0 \cdot \exp(-\Delta E_D / RT),$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔE_D — энергия активации диффузии.

Энергия активации диффузии зависит от объема диффундирующих молекул и от свойств среды, в которой происходит диффузия. Часть энергии активации расходуется на преодоление сил взаимодействия диффундирующей молекулы с материалом мембраны, другая часть — на преодоление когезионных сил. Значения энергий ак-

Т а б л и ц а 4

Энергии активации диффузии E_D (кДж·моль⁻¹) при давлении 10 бар

Образец	E_D			
	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
ПУС-1	40.6	35.4	35.3	39.2
ПУС-3	37.0	36.1	34.1	40.0

тивации для ПУС-1, не содержащего краун-эфирных звеньев, и для ПУС-3 с максимальным содержанием краун-эфирных звеньев представлены в табл. 4. Величина E_D возрастает с увеличением размера молекулы газа, поскольку для того, чтобы более крупные молекулы могли продиффундировать между цепями молекул полимера, требуется затратить больше энергии на преодоление когезионных сил.

Для большинства газов, разделение которых представляет практический интерес (N₂, O₂, CO₂,

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты сорбции (см³·см⁻³·МПа⁻¹) образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	S(N ₂)	S(O ₂)	S(CO ₂)	S(CH ₄)
ПУС-1	0.22 / 0.38	0.33 / 0.71	7.17 / 6.13	1.13 / 1.68
ПУС-2	0.41 / 0.28	0.43 / 0.66	10.22 / 7.3	1.17 / 1.55
ПУС-3	0.69 / 0.33	0.42 / 0.67	6.29 / 8.28	1.01 / 1.51
ПУС-4	0.27 / 0.34	0.36 / 0.67	8.14 / 8.69	1.1 / 1.34
ПУС-5	0.27 / 0.23	0.35 / 0.67	9.54 / 9.30	1.0 / 1.35

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты проницаемости P (10² баррер) и диффузии D (10⁸ см²·с⁻¹) образцов ПУМ при комнатной температуре

Образец	N ₂		O ₂		CO ₂		He		Ar	
	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D
ПУМ-6	0.076	3.4	0.14	3.0	0.3	3.8	0.13	—	0.12	4.0
ПУМ-7	0.029	2.8	0.09	4.4	0.12	4.3	0.18	—	—	—
ПУМ-8	0.11	4.6	0.48	5.0	0.63	5.7	0.87	—	0.35	—
ПУМ-9	0.01	—	0.01	—	0.02	0.14	0.06	—	—	—
ПУМ-10	0.01	0.25	0.04	0.11	0.03	0.31	0.09	—	0.02	0.81

CH₄), как было показано еще в работе [11], основным фактором проницаемости через непористые мембранные материалы является диффузия. Нужно также отметить, что это не всегда выполняется для CO₂ в силу аномально высокой растворимости последнего в полимерах. Значения коэффициентов растворимости газов в исследованных ПУС представлены в табл. 5. Как видно, коэффициенты растворимости газов в ПУС увеличиваются с возрастанием кинетических диаметров соответствующих газов, поскольку известно, что коэффициенты растворимости зависят от природы газа.

Для образцов СПУ на основе ДАДБ18К6 было исследовано влияние природы и молекулярной массы олигоэфирной составляющей на их газотранспортные свойства. Как видно из табл. 6, для всех исследованных ПУМ коэффициент проницаемости P уменьшается с увеличением кинетического диаметра молекул газа. Для всех исследованных ПУМ значения P (CO₂) также аномально высокие. Это можно объяснить более высокой растворимостью CO₂ в ПУМ. Для всех исследованных ПУМ отмечено увеличение коэффициентов проницаемости P при увеличении молекулярной массы полиэфирной составляющей: ПУМ-8 (ММ 2100) >> ПУМ-7 (ММ 1050) > ПУМ-6 (ММ 430) ≥ ПУМ-10 (ММ 430) ≥ ПУМ-9 (ММ 400). Как видно из табл. 6, при уменьшении молекулярной массы полиэфирного фрагмента снижается и коэффициент диффузии в ряду:

ПУМ-8 > ПУМ-7 > ПУМ-6 > ПУМ-10 ≈ ПУМ-9.

Образец ПУМ-8 характеризуется более высокими значениями P и D по сравнению с остальными образцами ПУМ (табл. 6). Это объясняется тем, что у образца ПУМ-8 более высокое содержание микрофазы, обогащенной гибкими сегментами, и основное количество транспортируемого

общего газового потока проходит через нее.

Феноменологически в рамках сорбционно-диффузионной модели процесс проникновения молекул газа сквозь мембрану вследствие разности давлений происходит в три этапа: сорбция молекул газа на поверхности мембраны со стороны более высокого давления (I), диффузия сорбированных молекул газа через мембрану под воздействием градиента давления (разности концентраций) (II) и десорбция молекул газа с поверхности мембраны на сторону низкого давления (III). Присутствие краун-эфирных фрагментов в цепи СПУ приводит к специфическому взаимодействию "газ—краун-эфир" вследствие наличия отрицательно заряженной полости краун-эфира и влияет на процесс газопроницаемости.

Наличие в цепи СПУ (макро)гетероциклических фрагментов влияет на надмолекулярную организацию и микрофазовое разделение [7, 19, 20], и, как следствие, — на диффузию и десорбцию молекул газа.

Таким образом, с одной стороны, подтверждается правило, согласно которому проницаемость для всех исследованных СПУ уменьшается с увеличением кинетического диаметра диффундирующих газов. С другой стороны, проведенные исследования позволяют сделать вывод о зависимости газопроницаемости ПУС и ПУМ от специфического взаимодействия краун-эфиров (их отрицательно заряженных полостей) с газом-пенетрантом, а также от химического строения полимерной цепи.

РЕЗЮМЕ. Вивчено газотранспортні властивості поліуретанів (поліуретаносульфосемікарбазидів та поліуретаносечовин) з (макро)гетероциклічними фрагментами у головному ланцюзі по відношенню до N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , He та Ar. Показано, що газопроникність досліджених полімерів залежить від специфічної взаємодії негативно зарядженої порожнини макрогетероцикла з газом-пенетрантом, а також від хімічної будови полімерів.

SUMMARY. Gas transport properties polyurethanes poly(urethanesulfosemikarbazide)s and poly(urethaneurea)s with (macro)heterocyclic fragments in the main chain regarding to N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , He and Ar had been investigated.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

It was shown gas permeability of the polymers determined by specific interaction with negatively charged cavity of (macro)heterocycle with gas-penetrant as well as by chemical structure of the polymers.

1. Ulbricht M. // Polymer. -2006. -**47**, № 7. -P. 2217—2262.
2. Membrane Technology and Application / Ed. By R.W. Baker. 2-nd ed. -J. Wiley and Sons, 2004.
3. Pandey P., Chauhan R.S. // Progress in Polymer Science. -2001. -**26**, № 6 -P. 853—893.
4. Patrycio P.S.O., Sales J.A., Silva G.G. // J. Membr. Sci. -2006. -**271**, № 2. -P. 177—185.
5. Gomes D., Peinemann K.V., Nunes S.P. et al. // Ibid. -2006. -**281**. -P. 747—753.
6. Privalko V.P. // Ukr. Polym. J. -1994. -**1**, № 2. -P. 146—156.
7. Saveleyev Yu.V., Akhranovitch E.R., Grekov A.P. et al. // Polymer. -1998. -**38**, № 15. -P. 3425—3429.
8. Saveleyev Yu.V. // Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. / Ed. by P. Fakirov. -Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA, 2005. -P. 355—380.
9. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранивич Е.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1995. -**37**, № 12. -С. 2053—2057.
10. Пат. № 2022976, Российская Федерация, С 08 G18/32, В 01 J 20/26. -Опубл. 15.11.1994; Бюл. 1994, № 21.
11. Kimura S., Hirose T. Polymer for Gas Separation. -New York: VCH, 1992.
12. Петренко К.Д., Рябов С.В., Хаенко Е.С. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 6. -С. 651—655.
13. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. -Dordrecht: Kluwer, 1991.
14. Sales J.A., Patrycio P.S.O., Machado J.C. et al. // J. Membr. Sci. -2008. -**310**, № 1—2. -P. 129—140.
15. Wolicska-Grabczyk A., Jankowski A. // Separation and Purification Technology. -2007. -**57**, № 3. -P. 413—417.
16. Tremblay P., Savard M.M., Vermette J. et al. // J. Membr. Sci. -2006. -**282**, № 1—2. -P. 245—256.
17. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранивич Е.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1999. -**41**, № 3. -С. 534—538.
18. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. -М.: Мир, 1991.
19. Pissis P., Kanapitsas A., Saveleyev Yu.V. et al. // Polymer. -1998. -**38**, № 15. -P. 3431—3435.
20. Храмовский В.О., Савельев Ю.В., Ахранивич О.Р. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -**70**, № 4. -С. 117—121.

Поступила 23.06.2008

О.Ч. Туронок, Е.В. Дяченко, В.М. Гранчак, С.Я. Кучмий

КИНЕТИКА АЭРОБНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕОФИЛЬНЫХ ФОТОИНИЦИАТОРОВ

Изучена кинетика фотополимеризации акриламида на воздухе в присутствии ряда широко применяемых маслорастворимых фотоинициаторов, а также бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты. Показана высокая эффективность фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанона. Обнаружено повышение его растворимости в водных растворах при увеличении содержания в них акриламида.

В настоящее время уровень производства водорастворимых и водонабухаемых полимеров оценивается, по меньшей мере, сотнями тысяч тонн в год с ежегодным увеличением потребности [1]. При этом акриламид остается безусловным лидером в качестве основного сырья при производстве указанных полимеров из-за их низкой стоимости и высокой эффективности.

Интерес к фотополимеризации акриламида обусловлен рядом преимуществ фотоинициированной полимеризации по сравнению с "традиционной" термически инициированной, а также появлением новых областей использования (со)полимеров акриламида, например, в медицине [2] или при получении голографических материалов [3]. Кроме того, этот мономер часто используется в качестве модельного вещества для изучения особенностей полимеризации в водных средах.

На практике обычно реализуется процесс радикальной полимеризации акриламида в водных растворах, который довольно эффективно ингибируется кислородом воздуха. Создание бескислородных (анаэробных) условий протекания радикальной полимеризации, а особенно фотополимеризации, вызывает очевидные технические трудности, вследствие чего ведутся интенсивные исследования по реализации фотополимеризации в присутствии кислорода воздуха [4], в том числе и в водных средах.

Несмотря на широкий выбор фотоиницирующих систем использование воды в качестве реакционной среды при фотополимеризации имеет существенные ограничения, поскольку многие традиционные фотоинициаторы практически не растворимы в воде. Поэтому в качестве фотоинициаторов полимеризации акриламида используются водорастворимые фотоиницирующие системы, чаще всего, красители [3, 5, 6], применение которых далеко не всегда удобно на практике. В связи с этим

заслуживает внимания использование для этих целей широко применяемых в коммерческом масштабе фотоинициаторов из класса ароматических карбонильных соединений. На сегодняшний день механизм фотоинициирования полимеризации акрилатов при помощи этих веществ хорошо известен [7—9] и состоит в распаде под действием света молекулы фотоинициатора на кетильный радикал и радикал, соответствующий другой части этой молекулы (α -диссоциация). В работе [10] показано, что перевод в водорастворимое состояние широко известного олеофильного фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона посредством образования с метилциклодекстрином комплекса хозяин—гость вызывает эффективную фотополимеризацию акриламида.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности использования ряда растворимых в воде карбонильных фотоинициаторов для водной фотополимеризации акриламида в присутствии кислорода воздуха и сравнение их эффективности. Кроме того, была сделана попытка оценить возможность применения в качестве инициатора фотополимеризации акриламида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (БФТК), фотоактивность которой хорошо известна [11], а также ее натриевой соли, хорошо растворимой в воде.

Акриламид (содержание основного вещества 98.5 %, Acros Organics, Бельгия) перед применением был очищен возгонкой в вакууме. Фотоинициаторы DAROCUR 1173 (2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон), IRGACURE 651 (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, бензилдиметилкеталь), IRGACURE 2959 (4-(2-гидроксиэтоксифенил)-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон), IRGACURE 819 (фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид) производства CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE AG (Базель, Швейцария), а также диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (Merck

© О.Ч. Туронок, Е.В. Дяченко, В.М. Гранчак, С.Я. Кучмий, 2009

KGaA, Дармштадт, Германия) использовали без очистки. Формулы указанных фотоинициаторов приведены в табл. 1. Все остальные реактивы были квалификации х.ч.

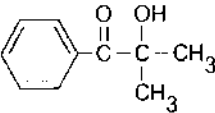
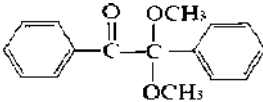
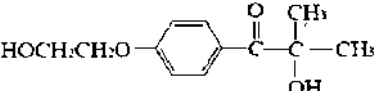
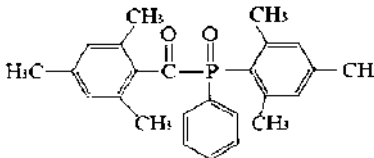
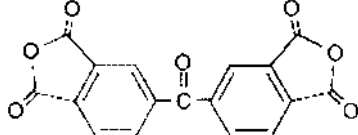
В качестве полимеризационной ячейки применяли открытый цилиндрический сосуд, толщина слоя полимеризуемого раствора акриламида в котором не превышала 10 мм. Облучение проводили при температуре 22 ± 0.5 °С люминесцентной трубчатой лампой низкого давления ЛУФ 80И-1 (ТУ 3.06 Украины 003-92 ЖТИМ.675510. 003 ТУ) с максимумом спектрального распределения излучения при длине волны 370 нм. Интенсивность падающего света составляла $2.8 \cdot 10^{17}$ квант/мин. Из-за неравномерности полимеризации, вызванной в первую очередь сильным воздействием кислорода воздуха на поверхностные слои полимеризуемой системы, и связанным с этим большим разбро-

сом данных, кинетические измерения каждой системы проводили по несколько раз. Погрешность единичного измерения при этом не превышала 2 % ($2\alpha=0.95$). Разброс данных на начальных участках кинетических кривых не превышал 10 %. Содержание непрореагировавшего акриламида в полимеризуемом растворе определяли с помощью анализа двойных связей по известной методике [12]. Бескислородные (анаэробные) условия были реализованы проведением фотополимеризации в вакууме или атмосфере аргона.

Растворы для кинетических исследований готовили, добавляя навески фотоинициатора к 1.0 М раствору акриламида в дистиллированной воде, размешивая в течение 4—5 ч на магнитной мешалке и выстаивая полученный раствор в течение 1—5 сут в темноте. Раствор акриламида, содержащий БФТК, готовили следующим образом:

Т а б л и ц а 1

Формулы используемых фотоинициаторов и кинетические параметры аэробной фотополимеризации водных растворов акриламида (1.0 моль/л) с их участием

Фотоинициатор	Структурная формула	C, моль·л ⁻¹	$v_0 \cdot 10^3$, моль ⁻¹ ·л ⁻¹ ·с	τ , с	α , %
DAROCUR 1173		0.01	3.1	210	98
		0.005	2.0	280	82
		0.0025	1.35	500	68
		0.001	0.92	910	56
IRGACURE 651		0.001	1.3	780	58
IRGACURE 2959		0.01	1.8	920	38
		0.005	0.53	3200	7
IRGACURE 819		0.001	—	—	0
Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты		0.01	—	—	0

П р и м е ч а н и е. v_0 — Начальная скорость полимеризации; τ — индукционный период; α — степень конверсии через 10 мин после начала полимеризации.

навеску диангидрида БФТК кипятили в дистиллированной воде до полного растворения, после остывания добавляли требуемое количество акриламида и доводили дистиллированной водой до нужного объема.

Насыщенные растворы фотоинициаторов готовили, выдерживая над навеской фотоинициатора растворы акриламида с различной концентрацией более 30 сут (по истечении этого времени концентрация инициатора в растворе не менялась) при температуре 18 °С с заведомо большим количеством фотоинициатора (визуально видимая другая фаза). Спектры поглощения акриламида в используемых концентрациях и фотоинициаторов DAROCUR 1173 и IRGACURE 2959 в значительной мере перекрываются. Поэтому для определения концентрации фотоинициаторов в водном растворе акриламида получали дифференциальные спектры, записанные относительно растворов акриламида соответствующей концентрации. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40.

В качестве индукционного периода принимали время, соответствующее точке пересечения с осью абсцисс касательной к начальному участку кинетической кривой полимеризации. Скорости полимеризации определяли на начальном участке кинетической кривой полимеризации после завершения индукционного периода.

Результаты кинетических исследований фотополимеризации акриламида на воздухе в присутствии различных фотоинициаторов представлены в табл. 1, из которой видно, что такие вещества как IRGACURE 819 и БФТК в условиях эксперимента оказались неэффективными. В их присутствии полимеризация не происходила в течение 2 ч при концентрации фотоинициаторов 0.001 моль/л. Использовать большие концентрации указанных фотоинициаторов не удалось из-за их чрезвычайно низкой растворимости в водных растворах. Однако в отсутствие кислорода воздуха даже при такой малой концентрации эти вещества вполне эффективно инициировали фотополимеризацию акриламида. Аналогичные результаты были получены и при использовании натриевой (калиевой) соли БФТК при концентрации 0.01 моль/л. БФТК отличается от остальных фотоинициаторов по механизму фотоинициирования полимеризации и, как и другие бензофеноны, требует применения в качестве соинициатора донора электронов или атома водорода [13]. Факт фотоинициирования по-

лимеризации при помощи БФТК можно объяснить тем, что в качестве донора водорода выступает сам акриламид, образуя с ним комплекс. Предположение об образовании комплекса между бензофеноном и акриламидом высказано в работе [14]. По всей видимости, образование такого комплекса действительно происходит в данном случае и он ответственен за инициирование полимеризации акриламида в присутствии БФТК в бескислородных условиях. Приведенные факты свидетельствуют о сильном влиянии кислорода на элементарные процессы стадии инициирования фотополимеризации при помощи БФТК и ее солей, а также IRGACURE 819.

На рис. 1 представлены типичные кривые зависимости конверсии акриламида от времени при фотополимеризации на воздухе в присутствии DAROCUR 1173. Подобные кинетические кривые получены для IRGACURE 651 и IRGACURE 2959. Такие зависимости характерны для ингибирован-

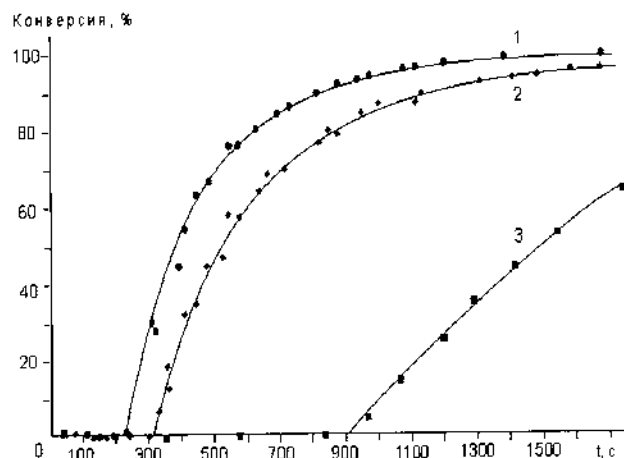


Рис. 1. Зависимость степени конверсии акриламида от времени облучения при различных концентрациях фотоинициатора DAROCUR 1173: 1 — 0.01; 2 — 0.005; 3 — 0.001 моль/л.

ной радикальной полимеризации и наблюдались при фотоинициировании полимеризации акриламида в присутствии кислорода другими системами, например красителями [5, 6].

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод, что по эффективности инициирования полимеризации акриламида DAROCUR 1173 и IRGACURE 651 сравнимы. Однако из-за чрезвычайно низкой растворимости IRGACURE 651 в воде (указанная в табл. 1 концентрация —

практически насыщенный раствор этого вещества в воде) возможность его применения для фотополимеризации акриламида в водных растворах весьма проблематична.

Очевидно, что в условиях эксперимента фотоинициатор DAROCUR 1173 имеет неоспоримые преимущества по сравнению с другими фотоинициаторами, поскольку скорость инициированной с его помощью фотополимеризации значительно превосходит скорость процесса, инициированного остальными фотоинициаторами. Оказалось также, что это единственный фотоинициатор, позволяющий за приемлемое время довести степень конверсии акриламида практически до 100 % (содержание остаточного мономера после 30 мин облучения не превышало 0.2 %). Кроме того, DAROCUR 1173 можно применять в относительно больших концентрациях, что, как видно из рис. 1, ведет к достижению высоких степеней превращения за относительно короткое время. Растворы акриламида, содержащие DAROCUR 1173, устойчивы при хранении в течение нескольких месяцев, не полимеризуются под действием видимого света. Полученный при помощи этого фотоинициатора раствор полиакриламида даже после длительного облучения (3 ч) полностью растворим в воде, то есть не содержит сшитого полимера. Применимость остальных фотоинициаторов ограничена как их значительно более низкой фотоактивностью, так и гораздо меньшей растворимостью в водных растворах. Особенно плохо растворимыми оказались IRGACURE 651, IRGACURE 819.

Согласно данным, приведенным в работе [15], растворимость DAROCUR 1173 в воде (0.14 г/100 мл или 0.0085 моль/л) ниже, чем IRGACURE 2959 (1.7 г/100 мл или 0.076 моль/л). Принимая во внимание свойства DAROCUR 1173, можно было полагать, что фотоинициатор IRGACURE 2959, который, по сути, представляет собой гидроксизетоксипроизводное DAROCUR 1173 (табл. 1), будет более эффективен, особенно, с учетом его лучшей растворимости в воде. Однако оказалось, что эти инициаторы резко отличаются по фотохимической активности — при использовании IRGACURE 2959 индукционный период в 4 раза выше, а скорость полимеризации примерно вдвое ниже, чем в присутствии DAROCUR 1173 (табл. 1). Подробные исследования, проведенные Турро и сотрудниками [7, 8] в неводных средах, также показали более низкую фотоиницирующую активность IRGACURE 2959 по сравнению с DAROCUR 1173.

Эти авторы установили, что константа скорости α -распада IRGACURE 2959 примерно на порядок ниже по сравнению с DAROCUR 1173.

Мы также обнаружили увеличение растворимости фотоинициатора DAROCUR 1173 с ростом концентрации акриламида. На рис. 2 приведены данные об изменении концентрации DAROCUR 1173 в его насыщенном водном растворе в зависимости от содержания в нем акриламида, из которых можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации акриламида в водном растворе возрастает максимальная концентрация фотоинициатора DAROCUR 1173 (рис. 2, кривая 1). В то же время концентрация насыщенного раствора IRGACURE 2959 практически не менялась в исследованном диапазоне концентраций акриламида 0.25 ± 2.0 М (рис. 2, кривая 2).

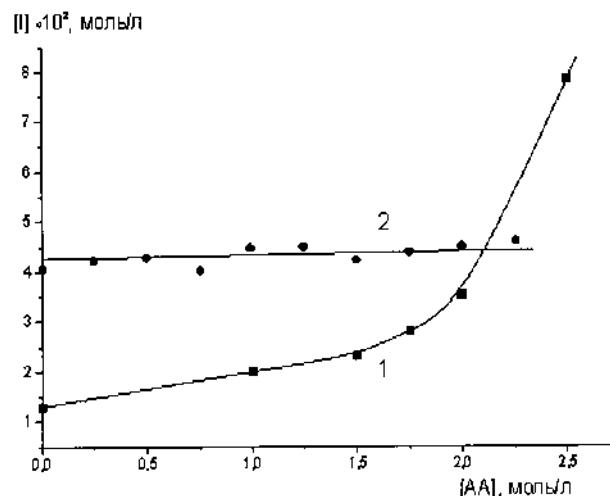


Рис. 2. Зависимость концентрации насыщенных водных растворов DAROCUR 1173 (1) и IRGACURE 2959 (2) от содержания в них акриламида.

Повышение растворимости DAROCUR 1173 при увеличении концентрации акриламида может быть объяснено образованием комплекса между этими веществами, поскольку акриламид является довольно известным комплексообразователем [16]. Как показано в работе [17], в области высоких концентраций акриламида существенную роль в увеличении скорости его полимеризации играет самоассоциация молекул мономера. По всей видимости, это явление самоассоциации при относительно высоких концентрациях мономера может изменить и характер комплексообразования молекул акриламида и фотоинициатора DAROCUR

1173, приводя к увеличению растворимости последнего. Это предположение подтверждается данными, приведенными на рис. 2 (кривая 1), из которых видно сильную нелинейную зависимость растворимости фотоинициатора от содержания акриламида в растворе в области высоких концентраций последнего.

Т а б л и ц а 2

Величина индукционного периода и скорость полимеризации при фиксированной концентрации фотоинициатора DAROCUR 1173 (0.005 М) и различных концентрациях акриламида

Акриламид, моль/л	τ , с	$v_{\text{нач}} \cdot 10^3$, моль $^{-1}$ ·л $^{-1}$ ·с
0.5	440	1.2
0.75	350	1.8
1.0	280	2.5
1.25	260	3.3
1.5	140	6.0

В табл. 2 приведены данные, показывающие влияние концентраций DAROCUR 1173 на индукционные периоды и скорости полимеризации акриламида. Из них видно, что повышение концентрации инициатора и связанное с этим увеличение скорости полимеризации вызывает уменьшение индукционного периода, что согласуется с представлениями о протекании ингибированной кислородом радикальной полимеризации [4]. Из представленных на рис. 3 данных можно вычислить, что порядок по фотоинициатору составляет 0.52, а по мономеру — 1.05 при концентрациях акриламида не выше 1 М. Это позволяет сделать вывод, что по окончании индукционного периода кинетика фотополимеризации акриламида в пределах ошибки эксперимента (6 %) соответствует классическому выражению для скорости радикальной полимеризации ($-d[M]/dt = f([I]^{0.5}[M])$, где $[M]$ — концентрация мономера, $[I]$ — концентрация инициатора).

В работе [8] было показано, что константа скорости присоединения кетильного радикала, образующегося в результате α -распада DAROCUR 1173, к кислороду по меньшей мере на два порядка выше, чем к акрилату. Расходящиеся радикалы цепи также в первую очередь будут реагировать с кислородом, так как в

данной системе кислород является типичным ингибитором. Поскольку кинетика полимеризации после “выгорания” кислорода практически соответствует теоретическим закономерностям, то можно сделать вывод, что образующиеся перекисные соединения не принимают участие в дальнейших процессах фотоиницирования. Следует отметить, что в работе [18] показано, что образующиеся при аэробной полимеризации акриламида перекисные соединения являются достаточно стабильными и не принимают участия в процессах иницирования по меньшей мере до температуры 60 °С.

По всей видимости, при концентрациях мономера выше 1 моль/л кинетическая схема полимеризации осложнена процессами самоассоциации молекул мономера и его комплексообразованием с молекулами фотоинициатора. Во всяком случае, чтобы объяснить отклонение от линейной зависимости скорости полимеризации от концентрации акриламида при концентрации последнего 1,5 моль/л и больше (см. табл. 2, рис. 3) мы, как и авторы работы [14], предполагаем образование комплекса между молекулой фотоинициатора и акриламидом. Возможно, что существенный вклад в эту нелинейность вносит самоассоциация молекул акриламида, которая при больших концентрациях последнего приводит к спонтанной полимеризации [17].

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов можно сделать вывод, что применение коммерчески доступного и деше-

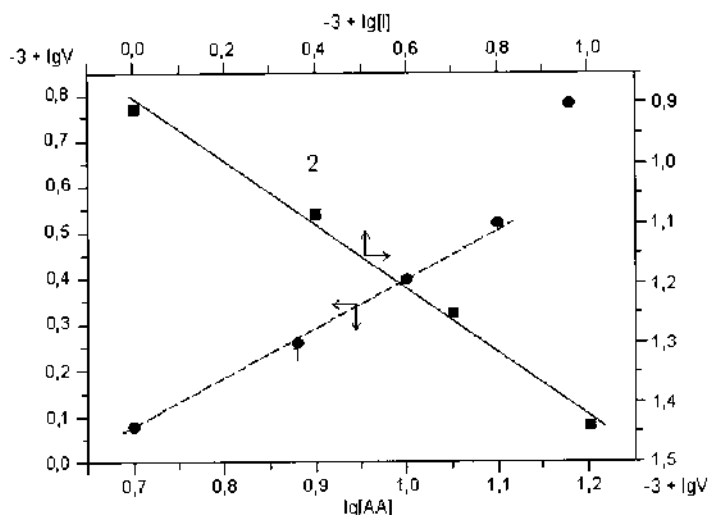


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости фотополимеризации акриламида от логарифма концентрации акриламида (1) и фотоинициатора DAROCUR 1173 (2).

вого фотоинициатора DAROCUR 1173 для фотополимеризации акриламида в присутствии кислорода воздуха, по сравнению с другими широко распространенными фотоинициаторами, является предпочтительным. Этот фотоинициатор позволяет получать полиакриламид при действии маломощного и поэтому довольно безопасного источника длинноволнового УФ-излучения. Кроме того, возможность повышения концентрации DAROCUR 1173 в водном растворе в присутствии акриламида позволяет вводить этот фотоинициатор в фотополимеризуемые композиции в количествах, обеспечивающих высокую эффективность отверждения.

Авторы выражают благодарность А.М. Иноземцеву (Ciba Specialty Chemicals) за подробные консультации и любезно предоставленные образцы фотоинициаторов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику фотополімеризації акриламиду на повітрі в присутності ряду широко застосовуваних малорозчинних фотоініціаторів, а також бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбонової кислоти. Показано високу ефективність фотоініціатору 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-1-пропанону. Виявлено підвищення його розчинності у водних розчинах при збільшенні вмісту в них акриламиду.

SUMMARY. The kinetics of photopolymerization of a number of commonly used oil-soluble photoinitiators and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid have been studied. A high efficiency of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanone photoinitiator has been shown. It has been found that its solubility in aqueous solutions increases when the acrylamide content of them is increased.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев
Медицинский институт УАНМ, Киев

1. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др.* Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. -М.: Химия, 1992.
2. *Лопатин В.В., Аскадский А.А.* Полиакриламидные гели в медицине. -М.: Научный мир, 2004.
3. *Naydenova I., Mihaylova E., Martin S., Toal V.* // Optics Express. -2005. -**13**, № 13. -P. 4878—4889.
4. *Biernat M., Rokicki G.* // Polimery. -2005. -**50**, № 9. -S. 631.
5. *Chaberek S., Shepp A., Allen R.J.* // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 2. -P. 641.
6. *Hsia Chen C.S.* // J. Polym. Sci. A. -1965. -**3**, № 3. -P. 1107.
7. *Jockusch S., Turro N.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1999. -**121**. -P. 3921.
8. *Jockusch S., Landis M.S., Freiermuth B., Turro N.J.* // Macromolecules. -2001. -**34**. -P. 1619.
9. *Fischer H., Baer R., Hany R. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1990. -№ 5. -P. 787.
10. *ShuJing Li, FeiPeng Wu, MiaoZhen Li, ErJian Wang* // Polymer. -2005. -**46**. -P. 11934.
11. *Sduberlich J., Beckert D.* // J. Phys. Chem. -1995. -**99**, № 33. -P. 12520.
12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
13. *Гранчак В.М.* Дис. ... докт. хим. наук. -Киев: Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, 2005.
14. *Loungnot D.J., Fouassier J.P.* // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. -1988. -**26**, № 4. -P. 1021.
15. *Liska R., Herzog D.* // Ibid. -2004. -**42**, № 3. -P. 752.
16. *Girma K.B., Lorenz V., Blaurock S., Edelmann F.T.* // Coordination Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1283.
17. *Kazantsev O.A., Shirshin K.V.* // Polymer. -2004. -**45**, № 15. -P. 5021.
18. *George M.H., Ghosh A.* // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. -1978. -**16**, № 5. -P. 981.

Поступила 29.09.2008

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.