

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 75
сентябрь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

ТАРАСЕВИЧ Ю.І. Кластеры в адсорбційних шарах і на поверхні твердих тіл 3

Неорганічна та фізична хімія

ЛАМПЕКА Р.Д., ПАВЛОВА С.В., ФРИЦЬКИЙ І.О., ИСКЕНДЕРОВ Т.С., СКОПЕНКО В.В. Аніонні комплекси міді (II) з оксимами пірувіламінокіслот 13

ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЄРЬОМІН О.Г., ТІМУХІН Є.В. Взаємодія, склад та оптичні властивості фаз у системах $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ (Ln — Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) 18

ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., В'ЮНОВ О.І., КОВАЛЕНКО Л.Л., МІРОШНІЧЕНКО А.П. Синтез і властивості твердих розчинів $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—}x\text{PbTiO}_3\text{—}y\text{BaTiO}_3$ 23

ПШЕНИЧНИЙ Р.М., БУГАСНКО В.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Розчинність оксидів металів у розплаві NaF—ZrF_4 28

СТАВИЦЬКА С.С., СТРЕЛКО В.В., ПЕТРЕНКО Т.П., СИЧ Н.В., ВІКАРЧУК В.М., ЦИБА М.М., ТРОФИМЕНКО С.І. Структурно-сорбційні властивості вуглецево-мінеральних комбінованих сорбентів 33

ГОРБАЧУК М.П., КИРІЄНКО С.М., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО І.М. Термодинамічні характеристики Er_2Ge_3 при низьких температурах 42

Електрохімія

СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з водно-диметилформамідного розчину 46

КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М., ЧОРНЕНЬКА Н.В. Спектрофотометричне та рН-потенціометричне визначення констант стійкості гліцинатних комплексів паладію (II) 50

Хімія високомолекулярних сполук

ОСТАШКО В.В., РЯБОВ С.В., КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., ЛАПТІЙ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., КОБИЛІНСЬКА В.І., ШАЛАМАЙ А.С. Інкапсулювання молекул-“гостей” у порожнині β -циклодекстрину 57

КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П., КУРТА О.С. Вплив природи карбоксилвмісного полімеру та йонів металу на стійкість плівки у водних розчинах солей 61

Содержание

Колонка редколлегии

ТАРАСЕВИЧ Ю.И. Кластеры в адсорбционных слоях и на поверхности твердых тел 3

Неорганическая и физическая химия

ЛАМПЕКА Р.Д., ПАВЛОВА С.В., ФРИЦКИЙ И.О., ИСКЕНДЕРОВ Т.С., СКОПЕНКО В.В. Анионные комплексы меди (II) с оксимами пирувилламинокислот 13

ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЕРЕМИН О.Г., ТИМУХИН Е.В. Взаимодействие, состав и оптические свойства фаз в системах $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ (Ln — Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) 18

ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.И., КОВАЛЕНКО Л.Л., МИРОШНИЧЕНКО А.П. Синтез и свойства твердых растворов $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$	23
ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., БУГАЕНКО В.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Растворимость оксидов металлов в расплаве $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$	28
СТАВИЦКАЯ С.С., СТРЕЛКО В.В., ПЕТРЕНКО Т.П., СЫЧ Н.В., ВИКАРЧУК В.М., ЦЫБА Н.Н., ТРОФИМЕНКО С.И. Структурно-сорбционные свойства углеродно-минеральных комбинированных сорбентов	33
ГОРБАЧУК Н.П., КИРИЕНКО С.Н., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО И.М. Термодинамические характеристики Er_5Ge_3 при низких температурах	42
Электрохимия	
СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Катодное восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водно-диметилформамидного раствора	46
КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., ЧОРНЕНЬКАЯ Н.В. Спектрофотометрическое и pH-потенциометрическое определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)	50
Химия высокомолекулярных соединений	
ОСТАШКО В.В., РЯБОВ С.В., КОБЫЛИНСКИЙ С.М., ЛАПТИЙ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., КОБЫЛИНСКАЯ В.И., ШАЛАМАЙ А.С. Инкапсулирование молекул-“гостей” в полости β -циклодекстрина	57
КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫК Л.П., КУРТА О.С. Влияние природы карбоксилсодержащего полимера и ионов металла на стойкость пленки в водных растворах солей	61

Contents

Editorial board's column

TARASEVICH Yu.I. Clusters in adsorption layers and on solid surfaces	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

LAMPEKA R.D., PAVLOVA S.V., FRITSKY I.O., ISKENDEROV T.S., SCOPENKO V.V. Copper (II) anionic complexes with oximes of pyruvylaminoacids	13
ZINCHENKO V.F., ERYOMIN O.G., TIMUKHIN Ye.V. Interaction, structure and optical properties of phases in systems $\text{LnF}_3-\text{Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{Ln}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$)	18
YANCHEVSKY O.Z., V'YUNOV O.I., KOVALENKO L.L., MYROSHNYCHENKO A.P. Synthesis and properties of solid solutions $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$	23
PSHENICHNYI R.N., BUHAENKO V.V., OMELCHUK A.A. Solubility of oxides metal in molten mixture $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$	28
STAVITSKAYA S.S., STRELKO V.V., PETRENKO T.P., SYTCH N.V., VIKARCHUK V.M., TZYBA N.N., TROFIMENKO S.I. Structural and adsorptive properties of the carbon-mineral combined materials	33
GORBACHUK N.P., KIRIYENKO S.N., SIDORKO V.R., OBUSHENKO I.M. Thermodynamic characteristics of Er_5Ge_3 at low temperatures	42

Electrochemistry

STEZERYANSKY E.A., GUR'YANOVA-DOSKOCH I.A., OMEL'CHUK A.A. Cathodic reduction of silver thiosulfate complexes from water-dimethylformamide solution	46
KUBLANOVSKY V.S., NIKITENKO V.N., CHORNENKAYA N.V. Spectrophotometric and pH-potentiometric determination of stability constant of <i>bis</i> (glycinato)palladium (II) complexes	50

Chemistry of High-Molecular Compounds

OSTASHKO V.V., RYABOV S.V., KOBYLINSKY S.M., LAPTIJ S.V., KERCHA Yu.Yu., KOBYLINSKAJA V.I., SHALAMAI A.S. Encapsulation of guest molecules into the β -cyclodextrin cavity	57
KISLENKO V.N., OLIJNYK L.P., KURTA O.S. Influence of nature of carboxyl containe polymer and metal ions on the stability of film in water salt solutions	61

Редколлегия Украинского химического журнала продолжает публикацию серии проблемных и обзорных статей ведущих химиков, посвященных актуальным вопросам современной фундаментальной и прикладной химии. В публикуемом ниже обзоре член-корреспондент НАН Украины Ю.И. Тарасевич на многочисленных примерах продемонстрировал перспективность кластерного подхода для изучения поверхности адсорбентов и структуры адсорбционных слоев. Принципиально новым представляется образование циклических структур из молекул воды и метанола вокруг активных центров гидрофобных и гидрофильных адсорбентов. Это заставляет по-новому взглянуть на роль гидратных (в общем случае сольватных) слоев в стабилизации дисперсных систем.

УДК 544:277:[544.723.22+544.726]

Ю.И. Тарасевич**КЛАСТЕРЫ В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ И НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Дано определение термина "кластер". На основе литературных и собственных данных рассмотрены состав и свойства различных кластеров на поверхности металлов, оксидов, алюмосиликатов. Показана перспективность использования кластерного подхода для анализа свойств поверхности и структуры адсорбционных слоев.

Термины "кластер", "кластерообразование", "кластеризация" получили широкое распространение в научной литературе. Однако удовлетворительное определение этих терминов отсутствует (см., например, [1, 2]).

Кластером будем называть группу атомов, ионов или молекул, непосредственно связанных между собой, реально существующих в той или иной системе или моделирующих ее при использовании кластерных методов расчета.

Началом использования кластерного подхода в химии следует считать 1939 год, когда известный российский физико-химик Н.И. Кобозев опубликовал свою знаменитую каталитическую теорию активных ансамблей [3—5]. Ее развитие можно найти в работах [6, 7].

В основе теории лежит положение о том, что для каждого каталитического процесса активным центром является ассоциированная группировка (ансамбль, кластер) из определенного числа n атомов катализатора. Эксперимент и расчеты показывают, что состав активных ансамблей (кластеров) близок к некоторому целому числу и для всех процессов дегидрирования и гидрирования кратных связей ($C=C$, $C\equiv C$, $C=N$) равен двум. Для некоторых процессов активными оказываются бо-

лее сложные центры, например, трехатомный при синтезе аммиака. Обнаружены и более сложные вторичные кластеры, такие как Pt_{6-7} , а иногда и еще более сложные образования, состоящие из 12—14 атомов платины [5].

Теория активных ансамблей практически не рассматривала, да на то время и не могла рассматривать, механизмы каталитического действия ассоциатов металлов на катализируемые молекулы. Может быть, поэтому Г.К. Боресков в своей книге [8] назвал ее "структурным увлечением". Но нельзя отрицать того факта, что эта теория положила начало кластерному подходу при обсуждении механизмов гетерогенного катализа. В настоящее время этот подход стал одним из основных направлений в гетерогенном катализе [9, 10]. Можно привести массу примеров активного участия кластеров в каталитических превращениях молекул. Например, тот же Г.К. Боресков в обзорной статье [11] показал, что наибольшую активность в реакции диспропорционирования циклогексана проявляют закрепленные на кремнеземе кластеры палладия с числом атомов Pd $n=3-5$.

Для химии и физики коллоидов наибольший интерес представляет приготовление материалов с нанесенными на их поверхность каталитическими

или адсорбционно активными кластерами. Хотя препаративный раздел получения таких материалов представляет собой коммерческую тайну фирм и исследовательских лабораторий, некоторые ответы на поставленный вопрос можно найти в обобщающих публикациях [12, 13].

Для понимания процессов, проходящих при образовании кластеров металлов на металлах, большую роль сыграл ионный микропроектор (ИМП), позволяющий непосредственно наблюдать диффузию на атомном уровне. Его применение позволило установить, что ряд металлов, таких как тантал, молибден, вольфрам, на поверхности кристаллов вольфрама образуют устойчивые димеры, а кластеры из нескольких адсорбированных атомов этих металлов принимают форму двумерных островков [14]. В то же время металлы рений, иридий, платина образуют на поверхности кристаллов вольфрама линейные цепочки, часто растущие параллельно друг другу на расстоянии около 1.5 нм. Показано, что в кластерах, состоящих из 9—10 атомов рения, связи между адсорбированными атомами металлов и подложкой ослаблены за счет образования связей внутри кластера [14].

В каталитической практике широкое применение нашел метод нанесения атомов металлов в полости и на внешнюю поверхность кристаллов синтетических цеолитов. Наиболее рациональный путь получения такого катализатора заключается во введении соединения металла в обменный комплекс цеолита с последующим восстановлением металла в токе водорода при повышенных температурах [15].

Аналогичный прием был использован нами [16, 17] для получения кластеров хемосорбированного диоксида марганца на внешней поверхности кристаллов клиноптилолита. Последние обрабатывали раствором азотнокислого марганца для замещения природных обменных катионов Ca^{2+} на внешней поверхности зерен цеолита катионами Mn^{2+} . Их затем окисляли KMnO_4 до MnO_2 . Кластеры диоксида марганца имели максимальный размер в поперечнике 3—5 мкм и прочно удерживались на цеолитном носителе. Поверхность S каталитически активных кластеров MnO_2 составляла 425 м²/г.

Диоксид марганца, нанесенный на поверхность клиноптилолита, образует с растворимым в воде кислородом промежуточный комплекс $\text{MnO}_2 \cdot \text{O}_2$, который и окисляет растворимый в ар-

тезианской воде двухвалентный марганец до нерастворимых оксидов трех- и четырехвалентного марганца [16, 17].

Большой практический интерес представляют углеродно-минеральные сорбенты (УМС), полученные на основе отработанных в процессе очистки ароматического сырья от непредельных углеводородов природных палыгорскитовых и палыгорскит-монтмориллонитовых глин (адсорбенты А-4 и А-4М). Очистка проводится при повышенных (150—200 °С) температурах и давлении (2 МПа). При этих условиях непредельные углеводороды полимеризуются и поликонденсируются на активных кислотных центрах минеральной матрицы и откладываются на ее мезопористой и макропористой поверхности в виде кластеров кокса размером 5—6 нм, имеющих состав $\text{CH}_{1.6}\text{--CH}_{1.7}$ [18].

На нефтехимических предприятиях России ежегодно около 2 тыс. тонн отработанного адсорбента А-4 с содержанием кокса 4—9 % направляется в отвал. Становится понятной важность использования вторичного отработанного адсорбента в производстве. Нами разработана энергосберегающая термопаровая активация кластеров кокса на поверхности сорбента при 500 °С [18]. В присутствии солей меди (II), играющих роль катализатора окисления кокса, температура активации снижается до 300—350 °С [19].

При термопаровой активации коксовых кластеров их концентрация на поверхности минеральной матрицы снижается, например с 9 до 7.5 % мас., само углеродное вещество обедняется водородом и имеет химический состав $\text{CH}_{1.4}\text{--CH}_{1.2}$, в углеродных кластерах развивается собственная микропористость. В основном благодаря последней УМС сорбируют вещества с малой молекулярной массой типа *n*-нитроанилина (табл. 1). Если отнести адсорбционную емкость УМС по *n*-нитроанилину к количеству углеродных кластеров на поверхности минеральных сорбентов, то сорбционная емкость углеродных микропористых кластеров по веществам с малой молекулярной массой сравнима (для УМС-500, $a \approx 260$ мг/г) или превосходит (для УМС-350, $a \approx 310$ мг/г) сорбционную емкость угля КАД-иодный (см. табл. 1).

Уголь сравнения КАД-иодный в отличие от типично микропористых углей типа АГ-3 содержит в своей структуре небольшое количество мезопор ($V_{\text{Me}} = 0.8$ см³/г) радиусом (r) 3.8 нм. В результате их наличия этот уголь довольно хоро-

Т а б л и ц а 1

Сравнительные адсорбционные характеристики углеродно-минеральных сорбентов и активного угля КАД-иодный

Адсорбат и его молекулярная масса (M)	Адсорбция, a , мг/г		
	КАД-иодный	УМС-500	УМС-350
НПАВ ОП-7, $M=492$	160	180	230
Прямой чисто голубой, $M=992$	26	66	—
n -Нитроанилин, $M=134$	280	20	28

шо поглощает молекулы больших размеров типа ОП-7 или красителя прямого чисто голубого. Однако данные таблицы убедительно показывают, что сорбционная емкость УМС по указанным веществам превосходит величины, характерные для угля КАД-иодный. Таким образом, применение УМС перспективно для удаления из воды молекул с повышенной молекулярной массой ($M=500$ — 1000). Кроме того, УМС следует использовать в качестве сорбционно активных фильтрующих материалов для очистки сточных вод от дисперсных примесей и масляных загрязнений [20]. Углеродно-минеральные сорбенты рационально применять в процессах очистки сточных вод тех химических предприятий, где в основном каталитическом процессе участвуют адсорбенты А-4 и А-4М. Этот путь реализован нами на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (Россия). Первые результаты по очистке его сточных вод от дисперсных примесей и нефтепродуктов с помощью УМС представлены в публикации [21].

Прямым продолжением работ по получению УМС на основе отработанных глин являются исследования по очистке парафина для пищевой промышленности от загрязняющих его веществ с помощью палыгорскита и разработка методов активации коксовых кластеров на поверхности отработанного сорбента. Вторая часть работы была выполнена нами совместно с польскими коллегами [22].

Перспективными с точки зрения дальнейшего практического использования являются работы по получению УМС из избыточного активного ила при биологической очистке сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности [23], по разработке УМС из отходов винодельческой промышленности [24].

Значительным достижением в области синтеза сорбционно активных материалов являются разработанные методы получения полусинтетических сорбентов на основе слоистых силикатов с введенными на их поверхность основными кластерными катионами алюминия, титана, хрома, циркония и др. В случае основных солей алюминия — это главным образом кластерные катионы состава $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_8]^{3+}$, далее Al_{13} , устойчивые в водном растворе в интервале pH 3.7—4.3 и мольном отношении OH/Al $n = 1.2$ — 2.3 [25, 26].

Толщина Δd этих кластерных катионов легко определяется рентгенографически после их введения в обменный комплекс слоистого силиката с расширяющейся структурной ячейкой монтмориллонита (в его межслоевые промежутки) и фиксации первого базального отражения d_{001} на дифрактограмме $\Delta d = d_{001} - 0.94 = 1.74 - 0.94 = 0.8$ нм, где 0.94 нм — толщина алюмосиликатного слоя монтмориллонита. Площадь поверхности (ω), занимаемая одним безводным кластером Al_{13} , составляет 1.0 — 1.1 нм² [27].

Большим преимуществом таких “кластеризованных” адсорбентов является то обстоятельство, что кластеры типа Al_{13} , будучи введенными в межслоевые промежутки монтмориллонита или другого слоистого силиката, фактически превращают этот минерал в сорбент со щелевидными микропорами. Кластерные катионы занимают примерно половину поверхности и внутреннего пористого пространства минерала с шириной микропор порядка: $\tau = \Delta d = 0.8$ нм. Вторая половина с поверхностью до 300 м²/г остается доступной для адсорбции и катализа.

Нами в лабораторных условиях реализованы три различных метода получения Al_{13} -сорбентов: с формированием Al_{13} -кластеров непосредственно в межслоевых промежутках Na-форм монтмориллонита [28], с формированием таких же кластеров, но в межслоевых промежутках Ca-форм минерала, предварительно стабилизированных полиэтиленгликолем [29], и, наконец, с формированием Al_{13} -катионов в растворе и затем их введением в обменный комплекс минералов с жесткой структурной ячейкой типа каолинита [27].

Введение в обменный комплекс слоистых силикатов кластерных катионов Al_{13} изменяет заряд

их частиц с отрицательного на положительный. Например, заряд частиц глуховского каолинита изменяется при этом с дзета-потенциала -18 до $+40$ мВ [27]. Это обеспечивает высокую сорбционную емкость каолинита по отношению к органическим анионам, в частности к фульвокислотам, которые при $\text{pH} > 3$, что выше точки нулевого заряда, существуют в растворе преимущественно в виде полианионов.

С катионами Al_{13} на поверхности каолинита полианионы фульвокислот взаимодействуют по нескольким механизмам [30]. Наиболее интересный из них — это взаимодействие ацетилацетона из боковых звеньев ароматических колец гуминовых веществ с координационно ненасыщенным ионом Al^{3+} поверхностного нанокластера Al_{13} . Это взаимодействие схематически показано на рис. 1. Хелатное кольцо плоское и симметричное. Ион Al^{3+} входит в структуру хелатного кольца, бу-

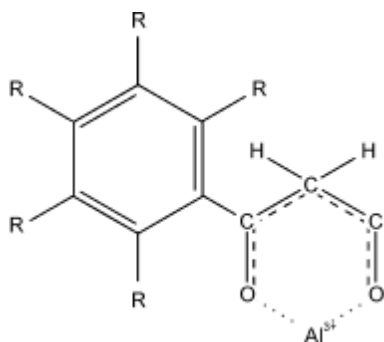


Рис. 1. Взаимодействие фрагмента фульвокислоты, содержащего β -дикетонную группу, с ионом Al^{3+} хемосорбированного на каолините Al_{13} -нанокластера.

дучи одновременно связанным с двумя атомами кислорода ацетилацетона. Под влиянием иона металла происходит перераспределение электронной плотности в кольце и выравнивание порядка всех связей углерод–углерод и углерод–кислород примерно до 1.5.

В результате сорбции фульвокислоты на модифицированном каолините мы наблюдали также низкочастотный сдвиг полосы при 1630 см^{-1} , характерной для валентных колебаний карбоксильных групп, до 1590 см^{-1} . Этот факт может служить основанием для утвер-

ждения о наличии водородной связи между карбоксильными группами сорбированных молекул фульвокислот с OH-группами Al_{13} -кластеров, которые, согласно данным, приведенным в работе [31], выступают в качестве кислотных центров Бренстеда.

Хемосорбционное взаимодействие фульвокислот с сорбированными нанокластерами Al_{13} является типичным примером правомочности тезиса известного специалиста в области теории химической связи Р. Хофмана: “хемосорбция как компенсация” [32]. Согласно этому тезису, предпочтительная геометрия адсорбционного комплекса определяется балансом между упрочнением связей поверхности с адсорбатом и ослаблением связей на поверхности и в молекулах адсорбата.

Материалы Al_{13} являются хорошими кислотно-основными катализаторами. Из табл. 2 видно, что алкилирование фенола непредельными соединениями деценом-1 и гексадеценом-1 эффективно протекает с применением катализатора Al_{13} -монтмориллонита [33]. Степень превращения олефинов при этом достигает 92.4 %, что в 1.25 раз выше, чем при использовании стандартного катализатора сульфокатионита.

Для разработки смешанных металлических или оксидных катализаторов важен вопрос формирования кластеров в недрах твердого раствора. Образование такого кластера (зародыша) оказывается возможным в результате флуктуационного преодоления энергетического барьера — повышения свободной энергии системы.

Изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) при образовании кластера в твердом растворе схематически представ-

Т а б л и ц а 2

Результаты алкилирования фенола деценом-1 (C_{10}) и гексадеценом-1 (C_{16}) в стандартных условиях с различными катализаторами

Катализатор	Олефин	t , °C	C_1	C_2	β
Сульфокатионит	C_{10}	120	91	9	74
	C_{16}	140	98	2	74
Монтмориллонит, активированный 20 %-й H_2SO_4	C_{10}	130	—	—	98.2
Al_{13} -монтмориллонит	C_{10}	140	60	6	92.4

П р и м е ч а н и е. Обозначения: t — температура реакции; C_1 и C_2 — содержание моно- и диалкилфенолов в реакционной смеси, % мас.; β — степень превращения олефинов, % мас.

лено на рис. 2 [34, 35]. Принимается, что каждый зародыш (кластер) представляет собой включение новой фазы в раствор и обладает всеми макроскопическими свойствами новой фазы. Полное изменение свободной энергии при образовании зародыша описывается двумя членами — объемным и поверхностным. Объемный член пропорционален разности удельных свободных энергий новой и старой фазы и объему зародыша, второй член пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения и площади поверхности. Зародыш, имеющий размер R_0 , является критическим.

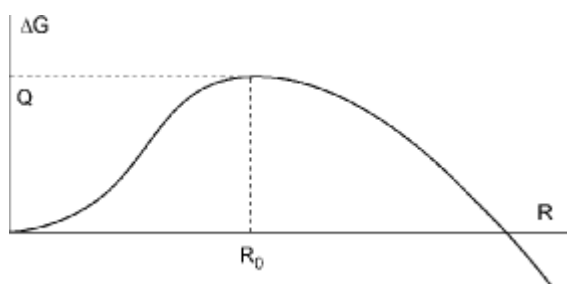


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша в твердом растворе.

Его образование связано с увеличением свободной энергии и поэтому может происходить только флуктуационным путем. Наличие компонентов изобарно-изотермического потенциала, обусловленных появлением межфазной поверхностной энергии и упругими напряжениями, наоборот, способствует образованию новой фазы. Влияние этих членов на общее значение ΔG будет возрастать с ростом зародыша (кластера), и поэтому кривая $\Delta G(R)$ при некотором R пересекает ось абсцисс и переходит в область отрицательных значений ΔG (см. рис. 2). Регистрируемый различными методами линейный размер зародышей l колеблется в пределах 2—10 нм. Так, например, для системы Ni—NiO $l = 5\text{—}7$ нм [10].

В теории сплавов кластеры рассматриваются как предшественники фазового расслоения [36]. Последнее может протекать двумя способами — на макро- и микроуровне [34]. Расслоение на макроуровне легко регистрируется рентгенографически и рассматривается как фазовый переход первого рода.

Сегрегация на микроуровне сопровождается образованием так называемых модулированных структур — основных объектов исследования в теории и практике сплавов [34]. В большинстве

случаев модулированные структуры возникают в системах, в которых выделение новой фазы происходит через промежуточный этап образования кластеров [34].

В работах [35, 37] было продемонстрировано, что сегрегацию смешанных систем на макро- и микроуровне удобно изучать на примере ионообменников, особенно с использованием в качестве последних слоистых силикатов. Причинами сегрегации в структуре этих сорбентов являются различия в размерах и гидратационных характеристиках обменивающихся ионов, которые обуславливают различные значения параметра "с" в мономещенных образцах. В смешанных (бионных) образцах эти различия в свойствах двух сортов ионов делают возможным их сосуществование в различных межслоевых промежутках ионообменников со слоистой структурой.

Сегрегация обменных катионов обеспечивает упорядоченное строение двух типов межслоевых промежутков. В них реализуется наиболее характерное для тех и других ионов окружение молекулами воды, максимально развитая сетка водородных связей между молекулами воды и поверхностными атомами кислорода. Сегрегированные структуры характеризуются отсутствием локальных механических напряжений, обычно возникающих при наличии в водно-ионных слоях двух сортов катионов.

Кроме различий в свойствах катионов, на сегрегацию большое влияние оказывают особенности строения самого слоистого ионообменника, и в первую очередь плотность и распределение слоевого заряда. Этот вопрос удобнее рассматривать, сопоставляя вермикулит и монтмориллонит. Первый минерал характеризуется более высокой плотностью слоевого заряда, менее подвижной кристаллической решеткой. Как следствие, для него более характерна сегрегация на макроуровне, когда целые кристаллиты (домены) предпочтительно насыщаются катионами одного сорта. В случае монтмориллонита более характерно неупорядоченное чередование отдельных пакетов с различными обменными катионами [37].

Обособление обменных катионов по отдельным пакетам слоистых силикатов во многом напоминает образование модулированных структур в твердых растворах. С помощью молекулярно-статистической термодинамики было убедительно показано [34], что полная энергия внутренних напряжений в кристалле, связанная с образовани-

ем включения в матрице, будет минимальна, если при заданном объеме включения плоскость сопряжения между ним и матрицей занимала бы максимально возможную площадь, то есть включение имело бы форму пластины, линейные размеры которой L намного превышают ее толщину D ($D/L \ll 1$).

Реально процесс уменьшения толщины пластинчатых включений в матрице не может идти бесконечно, так как лимитируется конкурирующим фактором — возрастанием энергии межфазных границ. В оптимальных условиях упругая энергия $\Delta E = \lambda \varepsilon_0^2 L D^2$, где λ — модуль упругости включения; ε_0 — деформация, характеризующая перестройку кристаллической структуры матрицы при фазовом превращении, имеет тот же порядок, что и энергия поверхностного натяжения σL^2 (где σ — коэффициент поверхностного натяжения, L^2 — площадь включения). Используя равенство $\lambda \varepsilon_0^2 L D^2 \sim \sigma L^2$, условие $D/L < 1$ и значения $\sigma = 10$ эрг/см², $\lambda \sim 10^{12}$ эрг/см³, $\varepsilon_0 = (10^{-3}—10^{-4})$, в работе [34] получили характерный размер одномерных модуляций (~ 1 нм), близкий к минимальной толщине сегрегированного слоя в монтмориллоните (1—1.8 нм). Это дает основание утверждать, что значения λ , ε_0 и σ между сегрегированными пакетами монтмориллонита близки к приведенным выше значениям для одномерной модулированной структуры твердого раствора.

Различие между одномерными упруго-концентрационными доменами в твердых растворах сплавов и сегрегированной структурой монтмориллонита заключается в периодичности чередования отдельных элементов структуры — сплавы представляют собой “сэндвич”, состоящий из относительно строго чередующихся пластинчатых включений двух равновесных фаз; в бионном же монтмориллоните строгая периодичность чередования пакетов, обогащенных катионами двух сортов, как правило, отсутствует.

Дальнейшее сопоставление упорядоченных сплавов и бионных минеральных ионообменников позволяет утверждать, что упорядочение обменных катионов двух сортов в структуре цеолитов следует рассматривать как образование трехмерной модулированной структуры в твердом растворе [34, 35].

Кластерообразование — широко распространенное явление. Оно характерно не только для поликомпонентных, но и для однокомпонентных систем. Например, при последовательном превра-

щении кокса в графит наблюдалось образование малых кластеров, их переход в микрокристаллитные домены, вертикальный и горизонтальный рост последних [38]. В структуре активных углей также существуют микрокристаллиты (домены). Их размер во многом зависит от гетероатомов, введенных в структуру углей [39].

Поверхность самих адсорбентов может служить и фактически является источником кластерообразования при адсорбции и хемосорбции. Лишь в крайне редком случае низкотемпературной адсорбции аргона на гладкой энергетически однородной поверхности графитированной термической сажи (ГТС) Carborack F удалось зафиксировать протяженную слоистую структуру адсорбированной фазы [40]. Можно также вспомнить данные работы [40] о сверхподвижной адсорбции ксенона на ртути, поверхность которой геометрически и энергетически предельно однородна. К энергетически однородной поверхности относится и поверхность силохрома, гидрофобизованного полиорганогидридсилоксаном. Адсорбция молекул бензола при комнатной температуре на этой поверхности также описывается сверхподвижной моделью [42].

Однако в подавляющем большинстве случаев поверхность твердых тел энергетически и геометрически неоднородна. Поэтому реализация равномерного адсорбционного слоя на такой поверхности затруднена. Даже на поверхности монокристаллов твердых металлов адсорбция газов носит “островной” характер. Так, на грани (110) вольфрама кислород адсорбируется в виде островков с линейными размерами, не превышающими 6 нм [43].

Графитированная термическая сажа, которая обычно используется в эксперименте, на базальной поверхности своих частиц, уже не говоря об их боковых гранях, содержит ступени роста, их изломы, дислокации и другие дефекты. Их наличие заставляет рассматривать базальные грани не в виде бесконечной поверхности, а как ограниченные площадки. Сами ступени роста, в свою очередь, являются ограниченными по длине участками, на которых молекулы адсорбируются в виде цепочек. Таким образом, адсорбционную систему следует рассматривать как совокупность одномерных, двумерных и трехмерных подсистем, находящихся в равновесии [44].

Результаты вычислительного эксперимента убедительно показали [45, 46], что адсорбированные молекулы инертных, не взаимодействующих спе-

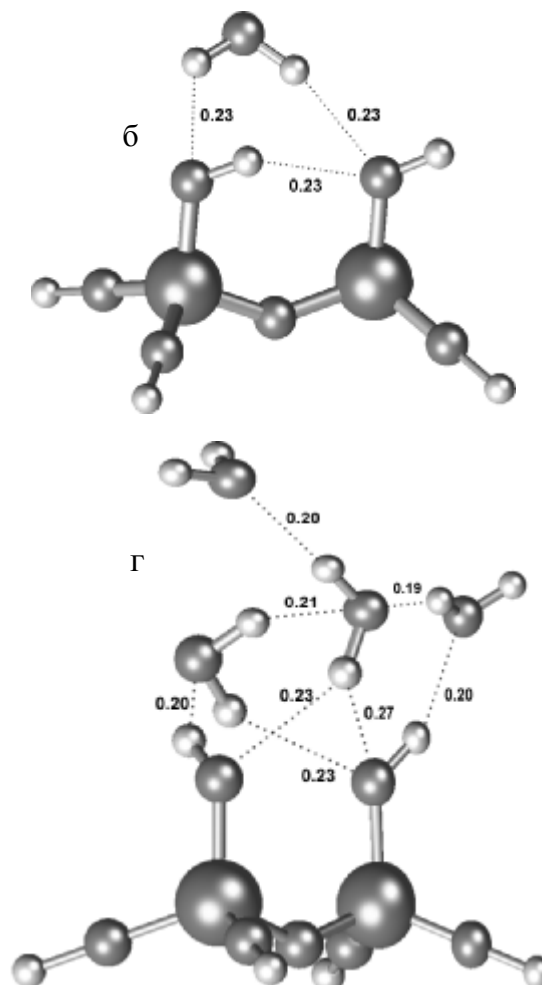
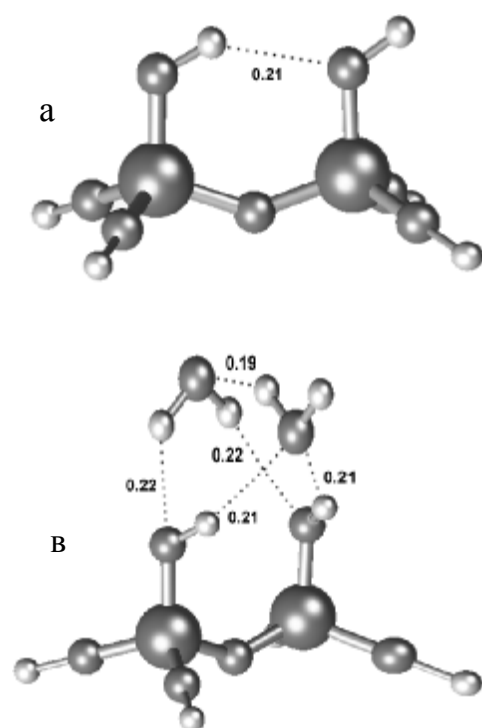


Рис. 3. Структура негидратированной вицинальной пары гидроксильных групп на поверхности аморфного кремнезема (*а*), пары, гидратированной одной (*б*), двумя (*в*) и четырьмя (*г*) молекулами воды. Пунктирными линиями соединены протоны и акцептирующие их атомы кислорода, участвующие в водородной связи. Соответствующие расстояния указаны в нанометрах.

цифически друг с другом, газов как в случае одномерной, так и двумерной системы, объединяются в кластеры с числом частиц в кластере от двух до восьми–десяти. Координационные числа молекул, объединенных в кластеры, колеблются от единицы (дуплеты) до трех–четырех. Важно, что частицы с координационным числом 6, соответствующим кристаллическому состоянию, отсутствуют. Это свидетельствует о том, что структура кластеров ближе к жидкости, чем к кристаллу.

Поверхностное кластерообразование четко проявляется при адсорбции полярных молекул на минеральных ионообменниках. Нами был развит координационный механизм адсорбции молекул воды, спиртов, аминов, нитрилов на слоистых силикатах [47]. Этот подход подразумевает формирование при адсорбции на поверхности слоистых силикатов комплексных катионов, включающих центральный ион и связанные с ним молекулы по-

лярных веществ. Такую группу следует рассматривать как кластер, во многом отражающий свойства адсорбционной системы. Причиной кластерообразования адсорбированных молекул полярных веществ на гидрофильной поверхности адсорбентов является энергетическая неоднородность активных центров последних. Типичным примером такого адсорбента является аморфный кремнезем. Он содержит на своей поверхности, кроме основного количества изолированных гидроксильных групп (~ 8 мкмоль/м²), до 10–12 % от общего количества вицинальных, то есть близко расположенных друг к другу гидроксильных, связанных взаимными водородными связями [48].

Совместные адсорбционные и калориметрические измерения показывают, что вплоть до $p/p_s = 0.25$ – 0.30 на изолированных гидроксильных группах кремнезема адсорбируются мономерные молекулы воды. В то же время на каждой

вицинальной паре гидроксильных уже при самых низких относительных давлениях формируется кластер из трех молекул воды [48].

Квантово-химические исследования, выполненные в нашем отделе Е.В. Аксененко, показали [49], что в рассматриваемом кластере (вицинальная пара гидроксильных — триада молекул воды) реализуются семь водородных связей. Из них каждая молекула воды обязательно участвует в водородной связи с одной гидроксильной группой из вицинальной пары (рис. 3).

Кластерообразование полярных молекул в адсорбционных слоях удобно рассмотреть на примере взаимодействия воды и метанола с ГТС. Поверхность последней в целом гидрофобна. Молекулы воды и метанола взаимодействуют с остаточными полярными группами на поверхности ее базальных и боковых граней. Количественные характеристики фенольных гидроксильных и карбоксильных центров на поверхности графитированной термической сажи и терморасширенного графита представлены в публикации [50].

Квантово-химические расчеты показывают [51, 52], что в окрестности активных гидрофильных центров на поверхности ГТС происходит формирование циклических структур за счет образования адсорбированными молекулами водородных связей как между собой, так и с адсорбционным центром (рис. 4). Близкие результаты были получены для системы ГТС—вода группой французских исследователей [53, 54]. Существование циклических структур из молекул воды на поверхности монокристаллов AgI было продемонстрировано в работе [55], а в жидкой воде — в публикации [56].

Образование циклических структур является энергетически выгодным, в их состав входят 6 “кислородных звеньев” (шесть молекул воды в жидкой фазе, пять молекул воды и фенольная гидрок-

сильная группа, четыре молекулы воды и карбоксильная группа на поверхности ГТС).

Кластерные модели используются в теориях адсорбции. Самая известная из них, теория БЭТ [57], основана на модели вертикально расположенных кластеров, состоящих из двух, трех и далее n молекул адсорбата. Последние взаимодействуют друг с другом с выделением теплоты конденсации только в пределах вертикального кластера. Молекулы соседних кластеров по определению не взаимодействуют друг с другом. Несмотря на это и на другие упрощающие допущения, уравнение БЭТ является важнейшим соотношением в адсорбционной практике и около 60 лет активно применяется исследователями при определении удельной поверхности дисперсных материалов.

Кластерный подход особенно широко используется при теоретическом изучении химии поверхности сорбентов и катализаторов. При выборе модельных кластеров важным является необходимость правильного отражения структуры материала и проявления этой структуры в свойствах поверхности. Наиболее широкое распространение кластеры получили при изучении металлических и простых оксидных катализаторов [10, 58]. Это объясняется не только практической важностью обсуждаемых систем, но относительной простотой выбора кластеров, включающих сравнительно небольшое число атомов, правильно отражающих структуру и поверхность материала.

Более сложным был выбор кластера при изучении ионообменных равновесий $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ на природном цеолите клиноптилолите. В этом случае за основу кластера была взята элементарная ячейка цеолита; в ней моделированию подвергался изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в структуре с тем, чтобы некаркасные катионы — компенсаторы избыточного отрицательного заряда — были локали-

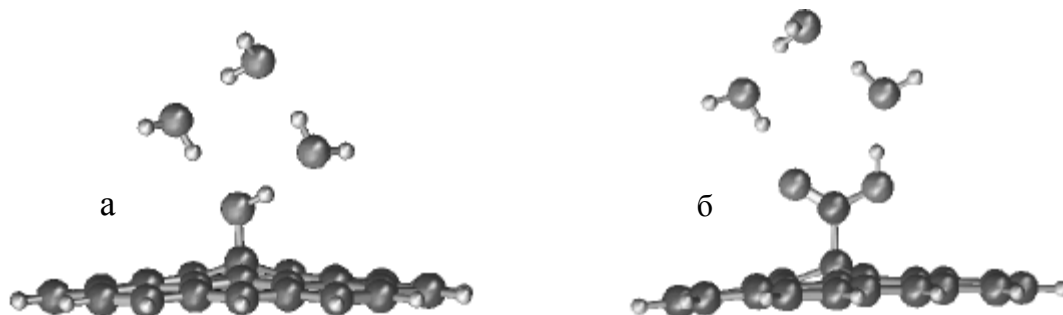


Рис. 4. Кластеры, образованные тремя молекулами воды на OH- (а) и COOH-группе (б) базальной поверхности графенового слоя ГТС.

зованы в десяти- или восьмичленных SiO-кольцах структуры [59, 60]. Последние исследования [61] показали, что полученная из квантово-химических расчетов избирательность клиноптилолита по отношению к Ca^{2+} и Mg^{2+} -катионам совпадает с результатами ионообменного эксперимента.

Наконец, для квантово-химических расчетов синтетических бор- и азотсодержащих углей авторы [39] использовали еще более сложные кластеры, содержащие вплоть до 252 атомов углерода. Полученные расчеты позволили объяснить электрохимические и другие физико-химические свойства этих практически важных сорбционно и каталитически активных материалов.

Подводя итог приведенным в настоящей статье данным, можно сделать вывод, что идентификация и изучение реально существующих кластеров на поверхности сорбентов и катализаторов, использование кластерного подхода для интерпретации экспериментальных результатов является заметным шагом в познании поверхности твердых тел и адсорбционных слоев, которые лауреат Нобелевской премии по химии Рональд Хофман [32] предложил рассматривать как "особое состояние вещества со своей химией".

РЕЗЮМЕ. Дано визначення терміну „кластер”. На основі літературних і власних даних розглянуто структуру, склад і властивості різних кластерів на поверхні металів, оксидів, алюмосилікатів. Показано перспективність застосування кластерного підходу до аналізу властивостей поверхні та структури адсорбційних шарів.

SUMMARY. The definition of term "cluster" is presented. The structure, composition and properties of various clusters formed on the surfaces of metals, oxides, aluminosilicates are considered on the basis of the data published earlier in the literature, and also on the basis of the data obtained by the author. It is shown that the cluster-based approach is promising for the analysis of the properties of surfaces and the structure of adsorption layers.

1. Глосарій термінів з хімії / Укладачі Й. Опейда, О. Швайка. -Донецьк: Вебер, 2008. -N3158-3162.
2. Кунц А. // Теория хемосорбции. -М.: Мир, 1983. -С.167-210.
3. Кобозев Н.И. // Журн. физ. химии. -1939. -13, № 1. -С. 1-26.
4. Кобозев Н.И. // Современные проблемы физической химии: В 10 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. -Т. 3. -С. 3-60.
5. Кобозев Н.И. Избранные труды: В 2 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. -Т. 1. -С. 134-178.

6. Курс физической химии: В 2 т. / Под общ. ред. Я.И. Герасимова. -М.: Химия, 1966. -Т. 2. -С. 355-363.
7. Лебедев В.П. // Современные проблемы физической химии: В 10 т. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. -Т. 3. -С. 61-142.
8. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. -М.: Наука, 1986.
9. Моисеев И.И. // Механизмы катализа: В 2 ч. -Новосибирск: Изд-во СО Наука, 1984. -Ч. 1. -С. 72-87.
10. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ: Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. Боресков Г.К. // Механизмы катализа: В 2 ч. -Новосибирск: Изд-во СО Наука, 1984. -С. 3-21.
12. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. -М.: Химия, 1991.
13. Schmid G. Clusters and Colloids. From theory to applications. -Weinheim-New York: VCH, 1994.
14. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. -М.: Мир, 1981.
15. Миначев Х.М., Исаков Я.И. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах: В 2 т. -М.: Мир, 1980. -Т. 2. -С. 154-219.
16. Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1997. -19, № 5. -С. 493-505.
17. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. // Там же. -2008. -30, № 2. -С. 159-170.
18. Тарасевич Ю.И. // Там же. -1989. -11, № 9. -С. 789-804.
19. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М. // Там же. -1989. -11, № 6. -С. 568-569.
20. Кульский Л.А., Тарасевич Ю.И., Шевчук Е.А., Иванова З.Г. // Там же. -1990. -12, № 1. -С. 15-18.
21. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Иванова З.Г. // Там же. -1990. -21, № 4. -С. 389-398.
22. Lebeda R., Chodorowski S., Skubiszewska-Zieba J., Tarasevich Yu.I. // Colloids and Surfaces. A. -2001. -178, № 1. -P. 113-128.
23. Стеценко Л.А., Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 2. -С. 175-180.
24. Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В. // Изв. ВУЗ'ов. Пищевая технол. -2001. -№ 2-3. -С. 44-47.
25. Bottero J.Y., Cases J.M., Flessinger F., Poirier J.E. // J. Phys. Chem. -1980. -84, № 22. -P. 2933-2939.
26. Bottero J.Y., Cases J.M. // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 319-331.
27. Лукьянова В.В., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. и др. // Химия и технол. воды. -2005. -27, № 5. -С. 415-423.
28. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. // Коллоид. журн. -1986. -48, № 3. -С. 505-511.
29. Тарасевич Ю.И., Сычев М.В., Приходько Р.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 10. -С. 88-91.
30. Тарасевич Ю.И., Лукьянова В.В., Тельбиз Г.М. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 1. -С. 45-49.

31. Zybkov S.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al. // Clays and Clay Miner. -1994. -**42**, № 4. -Р. 421—427.
32. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. -М.: Мир, 1990.
33. Тарасевич Ю.И., Рак В.С., Бондаренко С.В. и др. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 12. -С. 3310—3315.
34. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. -М.: Наука, 1974.
35. Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1982. -**4**, № 1. -С. 22—28.
36. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. -М.: Мир, 1980.
37. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1978. -№ 6. -С. 80—87.
38. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
39. Селективная адсорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
40. Устинов Е.А. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 12. -С. 2367—2375.
41. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
42. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Bondarenko S.V., Aksenenko E.V. // Colloids and Surfaces A. -2004. -**245**, № 1. -Р. 169—176.
43. Эйништейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж. // Теория хемосорбции. -М.: Мир, 1983. -С. 256—327.
44. Шимулис В.И., Грязнов В.М., Вернов А.В. // Адсорбция и адсорбенты. Тр. Шестой Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: Наука, 1987. -С. 24—29.
45. Шимулис В.И., Вернов А.В., Андрюшин А.В. // Современные проблемы теории адсорбции. Тр. Седьмой международной конф. по теорет. вопросам адсорбции: В 2-х т. -М.: Изд-во ПАИМС, 1995. -Т. 2. -С. 248—254.
46. Шимулис В.И., Артюхов А.В. // Теория и практика адсорбционных процессов. Тр. Восьмой междуна-род. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: ГНЦ РФ НИОПИК, 1997. -С. 30—34.
47. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности сло-истых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
48. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1985. -**51**, № 2. -С. 133—140.
49. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Теорет. и экспе-рим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 283—289.
50. Tarasevich Yu.I., Bondarenko S.V., Zhukova A.I. // Adsorption. -2005. -**11**, № 3-4. -Р. 385—391.
51. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 176—182.
52. Tarasevich Yu.I., Aksenenko E.V., Zhukova A.I., Bondarenko S.V. // Adsorption Sci. and Technology. -2008. -**26**, № 1-2. -Р. 47—57.
53. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Comput. Lett. -2005. -**1**, № 4. -Р. 277—287.
54. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Chem. Phys. Lett. -2005. -**406**, № 4-6. -Р. 430—435.
55. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. -2006. -**68**, № 5. -С. 691—703.
56. Новаковская Ю.В. // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 2. -С. 272—281.
57. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. -М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
58. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаи-модействие газов с поверхностью твердых тел. -М.: Наука, 1988.
59. Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I. // J. Ion Exchange. -2003. -**14**, Suppl. -Р. 17—20.
60. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Теорет. и экспе-рим. химия. -2004. -**40**, № 6. -С. 357—362.
61. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Krysenko D.O., Akse-nenko E.V. // Adsorption Sci. and Technol. -2007. -**25**, № 1-2. -Р. 45—54.

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

Поступила 20.05.2009

УДК 541.49

Р.Д. Лампека, С.В.Павлова, И.О. Фрицкий, Т.С. Искендеров, В.В. Скопенко

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С ОКСИМАМИ ПИРУВИЛАМИНОКИСЛОТ

Синтезированы и исследованы методами ИК-, электронной, ЭПР-спектроскопии и электроспрей масс-спектрометрии 7 новых анионных координационных соединений меди (II) с оксимами пирувиламино кислот. Показано, что лиганды входят в состав комплексов в виде трехзарядных анионов. Установлено, что комплексы имеют биядерное строение, при этом ионы меди (II) связаны двумя оксиматными (–N,O–) мостиками.

В последние годы оксимы пирувиламино кислот ($L, CH_3-C(=NOH)-C(=O)-NH-CH(R)-COOH$)* привлекают внимание исследователей как перспективный класс полидентатных лигандов, способных образовывать с ионами переходных металлов устойчивые координационные соединения различных типов [1–6]. Ранее было показано, что оксимы пирувиламино кислот могут входить в состав комплексов 3d-металлов как в качестве нейтральных лигандов [2], так и одно- [3, 6], двух- [3] и трехзарядных [1, 4] ацидолигандов. При этом они способны к депротонированию карбоксильной, амидной и оксимной группы. В большинстве описанных ранее соединений оксимы пирувиламино кислот проявляли тридентатный {N(оксим), N(амид), O(карбоксилат)} [1, 3, 4] либо, в случае координационных полимеров, бидентатно-мостиковый {(N(оксим), O(амид)); {O(карбоксилат)} способ координации [5–7]. Несмотря на наличие в составе оксимов пирувиламино кислот двух эффективных донорных групп, способных к мостиковой координации (оксимной и карбоксильной), до настоящего времени не сообщалось о получении дискретных би- и полиядерных соединений на основе L.

Настоящая работа посвящена синтезу и результатам исследования анионных координационных соединений меди (II) с оксимами пирувиламино кислот, имеющих биядерное строение.

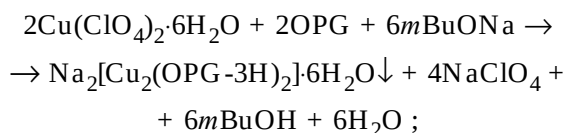
Координационные соединения меди (II) состава $Cat_2[Cu_2(L-3H)_2]nH_2O$ ($Cat^+ = Na^+, K^+, NH_4^+, Tl^+$; $n = 4$ или 6) были синтезированы как из водных, так и неводных сред. $Na_2[Cu_2(OPG-3H)_2] \cdot 6H_2O$ получали смешиванием раствора $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1.5 ммоль) в 5 мл этанола с раствором OPG (1.5

ммоль) в 15 мл этанола и с последующим добавлением этанольного раствора *трет*-бутилата натрия (4.5 ммоль) при температуре 50–60 °С. После добавления основания из раствора выделялся темно-зеленый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом, затем ацетоном и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход после перекристаллизации из смеси вода—этанол (3:1) составил 75 %.

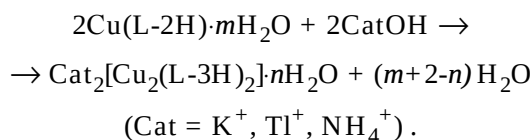
Комплексы состава $(NH_4)_2[Cu_2(L-3H)_2] \cdot 4H_2O$ ($L = OPG, OPA$) получали растворением навески соответствующих внутрикомплексных соединений состава $Cu(L-2H) \cdot mH_2O$ [3] в 25 %-м водном растворе аммиака с последующим кипячением смеси (30 мин) на водяной бане. После упаривания полученных растворов в эксикаторе образовывались темно-зеленые порошки, которые промывали этанолом, перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси (1:1) и высушивали.

Комплексы состава $K_2[Cu_2(L-3H)_2] \cdot nH_2O$ ($L = OPG, OPM, OPPh$) и $Tl_2[Cu_2(OPPh-3H)_2] \cdot 4H_2O$ синтезировали растворением взятого в небольшом избытке соответствующего внутрикомплексного соединения в метанольном растворе КОН или водном растворе TlOH с последующим фильтрованием. При упаривании фильтратов кристаллизовались фазы продуктов.

Представленные методики синтезов могут быть проиллюстрированы следующими схемами:



* Условные обозначения L: OPG — оксим пирувилглицина, OPA — оксим пирувил-L-аланина, OPM — оксим-L-метионина, OPPh — оксим пирувил-L,β-фенилаланина.



Анализ синтезированных соединений на содержание углерода, водорода и азота проводили на автоматическом анализаторе фирмы Carlo Erba (Италия) (модель MOD-1106), на содержание меди — комплексонометрически. Перед проведением титрования навески исследуемых комплексов разлагали путем кипячения в течение 1—1.5 ч в смеси 2 мл концентрированной серной кислоты с 1 г персульфата натрия, затем еще в течение 1 ч с добавлением 2 мл концентрированной азотной кислоты.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 (Carl Zeiss Jena) в области 400—40000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов, а также спектры диффузного отражения поликристаллических образцов (СДО) регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS M40 (Carl Zeiss Jena) в диапазоне 30000—11000 см⁻¹.

Магнитную восприимчивость координаци-

онных соединений измеряли по методу Гюи при температуре 293 К. При расчете магнитных моментов использовали поправки на диамагнетизм [8, 9] и учитывали температурно-независимый парамагнетизм [8, 9]. Электропроводность водных растворов синтезированных комплексов измеряли в термостатируемой ячейке с помощью автокомпенсационного моста переменного тока Р-5010 при температуре 298 ± 1 К и концентрации растворов 1·10⁻³ моль/л. Спектры ЭПР поликристаллических образцов, жидких и замороженных растворов записывали на радиоспектрометре YES-3BX фирмы RADIOPAN (Польша), оборудованного ЯМР-магнетометром для нанесения меток поля. Электроспрей масс-спектры (ESI), в режиме регистрации отрицательных заряженных частиц, получали на масс-спектрометре Finnigan TSQ 700. Образцы растворяли в метаноле или смеси метанол—вода (1:2), концентрация растворов составляла 0.1—1 мг/мл. Ионы определяли сканированием в диапазоне *m/z* 50—1500.

Все выделенные анионные комплексы меди (II) окрашены в темно-зеленый или сине-зеленый цвет и устойчивы на воздухе. Они хорошо растворимы в воде, однако растворимость в спиртах раз-

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа, молярной электропроводности и электроспрей масс-спектрометрии анионных комплексов меди (II)

Соединение	Содержание, % *				λ (H ₂ O), см ² / Ом·моль	<i>m/z</i> (интенсивность, %) ЕСИ-МС
	C	H	N	Cu		
K ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂ ·4H ₂ O	$\frac{20.30}{19.93}$	$\frac{3.07}{2.67}$	$\frac{9.47}{9.52}$	$\frac{21.49}{21.05}$	186	440.9(100) [M+H ⁺] ⁺ 478.9(35) [M+K ⁺] ⁺
Na ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂ ·6H ₂ O	$\frac{20.17}{20.43}$	$\frac{3.72}{3.03}$	$\frac{9.41}{9.18}$	$\frac{21.35}{21.00}$	200	440.9(65) [M+H ⁺] ⁺ 462.9(100) [M+Na ⁺] ⁺
(NH ₄) ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂ ·4H ₂ O	$\frac{21.86}{21.75}$	$\frac{4.77}{4.74}$	$\frac{15.30}{15.22}$	$\frac{23.13}{23.55}$	208	
(NH ₄) ₂ [Cu ₂ (OPA-3H) ₂ ·4H ₂ O	$\frac{24.96}{24.46}$	$\frac{5.24}{5.13}$	$\frac{14.55}{14.32}$	$\frac{22.01}{22.34}$	202	469.0(100) [M+H ⁺] ⁺
K ₂ [Cu ₂ (OPM-3H) ₂ ·4H ₂ O	$\frac{25.98}{26.32}$	$\frac{4.09}{4.33}$	$\frac{7.57}{7.45}$	$\frac{17.18}{17.00}$	195	626.9(100) [M+H ⁺] ⁺
K ₂ [Cu ₂ (OPPh-3H) ₂ ·6H ₂ O	$\frac{35.37}{35.68}$	$\frac{3.73}{4.24}$	$\frac{6.72}{6.93}$	$\frac{15.61}{15.73}$	193	621.0(100) [M+H ⁺] ⁺ 659.0(80) [M+K ⁺] ⁺
Tl ₂ [Cu ₂ (OPPh-3H) ₂ ·4H ₂ O	$\frac{26.08}{26.15}$	$\frac{2.54}{2.74}$	$\frac{5.13}{5.08}$	$\frac{11.44}{11.52}$	190	

* В числителе — вычисленные значения, в знаменателе — найденные.

Т а б л и ц а 2

ИК-, электронно-спектральные и магнетохимические характеристики анионных комплексов меди (II)

Соединение	$\nu_{\text{макс}}, \text{ см}^{-1}$ (ЭСП)	$\epsilon,$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{макс}}$ (СДО)	$\nu_{(\text{N-O})}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\mu_{\text{эф}}^*,$ М.Б.
			см^{-1}			
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400	(186)	17400 25500	1130	1385	1.04
$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16440 27400	(195) (1275)	16500 25700	1133	1395	1.12
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400 26800	(180) (1050)	16900 26000	1132	1400	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{OPA-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16300 26500	(184) (890)	16800 26000	1130	1400	1.21
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPM-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400	(185)	16400 25000	1130	1395	1.06
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPPh-3H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16350	(175)	16450	1135	1395	1.14
$\text{Ti}_2[\text{Cu}_2(\text{OPPh-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16300	(170)	16450	1130	1390	

* На один ион меди.

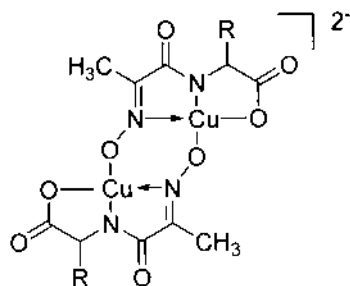
лична: в то время как OPG-содержащие комплексы плохо растворимы в метаноле и практически не растворимы в этаноле, OPA, OPM и OPPh-содержащие соединения довольно хорошо растворимы в обоих указанных растворителях. В ацетоне, эфире, хлороформе исследуемые соединения не растворяются. Величины молярной электропроводности водных растворов характеризуют рассматриваемые комплексы как электролиты 2:1-типа (табл. 1).

В состав анионных комплексов меди (II) входят трехзарядные остатки лигандов. При этом последние в комплексных анионах координированы, очевидно, N,N',O-тридентатно через атомы азота депротонированной оксимной, амидной и карбоксильной групп. В пользу реализации такого способа координации говорят данные ИК-спектров (табл. 2). Положение полос $\nu_{\text{N-O}}$ (1130—1135 см^{-1}), претерпевающих значительный высокочастотный сдвиг ($\Delta\nu = 100\text{—}120 \text{ см}^{-1}$), по сравнению со спектрами “свободных” лигандов, свидетельствует о депротонировании оксиминогруппы и координации ее через атом азота [10—12]. Это отражается в существенно более высоких значениях $\Delta\nu$, чем в случае внутрикомплексных соединений меди (II) ($\Delta\nu = 40\text{—}60 \text{ см}^{-1}$), в составе которых оксимные группы лигандов остаются протонированными [3]. Интересно, что величина высокочастотного сдви-

га $\nu_{\text{N-O}}$ для ИК-спектров анионных комплексов меди заметно меньше по сравнению с таковыми моноядерных анионных комплексов кобальта (III) и никеля (II) с L [4, 5]. Данный эффект может объясняться –N,O– мостиковой координацией оксиминогруппы. Частоты ν_{s} и $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ практически не изменяют своего положения по сравнению с таковым в спектрах калиевых солей соответствующих лигандов. В области 1600—1700 см^{-1} наблюдаемые полосы плохо разрешены и в ряде случаев регистрируются в виде плечей. Широкие полосы поглощения молекул воды $\nu_{\text{O-H}}$ обнаруживаются при 3200—3600 см^{-1} .

Электроспрей масс-спектры синтезированных комплексов свидетельствуют об их биядерном строении (табл. 1). В спектрах всех соединений регистрируются интенсивные сигналы однозарядных квазимолекулярных ионов типа $[\text{Cu}_2(\text{L}-3\text{H})_2 + \text{Cat}^+]^+$ или $[\text{Cu}_2(\text{L}-3\text{H})_2 + \text{H}^+]^+$. Характер распределения сигналов в изотопных паттернах свидетельствует о присутствии двух ионов меди в составе комплексных частиц. В спектрах некоторых комплексов присутствуют сигналы двух квазимолекулярных ионов, соответствующих присоединению протона и различных однозарядных катионов металлов к комплексному аниону. Так, например, в спектре $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируются 2 сигнала квазимолекулярных ионов — $[\text{Cu}_2(\text{OPG}-$

$3\text{H})_2 + \text{H}^+]$ (65 % интенсивности) и $[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2 + \text{Na}^+]$ (100 % интенсивности). Сигналы двухзарядных частиц в спектрах не зафиксированы. Также наблюдаются малоинтенсивные (<15 %) сигналы моноядерных частиц $[\text{Cu}(\text{L}-3\text{H})]$. Таким образом, результаты масс-спектрометрических, магнетохимических и ЭПР-спектральных исследований свидетельствуют о димерном строении синтезированных комплексов и реализации заметного обменного взаимодействия между ионами меди (II). Наиболее вероятным мотивом димеризации представляется взаимодействие двух 1:1-моноядерных фрагментов с (N,N',O)-тридентатно-координированным лигандом с образованием двух (–N,O–) оксиматных мостиков. Предполагаемое строение синтезированных комплексов приведено ниже:

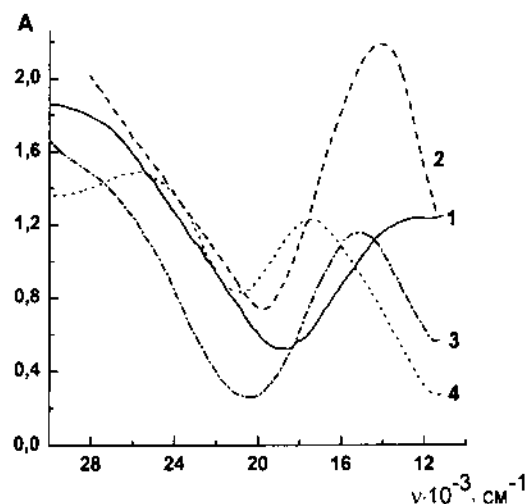


В результате такого взаимодействия в комплексе образуется биметалльный 6-членный цикл. Вероятно, в настоящем случае реализуется структура с образованием оксиматных мостиков, что подтверждается данными ИК-спектроскопии; кроме того, оксимные группы характеризуются намного более выраженной склонностью к образованию устойчивых мостиков с ионами меди (II), чем карбоксилатные.

В спектрах ЭПР поликристаллических комплексов регистрируются сильно уширенные сигналы, и разделение параллельной и перпендикулярной составляющих возможно только для спектров $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Рассчитанные из спектра ЭПР величины $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ составляют соответственно 2.246 и 2.042. Значение $g_{\parallel}$ очень близко к величинам, полученным при исследовании внутрикомплексных соединений меди (II) с оксимами пирувиламино кислот [3], что может свидетельствовать об однотипном строении экваториального координационного узла CuN_2O_2 в обоих классах рассматриваемых комплексов. Сильное уширение сигналов в спектрах ЭПР, очевидно, связано с заметными обменными взаимодействиями. Величи-

ны эффективных магнитных моментов комплексов при комнатной температуре (табл. 2) свидетельствуют о том, что указанные обменные взаимодействия весьма значительны.

ЭСП и СДО рассматриваемых соединений информативны при сопоставлении их со спектрами комплексов меди (II) катионного и нейтрального типов [1–3] (табл. 2). Положение максимума в видимой области спектра в ряду: хлоридные комплексы $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$, катионные пиридин-содержащие комплексы $[\text{CuPy}(\text{L}-\text{H})]\text{NO}_3$, координационные полимеры $\text{Cu}(\text{L}-2\text{H})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — анионные комплексы, сдвигается в сторону высоких частот, при одновременном возрастании молярных коэффициентов экстинкции. А именно, 12000–12500 см^{-1} ($\epsilon = 70 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — для хлоридных комплексов, 14800–15000 см^{-1} ($\epsilon = 70\text{—}100$) — для пиридин-содержащих комплексов, 14000–15000 см^{-1} — для внутрикомплексных соединений и 16300–17400 см^{-1} ($\epsilon = 180\text{—}195$) — для анионных комплексов меди (рисунок). Такие изменения могут сви-



Электронные спектры отражения комплексов меди (II): 1 — $\text{Cu}(\text{OPG})_2\text{Cl}_2$; 2 — $\text{Cu}(\text{OPG}-2\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CuPy}(\text{OPG}-\text{H})\text{ClO}_4$; 4 — $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

детельствовать о последовательном усилении экваториального поля, создаваемого донорными атомами лигандов. Наблюдаемая тенденция реализуется первоначально по причине увеличения числа координированных атомов азота. Дальнейшему увеличению силы поля при переходе от внутрикомплексных к анионным соединениям способствует депротонирование оксиминогруппы. Одновременно, с усилением экваториального поля, возра-

стает степень тетрагонального искажения в координационной сфере Cu (II) и координация аксиальных лигандов становится энергетически невыгодной. Довольно высокочастотное для хромофоров, содержащих всего два атома азота, положение максимумов в электронных спектрах рассматриваемых комплексов анионного типа свидетельствует о высокой степени такого искажения, характерного для четырехкоординационных планарных и искаженно-планарных комплексов [14]. В электронных спектрах всех анионных комплексов отмечаются ППЗ при $\sim 26000 \text{ см}^{-1}$, характерные для димерных оксиматных и карбоксилатных комплексов меди (II) и связанные с переносом заряда с атома кислорода на ион меди (II).

Синтезированные анионные соединения являются устойчивыми в растворах. Об этом, в частности, свидетельствует одинаковое положение максимумов *d-d*-переходов в ЭСП всех синтезированных соединений (16400 см^{-1}) и в СДО комплексов $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2]6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPM}-3\text{H})_2]4\text{H}_2\text{O}$. Несколько отличающееся положение максимумов в СДО калий- и аммонийсодержащих комплексов на основе OPG связано, по-видимому, с эффектом присутствия различных катионов. С другой стороны, необходимо учитывать, что при растворении комплексов, имеющих в кристаллической фазе димерное строение за счет оксиматных мостиков, может происходить разрушение некоторых связей металл—кислород, приводящее к образованию комплексных мономерных частиц и замещению донорных атомов оксимного кислорода в координационной сфере молекулами воды. Однако данные масс-спектрометрии говорят о том, что такие процессы могут происходить лишь в незначительной степени (см. выше). Известно, что замещение такого рода практически не сказывается на положении максимума в ЭСП [15], что имеет место и в рассматриваемых случаях.

Присутствие молекул воды в составе комплексов, по-видимому, обусловлено их участием в координации катионов щелочных металлов или аммония. Ионогенная природа анионных комплексов придает им, в отличие от внутрикомплексных соединений меди (II) с оксимами пирувил-аминокислот [3], хорошую растворимость в протонодонорных растворителях.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами ІЧ-, електронної, ЕПР-спектроскопії та електроспрей мас-спектрометрії 7 нових аніонних координаційних сполук міді (II) з оксимами пірувіламінокислот. Показано, що ліганди входять у склад комплексів у вигляді трьохзарядних аніонів. Встановлено, що комплекси мають бінарну будову, при цьому йони міді (II) зв'язані двома оксиматними (–N,O–) містками.

SUMMARY. New seven copper (II) anionic coordination compounds on the basis of oximes of pyruvylaminoacids were synthesized and investigated by IR, UV-vis, EPR-spectroscopy and electro-spray ionization (ESI) mass-spectrometry. It was shown that the complexes have a binuclear structure where ligands are tricharged and copper (II) ions are connected through the two oximate (–N,O–) bridges.

1. Лампека Р.Д., Дворкин А.А., Симонов Ю.А. и др. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 458—461.
2. Фрицкий И.О., Лампека Р.Д., Власова К.В., Слива Т.Ю. // Вісн. Київ. націон. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -**41**. -С. 7—9.
3. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицкий И.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
4. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Skopenko V.V. et al. // Z. Naturforsch., B. -1993. -**48b**, № 3. -P. 270—276.
5. Фрицкий И.О., Лампека Р.Д., Скопенко В.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 5. -С. 805—810.
6. Кравцов В.Х., Симонов Ю.А., Скопенко В.В. и др. // Там же. -1993. -**38**, № 12. -С.1981—1987.
7. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta Cryst. -1993. -**C49**, № 6. -С. 1041—1044.
8. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. -М.: Наука, 1980.
9. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
10. Домасевич К.В., Скопенко В.В., Герасимчук Н.Н. // Докл. АН УССР. -1989. -№ 5. -С. 27—32.
11. Natarajan C., Hussain A.N. // Indian J. Chem. -1983. -**A22**, № 6. -P. 527—528.
12. Lacey M.J., McDonald C.G., Shanon J.S. // Austral. J. Chem. -1973. -**26**, № 1. -P. 263—268.
13. Dobosz A., Dudarenko N.M., Fritsky I.O. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -№ 5. -С. 743—749.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т.2. -С. 5—250.
15. Sigel H., Martin R.B. // Chem. Rev. -1982. -**82**, № 4. -P. 385—426.

УДК 543.424.4:546.659.2/3'661'655.3/4'656'663

В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Є.В. Тімухін

ВЗАЄМОДІЯ, СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ У СИСТЕМАХ $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln} \text{— Sm, Eu; Ln}' \text{— Ce, Pr, Tb}$)

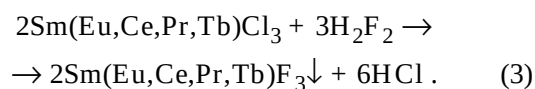
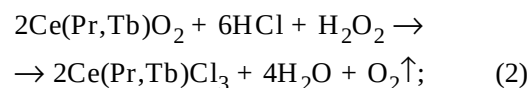
Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) досліджено взаємодію між компонентами систем фторидів лантанідів, схильних до зміни валентного стану, а саме, самарію, європію, церію, празеодиму та тербію. Встановлено, що при високотемпературній обробці систем $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln} \text{— Sm, Eu; Ln}' \text{— Ce, Pr, Tb}$) еквімолярного складу спостерігається утворення фаз, нестабільних за звичайних умов. Взаємодія компонентів супроводжується виникненням інтенсивних і широких смуг поглинання в УФ-діапазоні спектру та деформацією характерних для йонів Ln (III) та Ln' (III) піків електронних переходів у видимому та близькому ІЧ-діапазонах спектру. Обговорено можливі механізми взаємодії на базі уявлень про стабілізацію певних валентних станів лантанідів за рахунок комплексоутворення.

Лантаніди Sm, Eu; Yb, Tm та Ce, Pr, Tb у своїх сполуках, крім звичного ступеня окиснення (+3), схильні до прояву нижчого (+2 у випадку перших) або вищого (+4 у випадку других) ступенів окиснення [1, 2]. Особливо значну здатність до стабілізації таких валентних станів лантаніди виявляють у складних системах (тверді розчини, складні сполуки тощо) та за екстремальних умов (високі температури, радіація, глибокий вакуум). На прикладі квазібінарних систем фторидів $\text{EuF}_3\text{—CeF}_3$ [3] та $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ [4] нами встановлено факт глибокої взаємодії між компонентами при високих температурах, що проявляється у великій зміні фазового складу аж до появи у значній кількості фаз складу LnF_{2+x} , а також у радикальній зміні оптичних характеристик (зокрема, появи широкої смуги з високою інтенсивністю в УФ-діапазоні спектру). Її суть полягає у перебігові реакцій окиснення—відновлення зі стабілізацією валентних станів Ln (II) ($\text{Ln} \text{— Eu, Yb}$) та Ce (IV) у складних фторидних сполуках типу LnCeF_6 та/або Ln_2CeF_8 і твердих розчинах за їх участю. Певну роль у цих процесах відіграє (особливо при температурах понад 1000 °C) випаровування відносно легкої сполуки CeF_4 , що зсуває рівновагу у бік стабілізації зазначених фаз. Усе це зумовлює суттєво інконгруентний характер термічного випаровування систем $\text{Eu(Yb)F}_3\text{—CeF}_3$ і, як своєрідний наслідок, до одержання покриттів з високими оптичними і експлуатаційними характеристиками [5].

Однак на відміну від EuF_2 (YbF_2) та CeF_4 фториди Sm (II), Pr (IV) і Tb (IV) є значно менш стабільними. Тому актуальним є питання про можливість взаємодії у квазібінарних фторидних

системах зазначених лантанідів.

Вихідні компоненти (SmF_3 , EuF_3 , CeF_3 , PrF_3 та TbF_3) синтезовано з оксидів відповідних лантанідів шляхом їх послідовного розчинення у хлороводневій кислоті та наступного висадження концентрованою фтороводневою кислотою. У випадку оксидів складу CeO_2 , Pr_6O_{11} та Tb_4O_7 , тобто сполук, що містять Ln (IV), на стадії розчинення додавали пероксид водню як відновник. Реакції можуть бути описані наступними рівняннями:



Осади фторидів ретельно промивали, висушували над плавним лугом у вакуумі (для остаточного видалення води та залишків кислоти), а потім витримували у помірному вакуумі (форвакуумна помпа) при 500 °C протягом 15—20 хв. Осушені продукти перетоплювали у графітових тиглях в інертній (He) атмосфері. Перетоплені зразки мали наступний колір: SmF_3 та EuF_3 — білий з жовтуватим відтінком, CeF_3 — білий з рудуватим відтінком, PrF_3 — жовто-зелений, TbF_3 — білий.

Для вивчення взаємодії зразки вихідних фторидів ретельно розтирали, змішували й пресували у таблетки $\sim \varnothing 20$ мм та завтовшки ~ 15 мм. Таблетки вміщували у скловуглецевий тигель і спікали шляхом послідовного прожарювання при 700, 800, 900, 1000 (подекуди до 1100 °C) з витримкою при кожній температурі протягом двох годин в

Т а б л и ц я 1

Результати РФА зразків індивідуальних фторидів лантанідів

Ln(Ln')F ₃	Тип структури (сингонія)	Параметри ґраток, нм					
		Експеримент			Літературні дані [7]		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
SmF ₃	α-SmF ₃ (ромбічна)	—	—	—	0.6669	0.7059	0.4405
EuF ₃	α-EuF ₃ (ромбічна)	0.6616	0.7013	0.4390	0.6622	0.7019	0.4396
CeF ₃	CeF ₃ (гексагональна)	0.7129	0.7129	0.7287	0.7112	0.7112	0.7279
PrF ₃	PrF ₃ (гексагональна)	—	—	—	0.7075	0.7075	0.7238
TbF ₃	α-TbF ₃ (ромбічна)	—	—	—	0.6513	0.6949	0.4384

інертній атмосфері. Деякі зразки також додатково прожарювали у помірному вакуумі.

Вихідні компоненти (індивідуальні фториди лантанідів) і зразки систем SmF₃—CeF₃, EuF₃—PrF₃ та EuF₃—TbF₃ ідентифіковано методами кількісного рентгенівського фазового аналізу (фазовий склад, структура, параметри ґраток фаз) та електронної спектроскопії дифузного відбиття. Дифракційні рентгенівські спектри одержували на мідному (CuK_α) фільтрованому випромінюванні за допомогою автоматизованого (ДРОН-3 у випадку систем SmF₃—CeF₃, EuF₃—TbF₃) та звичайного (ДРОН-2, система EuF₃—PrF₃) рентгенівських апаратів. Фазовий аналіз і структурні розрахунки фаз у випадку автоматизованого варіанту РФА проведено за допомогою апаратно-програмного комплексу, розробленого авторами [6]. Спектри дифузного відбиття порошків записували за допомогою приладу Lambda 9 (Perkin-Elmer) у координатах $F(R)$ — довжина хвилі у діапазоні 200—2500 нм, де $F(R)$ — функція Кубелки—Мунка [3].

Як впливає з табл. 1, параметри ґраток фаз індивідуальних сполук (EuF₃, CeF₃) є достатньо близькими до літературних даних, а певна відмінність, особливо помітна у випадку CeF₃, очевидно, пов'язана з відхиленням від стехіометрії сполук.

Що стосується досліджуваних систем (табл. 2), то вони характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів на базі фаз кожного з компонентів. При цьому в системі SmF₃—CeF₃ утворюються три типи твердих розчинів, залежно від різного типу структури компонентів: ромбічної структури на базі α-SmF₃ (поступово зникають з підвищенням температури); гексагональної стру-

ктури на базі CeF₃ (вміст зменшується з підвищенням температури); гексагональної структури на базі β-SmF₃ (стають домінуючими з підвищенням температури). При високотемпературній обробці у вакуумі зразків даної системи з'являється (у незначній кількості) фаза SmF_{2+x} кубічної структури, що супроводжується появою червоного забарвлення зразка. Параметри ґраток фаз при цьому змінюються досить неоднозначно з підвищенням температури термообробки.

Дещо простішою виглядає картина у випадку системи EuF₃—TbF₃. В усьому температурному інтервалі має місце утворення твердих розчинів тільки ромбічної структури на базі низькотемпературних модифікацій компонентів, α-EuF₃ та α-TbF₃, тобто домішка другого компонента цілком перешкоджає переходові до високотемпературної модифікації. Природно, параметри фаз твердих розчинів на базі α-EuF₃ є більшими за такі для фаз твердих розчинів на базі α-TbF₃. Проте з підвищенням температури вони поступово зближуються (що свідчить про розширення областей твердих розчинів), переважно, за рахунок фаз на базі α-EuF₃ і, нарешті, при 1000 °C утворюється неперервний твердий розчин тієї ж ромбічної структури.

Параметри ґратки цієї фази є значно ближчими до таких для α-TbF₃, ніж для α-EuF₃, що свідчить про значні негативні відхилення від адитивності у системі. Цікаво, що при підвищенні температури параметри ґратки помітно зростають, що має свідчити про зменшення — з якихось причин — вмісту фториду тербію. На жаль, через відсутність детальних даних про структуру фаз у системі неможливо простежити вплив температу-

Т а б л и ц я 2

Результати РФА систем типу $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ (50 % мол.) після термообробки в різних умовах

Система	Умови термообробки	Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток, нм			
		Фаза	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$	800 °C, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, ромбічна	0.6678	0.7054	0.4397
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$, гексагональна	0.7125	0.7125	0.7265
	900 °C, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, ромбічна	0.6671	0.7059	0.4404
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$, гексагональна	0.7115	0.7115	0.7272
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, гексагональна	0.7032	0.7032	0.7201
	1000 °C, He	$\alpha\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, ромбічна	0.6666	0.7071	0.4378
		$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$, гексагональна	0.7183	0.7183	0.7277
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, гексагональна	0.7032	0.7032	0.7173
	1100 °C, He	$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$, гексагональна	0.7118	0.7118	0.7273
		$\beta\text{-Sm}(\text{Ce})\text{F}_3$, гексагональна	0.7020	0.7020	0.7187
	1100 °C, вакуум	$\text{Ce}(\text{Sm})\text{F}_3$, гексагональна	0.7036	0.7036	0.7196
		SmF_{2+x} , кубічна	0.5680	0.5680	0.5680
$\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$	700 °C, He	$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$, ромбічна	0.6619	0.7009	0.4388
		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$, ромбічна	0.6494	0.6931	0.4383
	800 °C, He	$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$, ромбічна	0.6610	0.7002	0.4385
		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$, ромбічна	0.6516	0.6918	0.4396
	900 °C, He	$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$, ромбічна	0.6590	0.6998	0.4392
		$\alpha\text{-Tb}(\text{Eu})\text{F}_3$, ромбічна	0.6499	0.6996	0.4386
	1000 °C, He	$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$, ромбічна	0.6565	0.6982	0.4380
	1000 °C, He	$\alpha\text{-Eu}(\text{Tb})\text{F}_3$, ромбічна	0.6579	0.6993	0.4393

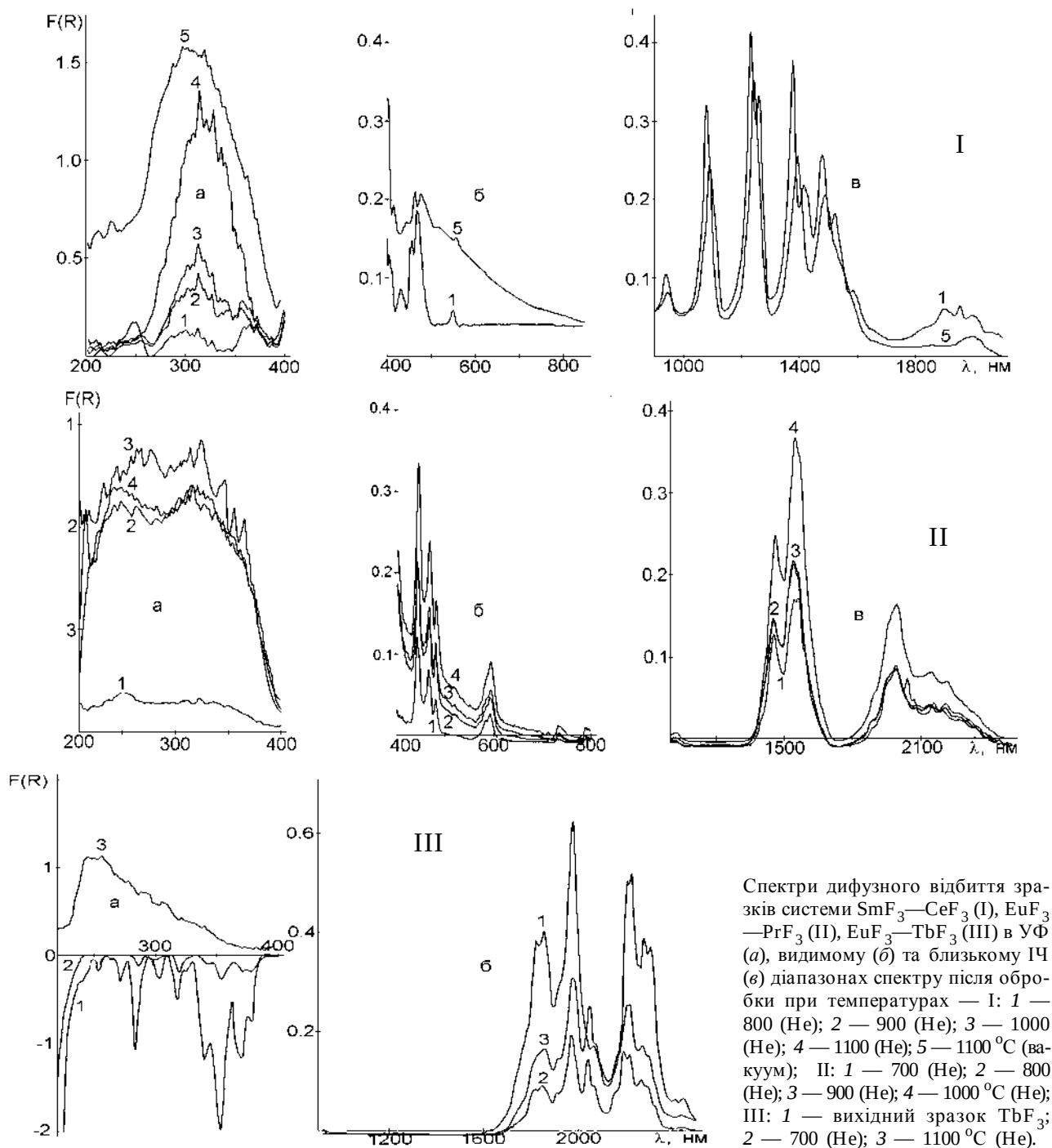
ри на фазовий склад. Однак можна сказати, що характер фазових рівноваг у даній системі в цілому є подібним до такого для першої з систем (тобто $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$).

Слід зазначити, що процеси зміни фазового складу у системі $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ помітні навіть візуально: при підвищенні температури термообробки зразки поступово втрачають характерний для сполук Pr (III) зеленкуватий (салатовий) колір і після термообробки при 900 °C стають майже жовтими; проте при підвищенні температури прожарювання зеленкуватий відтінок відтворюється, але не повною мірою. Таким чином, структурні дані в дуже обмеженому ступені вказують на зміни валентних станів лантанідів у досліджуваних системах, що свідчить про їх дуже незначну вираженість.

Суттєвішу інформацію про зміну ступенів окиснення дають електронні спектри дифузного відбиття зразків. Як відомо, йони Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} та

Tb^{3+} характеризуються проявом значної кількості піків поглинання у видимому і, особливо, близькому ІЧ-діапазонах спектру, обумовлених $4f\text{—}4f$ електронними переходами. Їх розташування, різниця та розділення пов'язані з природою аніонного оточення [8]. Натомість йони Ce^{3+} , Pr (IV), Tb (IV), Eu^{2+} та Sm^{2+} мають виявляти широкі, слабо розділені, подекуди вельми інтенсивні смуги поглинання в ультразвуковому та частково — у видимому діапазонах спектру завдяки $4f\text{—}5d$ електронним переходам. Отже, за зміною характеру спектрів можна судити про зміну валентних станів лантанідів у складнофторидних системах [3, 4].

Сpektри ДВ досліджуваних систем в цілому зберігають характерні риси вихідних компонентів. Проте виявляються й певні особливості, обумовлені їхньою взаємодією. Так, у системі $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$ (рисунк, I, *a, б*) відбувається поступове згладження (подекуди — і зникнення) характерних піків $4f\text{—}4f$ переходів у видимому та близько-



му ІЧ-діапазонах спектру з підвищенням температури термообробки. Крім того, для даної системи (а також системи $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ (рисунк, II, б)) спостерігається підйом спектральних кривих у видимій області. Натомість в ІЧ-діапазоні спектру для систем $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ та $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$ має місце

зростання інтенсивності й різкості піків з температурою (рисунк, II, в, III, в). Однак найсуттєвіші зміни спостерігаються в УФ-діапазоні спектру, в якому виникають (у випадку системи $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$ — долаючи явище „негативного поглинання”, викликане люмінесценцією) і посилюються з

підвищенням температури зазначені вище широкі й інтенсивні смуги поглинання (рисунок, I–III, а). Їхні положення та інтенсивність суттєво залежать від природи лантанідів, що складають систему (табл. 3). Особливо значним є зростання інтенсивності смуг поглинання в УФ-діапазоні у випадку системи $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$, починаючи з температури термообробки 800°C . Зазначені факти є підтвердженням виникнення певної (очевидно, не дуже значної) кількості йонів лантанідів у іншому, ніж початковий, валентному стані: Sm^{2+} та $\text{Ce}(\text{IV})$, Eu^{2+} та $\text{Pr}(\text{IV})$, $\text{Tb}(\text{IV})$ для систем $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$, $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$ та $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$ відповідно.

Т а б л и ц я 3

Кореляція оптичних та термодинамічних (розрахунок) параметрів систем $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ (температура термообробки 1100°C)

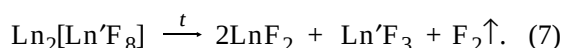
Система	Параметри СДВ		ΔH_{298}^0 , кДж/моль
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$F(R)_{\text{макс}}$	
$\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$	310	1.37	269
$\text{EuF}_3\text{—PrF}_3^*$	230	2.46	327
$\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$	243	1.15	302

* Температура термообробки — 1000°C .

Проведено побіжний термодинамічний аналіз можливості взаємодії між компонентами. Як показано нами раніше [3, 4], сутність процесу полягає в одночасній зміні ступенів окиснення $\text{Ln}(\text{III})$ і $\text{Ln}'(\text{III})$ до $\text{Ln}(\text{II})$ і $\text{Ln}'(\text{IV})$ та комплексоутворенні за схемами:



Зважаючи на підвищену, порівняно із фторидами лантанідів типу LnF_3 , леткість та термічну нестабільність сполук типу LnF_4 , слід враховувати можливість випаровування та розкладання останніх при достатньо високих (понад 1000°C) температурах та/або у достатньо глибокому вакуумі:



Вільний фтор, окиснюючи (частково) сполуки

LnF_2 , утворює окремі фази типу LnF_{2+x} . Повний термодинамічний розрахунок усіх цих процесів є неможливим через брак вихідних даних, особливо для комплексних сполук та сполук лантанідів у інших, крім $\text{Ln}(\text{III})$, валентних станах. Проте основною стадією процесу, поза сумнівом, є реакція зміни ступеня окиснення (4).

Розраховані за даними [9] значення ентальпій ΔH_{298}^0 реакцій типу (4) наведені у табл. 3. Як впливає з цих даних, рівновага зазначеної реакції в цілому має бути сильно зсунутою у зворотній бік, тобто ступінь перетворення має бути незначним. При цьому, очевидно, є найвищим для системи $\text{SmF}_3\text{—CeF}_3$, а найнижчим — для системи $\text{EuF}_3\text{—PrF}_3$. Наступні реакції комплексоутворення, випаровування летких компонентів та розкладання можуть суттєво зсувати рівновагу у правий бік, що має бути особливо помітним для системи $\text{EuF}_3\text{—TbF}_3$ через значну відмінність у йонних радіусах Eu^{2+} та $\text{Tb}(\text{IV})$. Однак ці питання потребують подальшого й глибшого вивчення.

Автори висловлюють вдячність В.Я. Марківу та Н.М. Белявіній (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за допомогу в одержанні та розшифровці даних з РФА.

РЕЗЮМЕ. С помощью методов рентгеновского фазового анализа (РФА) и спектроскопии диффузного отражения (СДО) исследовано взаимодействие между компонентами систем фторидов лантанидов, предрасположенных к изменению валентного состояния, а именно, самария, европия, церия, празеодима и тербия. Установлено, что при высокотемпературной обработке систем $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln} — \text{Sm, Eu}$; $\text{Ln}' — \text{Ce, Pr, Tb}$) эквимолярного состава наблюдается образование фаз, нестабильных при обычных условиях. Взаимодействие компонентов сопровождается возникновением интенсивных и широких полос поглощения в УФ-диапазоне спектра и деформацией характерных для ионов $\text{Ln}(\text{III})$ и $\text{Ln}'(\text{III})$ пиков электронных переходов в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. Обсуждены возможные механизмы взаимодействия на основе представлений о стабилизации определенных валентных состояний лантанидов за счет комплексообразования.

SUMMARY. By means of methods of the X-ray phase analysis (XRPA) and spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) interaction between components of systems of fluorides of lanthanides, predisposed to change their valence state, namely, Samarium, Europium, Cerium, Praseodymium and Terbium is studied. It is established, that at high-temperature processing of systems $\text{LnF}_3\text{—Ln}'\text{F}_3$ (Ln

— Sm, Eu; Ln' — Ce, Pr, Tb) of equimolar composition formation of phases, instable under usual conditions is observed. Interaction of components is accompanied by occurrence of rather intensive and wide bands of absorption in UV range of a spectrum and deformation of characteristic for ions of Ln (III) and Ln' (III) peaks of electronic transitions in visible and near IR ranges of a spectrum. Possible mechanisms of interaction basing on concept of stabilization of the certain valence states of lanthanides due to complexing are discussed.

1. Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи. -Київ: Київський ун-т, 1965.
2. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
3. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Єрьомін О.Г. та

ін. // Фіз. хім. тв. тіла. -2004. -5, № 3. -С. 525—532.

4. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Марків В.Я. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 3. -С. 26—30.
5. Пат. України № 60760А, МПК7С03С17/22. -Опубл.15.10.2003.
6. Марків В.Я., Бєлявіна Н.М. Тез. доп. II Міжнарод. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали", КФМ'97, Львів. -1997. -С. 260—261.
7. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под. ред. Н.П. Галкина. -М.: Атомиздат, 1975.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.
9. Ионов Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. -М.: Наука, 1990.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 28.09.2008

УДК 621.317.335

О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$

Исследованы различные методы синтеза керамики $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ и влияние состава на электрофизические параметры. Показано, что введение BaTiO_3 в твердый раствор $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ понижает температуру Кюри и смещает морфотропную фазовую границу в сторону PbTiO_3 .

В области морфотропной фазовой границы (МФГ) твердого раствора ромбоэдрического $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) с тетрагональным PbTiO_3 (РТ), составляющей 7—12 % мол. РТ [1], на монокристаллах были достигнуты значения пьезокоэффициента $d_{33} \gg 2200$ рС/Н, электромеханического коэффициента $K_{33} \approx 92$ %, электрострикционной деформации — до 1.7 % [2, 3]. В то же время применение монокристаллов весьма ограничено из-за высокой стоимости, а объемные пьезоматериалы, как правило, используются в виде керамики, с относительно низкими пьезокоэффициентами. При этом получение однофазной керамики как PZN, так и PZN-РТ с малым содержанием РТ чрезвычайно сложно из-за снижения толеранс-фактора [4]; при этом образуется нежелательная фаза со структурой пироклора, резко снижающая пьезоэлектрические характеристики [5—7]. Для предо-

твращения образования пироклорной фазы используют "мягкие" способы получения PZN-РТ: механохимическую активацию [8, 9], золь-гель технологию [10], метод Печини [11]. Способом стабилизации перовскитной фазы на основе PZN также является создание модифицированных твердых растворов. В этом случае границы устойчивости твердых растворов будут определяться природой и степенью замещений А- и В-катионных позиций перовскитной структуры ABO_3 . Так, минимальное количество PbTiO_3 в составе керамики PZN — 20—25 % мол. [12—14], $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — 15—20 % мол. [15, 16], SrTiO_3 — 9—10 % мол. [17], BaTiO_3 — 6—7 % мол. [18, 19]. Принимая во внимание, что любая добавка будет понижать пьезоэлектрические характеристики PZN-керамики, стабилизация последней BaTiO_3 (ВТ) является предпочтительной.

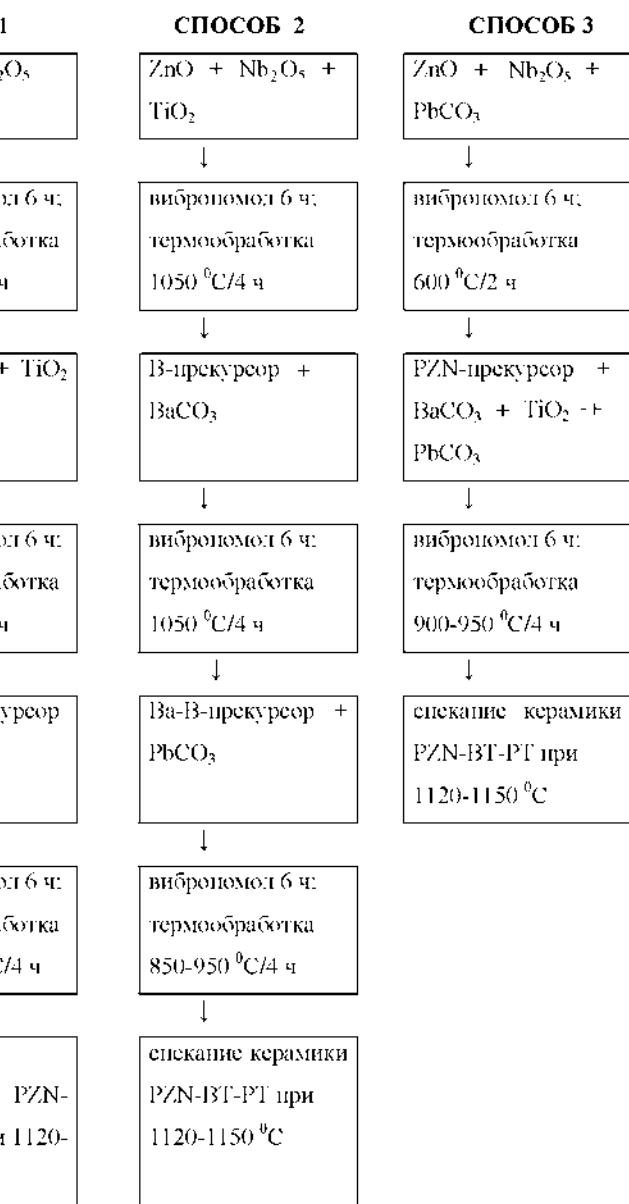
© О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.П. Мирошниченко, 2009

Цель данной работы — поиск способов синтеза методом твердофазных реакций керамики $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ вблизи МФГ ($x=0.09, 0.10, 0.11$; $y=0.07, 0.09, 0.11$), а также изучение их кристаллохимических и электрофизических характеристик.

В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 (ос.ч.), ZnO (ос.ч.), PbCO_3 (ч.д.а.), TiO_2 (ос.ч.), BaCO_3 (ос.ч.). Получение многокомпонентного раствора $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ методом твердофазных реакций в одну стадию не позволяет добиться однофазного продукта. В то же время изменение последовательности промежуточных реакций может влиять на образование конечных продуктов. Для установления оптимальных условий синтеза нами были выбраны три схемы получения твердого раствора состава $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{PT}-y\text{BT}$ (схема).

В работе [20] было показано, что в системе $\text{Zn}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в диапазоне $0 < y \leq 0.005$ наблюдается только фаза колумбита; при этом незначительный избыток цинка положительно влияет на электрическую добротность материала, весьма чувствительную к вакансиям цинка в кристаллической структуре. Поэтому при получении данных материалов использовали избыток цинка — 0.5 % мол. и свинца — 1 % мол. (для компенсации потерь при термообработке). Длительность помолов с шарами из агата на вибромельнице с добавлением деионизированной воды составляла 8 ч; после каждого этапа термообработки порошки снова подвергали мокрому помолу. При термообработке смесь порошков брикетировали и помещали в закрытые тигли. В обожженный гомогенизированный порошок вводили связующее (5 %-й водный раствор поливинилового спирта) и прессовали заготовки диаметром 10—14 мм и высотой 3—4 мм. Керамические образцы спекали 45—90 мин в свинец-содержащей активной засыпке в закрытых двойных тиглях с предварительной выдержкой 1 ч при 600 °С для удаления связующего.

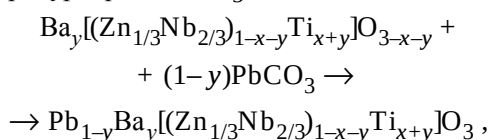
Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излуче-



ние). Структурные параметры поликристаллических образцов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности). Значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) в широком частотном (100 Гц—1 МГц) и температурном (20—300 °С) интервалах определяли, используя 1260 Impedance/gain-phase Analyzer (Solartron Analytical). Пье-

зоэлектрические параметры (k_{33} , d_{33} , k_p , d_{31}) измеряли методом резонанса-антирезонанса при комнатной температуре на двух типах образцов: брусках 2×2×5 мм (для определения k_{33} , d_{33}) и дисках с диаметром 13.5 мм и толщиной 1 мм (для определения k_p , d_{31}). Контакты наносили путем вжигания серебрясодержащей пасты. Поляризацию образцов проводили в силиконовом масле при температуре 120 °С в постоянном электрическом поле напряженностью 30 (для дисков) и 10 кВ/см (для брусков).

Согласно данным рентгенофазового анализа, способ 3 (с пресинтезом $\text{PbO} + \text{ZnNb}_2\text{O}_6$ при 660 °С), предложенный авторами [18, 21], не позволил полностью избавиться от фазы пироклора (рис. 1). Из двух других способов синтеза, основанных на взаимодействии Ва-В-прекурсора с PbCO_3 по схеме:



наилучшие результаты показал способ 1 (с синтезом колумбита ZnNb_2O_6 на первом этапе). Дальнейшая диффузия в колумбит ионов Ba^{2+} с образованием Ва-Nb-кластеров — термически активационный процесс, эффективно стабилизирующий структуру перовскита, ускоряющий переход пироклорной фазы в перовскитную [18]. Максимальная скорость образования перовскитной фазы, сопровождающаяся наибольшим объемным расширением брикетированной заготовки, происходит при 820 °С; полностью однофазный твердый раствор $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ образуется при 850 °С (рис. 2). Таким образом, при выбранном методе синтеза введение в систему $(1-x)\text{PZN} - x\text{PT}$ третьего компонента — ВТ — расширяет нижнюю границу температурного диапазона устойчивости перовскитной фазы с 900—950 [12] до 850 °С. Исследование фазовых превращений при термообработке шихты для получения твердого раствора $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ показало, что при температурах ниже 850 °С всегда присутствует фаза пироклора (рис. 2). Однако эта фаза пироклора не является $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, а описывается формулой $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ (JCPDS 34-374) [22, 23].

На основе установленного оптимального

способа синтеза были получены однофазные порошки твердых растворов $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$, где $x = 0.09, 0.10, 0.11$; $y = 0.07, 0.09, 0.11$. Спекание таких порошков в интервале температур 1120—1140 °С позволило получить однофаз-

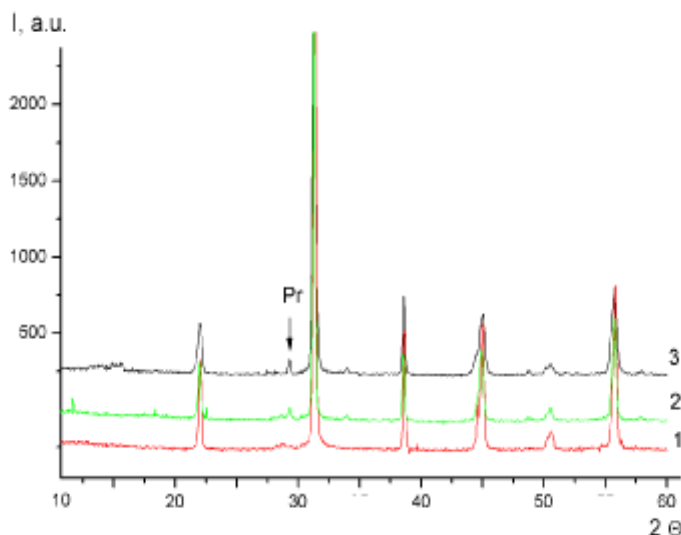


Рис. 1. Дифрактограммы шихты, отвечающей составу $0.82\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3 - 0.09\text{BaTiO}_3$ после термообработки при 950 °С длительностью 4 ч: способы 1 (1), 2 (2), 3 (3). Здесь и на рис. 2 Pr — фаза пироклора ($\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29}\text{O}_{6.39}$).

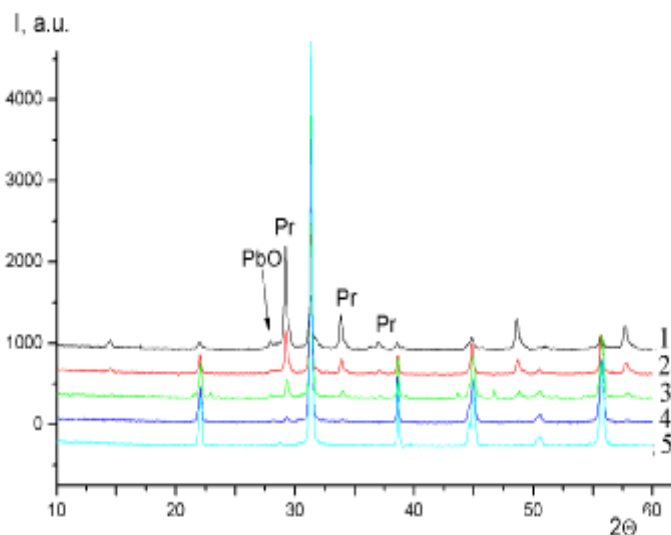


Рис. 2. Дифрактограммы шихты, отвечающей составу $0.82\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3 - 0.09\text{BaTiO}_3$, полученной по способу 1 и подвергнутой термообработке длительностью 4 ч: 1 — 730; 2 — 780; 3 — 820 (максимальное линейное расширение брикета); 4 — 840; 5 — 850 °С.

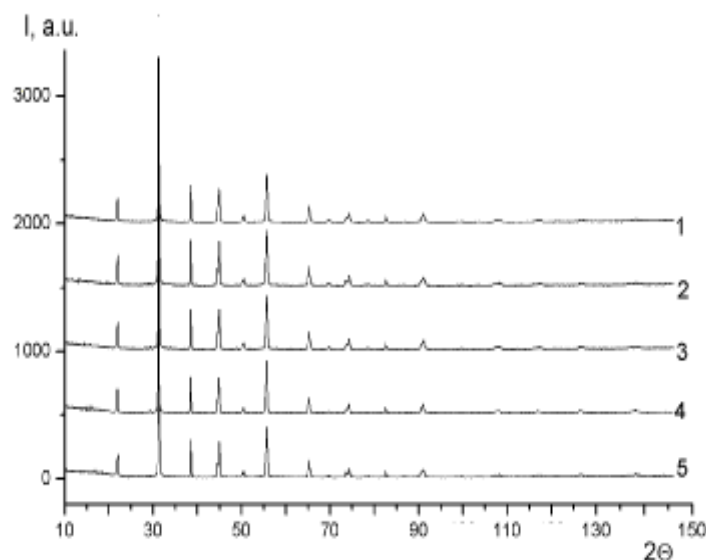


Рис. 3. Дифрактограммы керамики, спеченной при 1140 °C за 1 ч: 1 — 0.80PZN–0.09PT–0.11BT; 2 — 0.81PZN–0.10PT–0.09BT; 3 — 0.82PZN–0.09PT–0.09BT; 4 — 0.83PZN–0.08PT–0.09BT; 5 — 0.84PZN–0.09PT–0.07BT.

ную перовскитную керамику с плотностью 95–97 % от теоретической (рис. 3).

Данные о параметрах элементарной ячейки, координатах ионов и заселенности ионных позиций синтезированной керамики приведены в таблице, из которой видно, что твердый раствор $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ кристаллизуется в тетрагональной симметрии, пр.гр. $P4mm$. С увеличением мольного содержания PZN увеличиваются параметры элементарной ячейки и заселенность позиций свинца. Степень тетрагональных искажений зависит от соотношения между PT и BT, поскольку титанат свинца увеличивает, а титанат бария понижает величину c/a .

Максимальные значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{макс}}$) и отвечающие им значения температур Кюри (T_C) для керамики $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ на частотах 1 КГц и 1 МГц приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, а, увеличение содержания PT в $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ приводит к смещению $\epsilon_{\text{макс}}$ в область высоких температур, с одновременным возрастанием их абсолютных величин. Последнее мо-

жет быть обусловлено сдвигом МФГ в сторону PT при введении BT [24]; увеличение же содержания BT, в свою очередь, обуславливает значительное снижение температуры Кюри и максимумов диэлектрической проницаемости (рис. 4, б). Повышение частоты от 1 КГц до 1 МГц приводит к смещению $\epsilon_{\text{макс}}$ в область высоких температур (повышению T_C), что характерно для релаксорных материалов. Наиболее высокие значения $\epsilon_{\text{макс}}$ на частоте 1 КГц наблюдаются для керамики составов 0.81PZN–0.10PT–0.09BT и 0.84PZN–0.09PT–0.07BT.

Зависимости пьезокоэффициентов d_{33} , d_{31} керамики $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$ от состава твердого раствора представлены на рис. 5. Максимальные значения d_{33} наблюдаются при более низкой концентрации PT и более высокой — BT, по сравнению с составами, у которых наблюдаются $\epsilon_{\text{макс}}$. Указанные закономерности можно объяснить приближением T_C к комнатным температурам в случае

Параметры элементарной ячейки, координаты ионов и заселенность ионных позиций керамики $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$

PZN/PT/BT, % мол.	80/9/11	81/10/9	82/9/9	83/8/9	84/9/7
Параметры элементарной ячейки					
a , Å	4.0327(3)	4.0306(2)	4.0329(3)	4.0358(3)	4.0337(3)
c , Å	4.0619(4)	4.0702(3)	4.0662(3)	4.0639(4)	4.0715(4)
V , Å ³	66.058(9)	66.125(8)	66.133(8)	66.192(8)	66.246(9)
Координаты ионов (пр.гр. $P4mm$)					
Zn/Nb/Ti: z/c	0.524(5)	0.527(4)	0.524(4)	0.527(4)	0.527(4)
O1: z/c	0.04(2)	0.06(1)	0.05(2)	0.04(2)	0.06(1)
O2: z/c	0.58(1)	0.590(7)	0.581(9)	0.58(1)	0.589(8)
Температурные параметры, Å2					
Zn/Nb/Ti	0.6(2)	0.8(2)	0.7(2)	0.2(2)	0.4(2)
Pb	2.2(1)	2.7(1)	2.38(9)	2.4(1)	2.3(1)
Ba	2.2(1)	2.7(1)	2.38(9)	2.4(1)	2.3(1)
O1	2.9(7)	2.6(6)	2.7(6)	2.3(6)	2.3(6)
O2	2.9(7)	2.6(6)	2.7(6)	2.3(6)	2.3(6)
Заселенность позиций					
Pb	0.73(1)	0.747(7)	0.744(8)	0.77(1)	0.77(1)
Фактор достоверности					
R_B , %	4.16	4.61	4.27	5.63	7.83
R_F , %	3.79	4.32	4.00	4.65	5.90

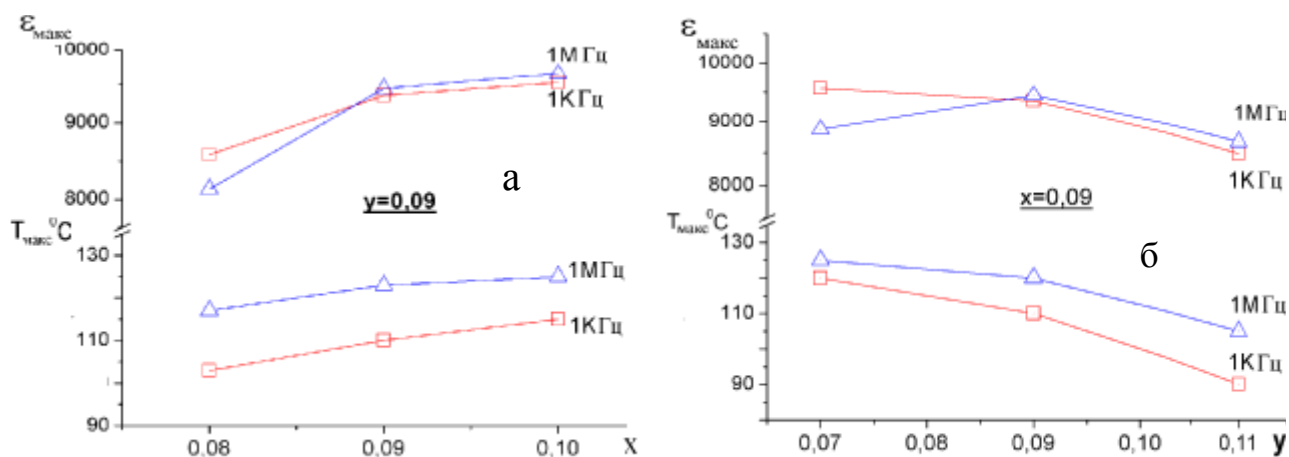


Рис. 4. Зависимость максимумов диэлектрической проницаемости и температуры Кюри керамики $(0.91-x)\text{PZN} - x\text{PT} - 0.09\text{BT}$ ($y=0.09$) (а), $(0.91-y)\text{PZN} - 0.09\text{PT} - y\text{BT}$ ($x=0.09$) (б) на частотах 1 КГц и 1 МГц.

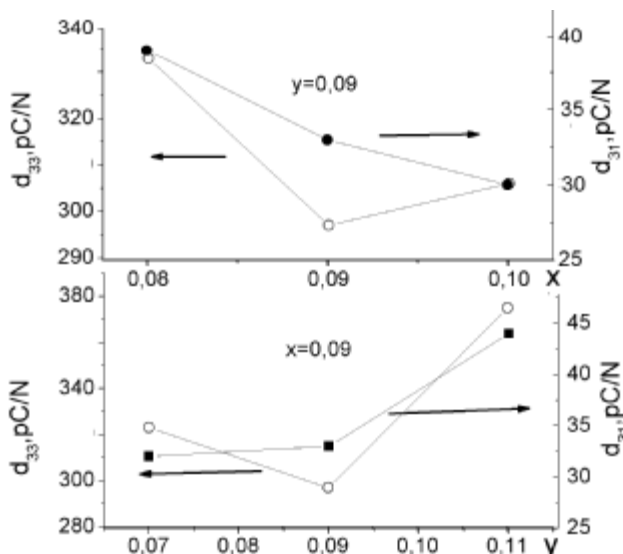


Рис. 5. Зависимости пьезокоэффициентов d_{33} — стержень и d_{31} — диск керамики $(0.91-x)\text{PZN} - x\text{PT} - 0.09\text{BT}$ ($y=0.09$); $(0.91-y)\text{PZN} - 0.09\text{PT} - y\text{BT}$ ($x=0.09$).

измерения пьезокоэффициентов.

Таким образом, использование Ва-В-прекурсора $(\text{Ba}_y[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Ti}_{x+y}]\text{O}_{3-x-y})$, полученного в результате последовательного синтеза ZnNb_2O_6 , $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Ti}_{x+y}\text{O}_2$ является эффективным способом получения методом твердофазных реакций однофазного порошка и керамики твердого раствора $(1-x-y)\text{PZN} - x\text{PT} - y\text{BT}$. Введение ВТ, помимо стабилизации твердого раствора $(1-x)\text{PZN} - x\text{PT}$, сдвигает его МФГ в сторону РТ ($x > 0.09$). Лучшие значения

d_{33} показали твердые растворы $0.83\text{PZN} - 0.08\text{PT} - 0.09\text{BT}$ (332 pC/N) и $0.80\text{PZN} - 0.09\text{PT} - 0.11\text{BT}$ (373 pC/N).

РЕЗЮМЕ. Досліджено різні методи синтезу кераміки $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ та вплив складу на електрофізичні параметри. Показано, що введення BaTiO_3 у твердий розчин $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ знижує температуру Кюрі і зміщує морфотропну фазову границю в бік PbTiO_3 .

SUMMARY. Different methods of synthesis and effect of composition on the electrophysical properties of $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ ceramics has been studied. It has been shown that the addition of BaTiO_3 to the solid solution $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ decreases Curie temperature and shifts a morphotropic phase boundary towards PbTiO_3 .

1. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1982. -**21**, № 8. -P. 1298—1302.
2. Sekar M.M.A., Halliyal A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 380—388.
3. Gururaja T.R., Safari A., Muzutani N. // Mater. Res. Bull. -1995. -**30**. -P. 1121—1125.
4. Wakiya N., Ishizawa N., Shinozaki K., Mizutani N. // Ibid. -1995. **30**, № 9. -P. 1121—1131.
5. Jan H.M., Oh S.H., Moon J.H. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -**75**. -P. 82—88.
6. Wakiya N., Shinozaki K., Mizutani N. // Ibid. -1997. -**80**. -P. 3217—3220.
7. Shrout T.R., Halliyal A. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**. -P. 704—711.
8. Kong L.B., Ma J., Huang H., Zhang R.F. // Mat. Res. Bull. -2002. -**37**. -P. 1085—1092.

9. Зырянов В.В. // Неорган. материалы. -2006. -**42**, № 1. -С. 94—100.
10. Mazon T., Zaghet M.A., Varela J.A. et al. // Ceram. Intern. -2006. -**26**. -P. 727—731.
11. Hayes J.M., Gururaja T.R., Geoffroy G.L., Cross L.E. // J. Mater. Sci. Lett. -1987. -5, № 10. -P. 396—400.
12. Belsick J.R., Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**, № 4. -P. 664—667.
13. Lee D.H., Kim N-K. // Mat. Lett. -1998. -**34**. -P. 299—304.
14. Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E., Cross L.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**. -P. 671—674.
15. Nomura S., Arima H. // Jap. J. Appl. Phys. -1972. -**11**. -P. 358—362.
16. Lu X.C.J., Chen X.M. // J. Electroceram. -2001. -7. -P. 127—131.
17. Yamashira Y., Furukawa O., Harata M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1985. -**24**. -P. 1027—1029.
18. Villegas M., Cabollero A.G., Newnham R.E. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**. -P. 141—147.
19. Kumar U., Cross L.E. // Ibid. -1992. -**75**, № 8. -P. 2155—2164.
20. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 3. -С. 1—4.
21. Yun S., Wang X. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**98**. -P. 62—65.
22. Lu X.J., Chen X.M. // J. Electrocer. -2001. -7. -P. 127—131.
23. Lim L.C., Liu R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**, № 11. -P. 2817—2826.
24. Zhu W., Kholkin A.L., Mantas P.Q., Baptista J.L. // Ibid. -2001. -**84**, № 8. -P. 1740—1744.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 13.09.2009

УДК 546.16:33.831

Р.М. Пшеничний, В.В. Бугаєнко, А.О. Омельчук

РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВІ NaF—ZrF₄

Методами термічного фазового аналізу досліджено розчинність оксидів металів (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в евтектичних розплавах системи NaF—ZrF₄. Отримано політерми розчинності в інтервалі 550—800 °С. Наведено дані спільної розчинності оксидів у сольовому розплаві.

Характер взаємодії оксидів металів з флуоридними сольовими розплавами має не тільки практичний, але й теоретичний інтерес у зв'язку з широким застосуванням цих розплавів в електрометалургії, металообробці, високотемпературному синтезі, атомній енергетиці та інших областях.

Незважаючи на накопичення даних про фізико-хімічні властивості оксидно-сольових систем в останні десятиліття та неодноразові спроби знайти загальні закономірності розчинності оксидів металів у флуоридних розплавах, ця проблема остаточного вирішення не знайшла внаслідок складності процесів взаємодії, впливу хімічної природи компонентів, процесів комплексоутворення, зміни характеру взаємодії оксидів з сольовим розплавом у різних температурних інтервалах. Дана обставина вимагає проведення експериментального дослідження при розгляді конкретних оксидно-сольових систем.

Серед сольових флуоридних розплавів особливе місце займають низькоплавкі розплави системи NaF—ZrF₄ у зв'язку з розробкою технологій утилізації відпрацьованого ядерного палива шляхом трансмутації довгоживучих нуклідів у розплавлено-сольовому ядерному реакторі [1].

Необхідною умовою надійного функціонування таких розплавів є контроль за вмістом домішок йонів кисню та умовами утворення нерозчинних оксидних фаз актинідів, РЗЕ, продуктів ядерних перетворень. Формування таких фаз обумовлює локальне збільшення радіоактивності та температури плавлення паливної суміші, спричиняє перебіг небажаних побічних хімічних реакцій [1, 2].

У зв'язку з цим визначення розчинності оксидів металів, що утворюються в розплавлено-сольових паливних композиціях, є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею. Ана-

ліз літературних даних показав, що систематичні дослідження розчинності оксидів металів у розплавах NaF—ZrF₄ не проводили.

Дослідженню розчинності оксидів металів у флуоридних сольових розплавах присвячені окремі роботи [2—6, 9]. За даними роботи [3] розчинність ZrO₂ у розплавленій суміші флуориду натрію та тетрафлуориду цирконію, де вміст ZrF₄ складав 5, 10, 20, 25 % мол., при температурах 900, 1000, 1050 °C становить не більше 2.5 % мас.

У роботі [4] методом ізотермічного насичення вивчена розчинність оксидів титану, цирконію і гафнію в розплавленому флуориді натрію при температурах 1000, 1100, 1200 °C. Виявлено, що розчинність оксидів зростає з температурою, а також зменшується в ряду TiO₂, ZrO₂, HfO₂. Аналіз експериментальних даних показує, що зниження розчинності в ряду названих оксидів відповідає температурам їх плавлення, що погоджується з рівнянням Шредера.

Авторами роботи [5] методом ізотермічного насичення при температурі 1000 °C встановлено, що розчинність ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, CaO, CdO у гептафлуорцирконаті супроводжується хімічною взаємодією, внаслідок якої утворюються оксофлуориди.

У керованих прискорювачем ядерних реакторах нового покоління в якості носія ядерного палива запропоновано використовувати еквімолярну суміш флуоридів натрію і цирконію. Згідно з діаграмою плавкості [6] в системі NaF—ZrF₄ існує досить широкий (30—50 % мол. ZrF₄) інтервал низькотемпературних (до 550 °C) сумішей завдяки утворенню двох евтектичних і двох перитектичних точок. Даний концентраційний інтервал характеризується утворенням комплексних сполук 2NaF·ZrF₄, 3NaF·2ZrF₄, 7NaF·6ZrF₄, 3NaF·4ZrF₄. Очевидно, що утворення кількох комплексних аніонів певним чином повинно впливати на здатність розплаву розчинювати оксиди металів.

Для дослідження розчинності нами були обрані як розчинники дві низькоплавкі сольові суміші з різним співвідношенням NaF і ZrF₄, які відповідають евтектикам на діаграмі плавкості: 1) 59.5 % мол. NaF та 40.5 % мол. ZrF₄, $t_{пл} = 505$ °C; 2) 50.5 % мол. NaF та 49.5 % мол. ZrF₄, $t_{пл} = 512$ °C.

Розчинність оксидів металів у вибраних розплавах вивчали методом термічного фазового аналізу. Суть даного методу полягає в тому, що точки, які відповідають початку кристалізації оксиду з йонного розплаву, встановлювали не тільки

в режимі охолодження, але й нагрівання по зниженню останніх кристалів при поступовому нагріванні (10—12 °C за хвилину) та перемішуванні. Температуру вимірювали на установці, яка включала платина—платино-родієву термопару та цифровий мілівольтметр В7-23. Криві охолодження та нагрівання записували за допомогою приладу ЛКД-3. Солі плавили в циліндричній печі електроопору. У зв'язку з високою температурою та агресивністю фторидних розплавів для дослідів використовували платиновий тигель.

Розплави системи NaF—ZrF₄ достатньо чутливі до атмосферного кисню та вологи, що вимагає значних витрат сухого аргону для створення інертної атмосфери в ході експерименту. При нестачі аргону на поверхні розплаву утворюється непрозора важкорозчинна плівка з оксифлуоридів та оксиду цирконію. Склад плівки підтверджено рентгенофазовим аналізом.

У досліджуваних флуоридних розплавах зміна температури початку кристалізації (або кінця плавлення) при зміні концентрації оксиду на 0.1 % мол. складає 30—50 °C, що забезпечує достатньо високу чутливість експерименту, при застосуванні платина—платино-родієвої термопари із звичайною для візуально-політермічного фазового аналізу точністю визначення температури кристалізації 5 °C.

Результати досліджень розчинності наведені в табл. 1. Розчинність оксидів при зазначених температурах визначали графічно за політермами розчинності, що зображені на рис. 1, а, б. Похибка визначення розчинності за даними термічного фазового аналізу для досліджуваних розплавів складає менше 0.05 % мол.

Аналіз отриманих результатів показав, що між розчинністю оксидів (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в евтектичній сольовій суміші та вільними енергіями Гіббса існує деяка кореляційна залежність. Чим більш від'ємне значення ΔG^0 певного оксиду, тим менша його розчинність у дослідженому розплаві. Виключення складають оксид плюмбуму (II), оксид плюмбуму (IV) та оксид лантану. Це відображено в табл. 2.

Порівняння нахилу ліній ліквідусу на діаграмах плавкості (рис. 1, а, б) зі значеннями, розрахованими за рівнянням Шредера, свідчить про незначне відхилення від ідеальності, що може зумовлюватися відсутністю значної хімічної взаємодії оксидів з йонним розплавом у дослідженому ін-

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у евтектичних розплавах 1, 2

Оксид	Розчинність оксиду в евтектичній суміші, % мол.		
	600 °C	700 °C	800 °C
Евтектичний розплав 1			
SiO ₂	0.10	0.40	0.90
TiO ₂	0.10	0.40	0.90
ZrO ₂	0.10	0.30	0.80
PbO ₂	0.25	0.60	1.10
BaO	0.20	0.50	1.60
MgO	0.15	0.50	1.50
PbO	0.25	0.65	1.10
Ga ₂ O ₃	0.15	0.40	0.70
Al ₂ O ₃	0.05	0.15	0.40
La ₂ O ₃	0.10	0.25	0.60
Sm ₂ O ₃	0.10	0.20	0.40
Евтектичний розплав 2			
SiO ₂	0.75	1.10	1.80
ZrO ₂	0.30	0.65	0.95
La ₂ O ₃	0.30	0.40	0.80

Т а б л и ц я 2

Залежність розчинності оксиду від ΔG° [7, 8]

Оксид	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	Розчинність при 800 °C, % мол.
Sm ₂ O ₃	1728	2270	0.40
La ₂ O ₃	1707	2280	0.60
Al ₂ O ₃	1581	2050	0.40
Ga ₂ O ₃	996	1740	0.70
ZrO ₂	1038	2680	0.80
TiO ₂	887	1855	0.90
SiO ₂	824	1710	0.90
MgO	569	2800	1.50
BaO	552	595	1.60
PbO ₂	213	290, розкл.	1.10
PbO	188	890	1.10

тервалі температур. З одинадцяти оксидів, розчинність яких була вивчена, криві ліквідусу мають дещо інший характер лише в оксидів магнію

та барію в евтектичному розплаві 1 та оксиду силіцію в евтектичному розплаві 2.

Порівнюючи розчинність SiO₂, ZrO₂, La₂O₃ в двох евтектичних сумішах з різним співвідношенням NaF та ZrF₄, бачимо, що розчинність дещо вища при більшому вмісті флуориду цирконію.

Розчинення оксидів у багатокомпонентних розплавах, безперечно, є складним процесом, який не можна пояснити тільки фізичним розчиненням та електростатичною взаємодією складових розплаву. Інтенсивність і характер хімічної взаємодії оксидів з компонентами розплаву суттєво змінюється при різних температурних умовах. Важлива також роль сольватації, яку досить складно описати для багатокомпонентного розчинника і яка змінюється при зміні температури. Тому складно дати кількісну характеристику впливу факторів різного рівня на хімічну взаємодію.

Доречно припустити, що у випадку незначного хімічного внеску збільшення розчинності оксиду в присутності комплексних йонів, які значно більші за розмірами порівняно з простими йонами, відбувається за рахунок збільшення “вакансій” — “дірок” у розплаві, які можуть займати молекули оксидів.

При розгляді природи розчинності оксидів металів у евтектичних багатокомпонентних флуоридних розплавах корисну інформацію може дати дослідження поведінки оксидів при їх одночасному сумісному розчиненні у розплаві [9].

При цьому слід чекати адитивного підсумовування розчинності кожного з оксидів, якщо при цих температурних умовах оксиди не взаємодіють хімічно між собою, та з компонентами розплаву.

У випадку, коли така взаємодія є, спільна підсумкова розчинність може бути або більшою, або, навпаки, меншою. Тобто характер спільної розчинності двох оксидів може бути індикатором рівня взаємодії компонентів у розплаві. Хоча цю ознаку можна вважати лише якісною оцінкою характеру взаємодії компонентів, але в умовах багатокомпонентних флуоридних розплавів, якщо вибір кількісних та структурних методів дослідження обмежений, цей прийом є доречним.

З метою з'ясування взаємного впливу оксидів розчинених у флуоридному розплаві нами була досліджена сумісна розчинність оксидів попарно в мольному співвідношенні 1:1. Отримані дані представлені в табл. 3.

Величини сумісної розчинності оксидів при зазначених температурах знайдені графічно за

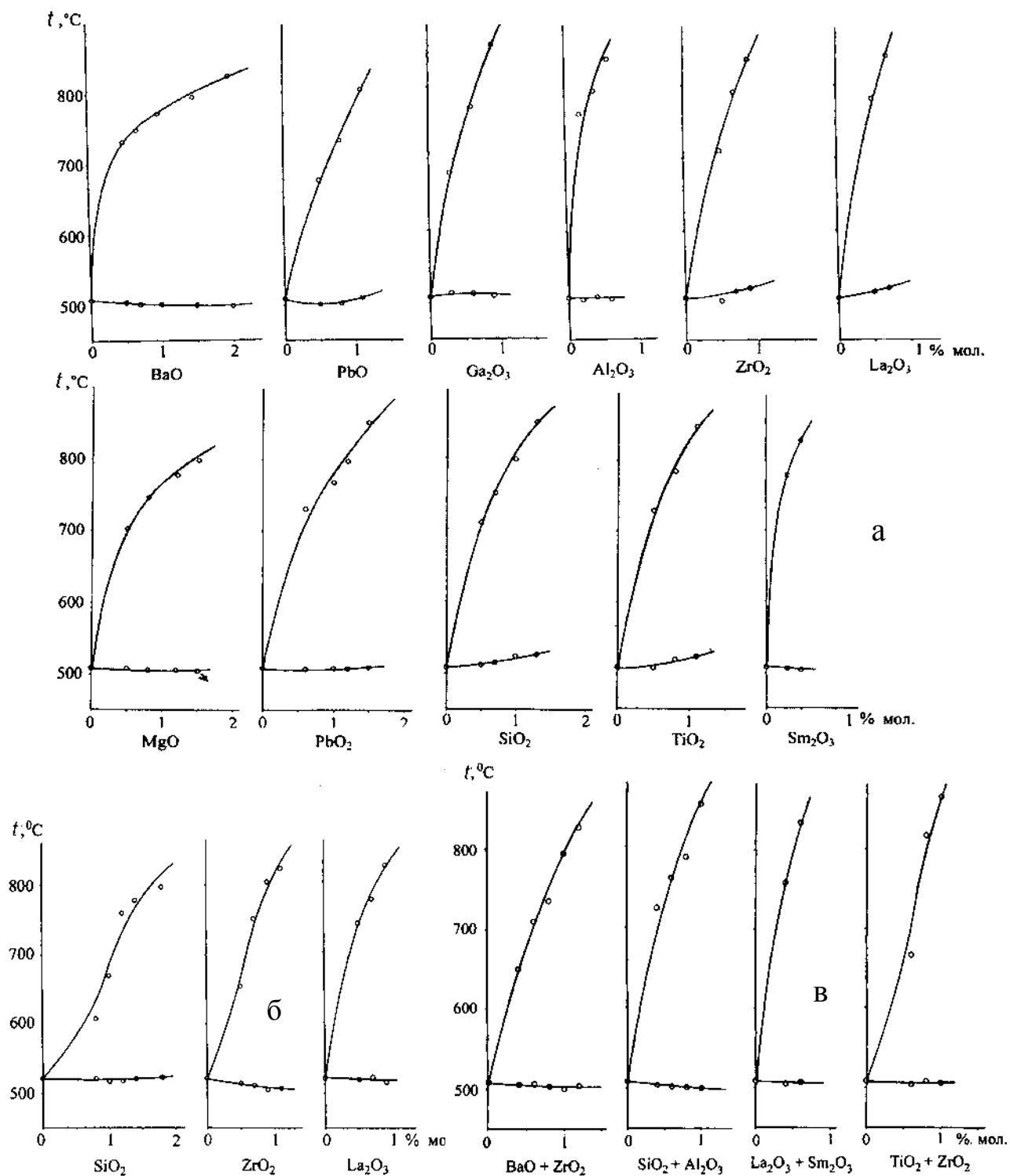
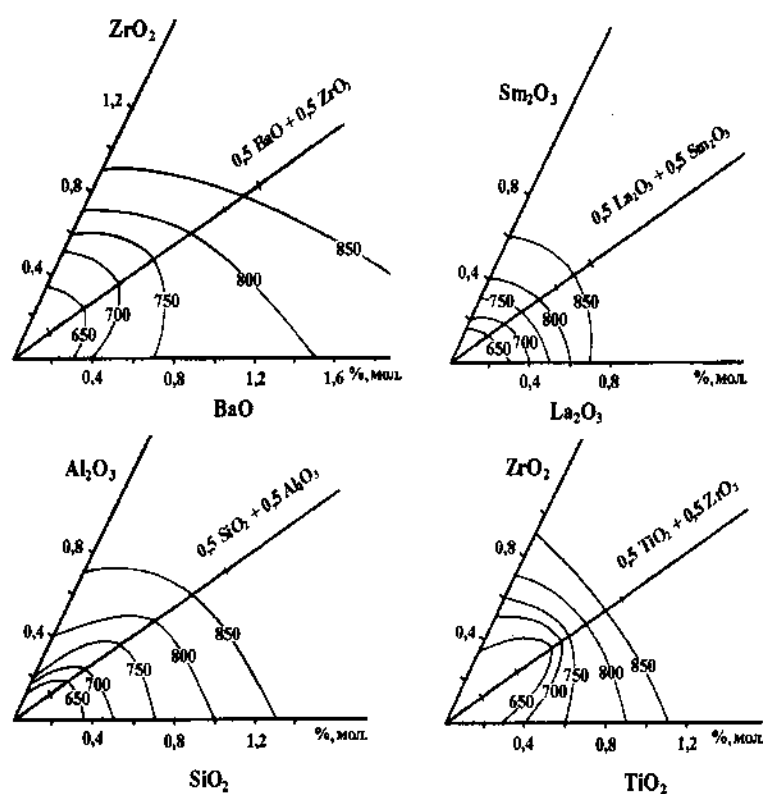


Рис. 1. Політерми розчинності SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , PbO_2 , BaO , MgO , PbO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 в евтектичному розплаві 1 (а); SiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 в евтектичному розплаві 2 (б); BaO і ZrO_2 , SiO_2 і Al_2O_3 , La_2O_3 і Sm_2O_3 , TiO_2 і ZrO_2 в евтектичному розплаві 1 (в).

Т а б л и ц я 3

Сумісна розчинність оксидів в евтектичному розплаві 1

Оксид	Розчинність оксидів, % мол.				
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
BaO + ZrO ₂	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00
TiO ₂ + ZrO ₂	0.60	0.65	0.70	0.80	0.90
La ₂ O ₃ + Sm ₂ O ₃	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70

Рис. 2. Сумісна розчинність BaO і ZrO₂, SiO₂ і Al₂O₃, La₂O₃ і Sm₂O₃, TiO₂ і ZrO₂ в евтектичному розплаві 1.

політермами розчинності (рис. 1, в). На фрагментах концентраційних трикутників (рис. 2) показані ізотерми сумісної розчинності відповідних оксидів. Склад евтектики відображено точкою (вершиною трикутника) початку координат.

Аналізуючи фрагменти діаграм плавкості, слід відмітити відсутність екстремального ходу ізотерм, що відповідають сумісній розчинності оксидів при зазначених температурах. Аналогія в характері ізотерм розчинності спостерігається

для оксидів металів з різною валентністю та відмінними за своїми кислотно-основними властивостями.

Аналізуючи сумісну розчинність оксидів у досліджених зразках, ми з'ясували, що вона є майже середнім арифметичним між значеннями індивідуальної розчинності відповідних оксидів. Незалежного зростання сумарної розчинності в евтектичному розплаві не відбувається. Тобто спостерігається "конкуренція" між оксидами за "вакансії" розчинності в розплаві.

Ця закономірність для евтектичних розплавів NaF—ZrF₄ має важливе практичне значення, оскільки багато оксидів мають подібну структуру і близькі параметри кристалічних ґраток, тому утворення одного з них може спричинити співосадження інших.

Отримані результати свідчать, що на розчинність досліджених оксидів більшою мірою впливає склад розчинника, ніж природа оксидів.

РЕЗЮМЕ. Методами термического фазового анализа исследована растворимость оксидов металлов (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в евтектических расплавах системы NaF—ZrF₄. Получены политермы растворимости в интервале температур 550—800 °C. Приведены данные растворимости оксидов в солевом расплаве.

SUMMARY. This communication presents the results of investigation of the solubility oxides metals (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) in molten sodium and zirconium fluorides mixture. Investigation were carried out using methods thermal phase analysis. Polyterms of solubility in the range of temperatures 550—800 °C are received. The presents date of solubilities oxides in molten salt mixture.

1. Bowman C.D. // Proc. III Intern. conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
2. Яковлев Г.Н., Мясоєдов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1975. -№ 5. -С. 687—693.
3. Fontana A., Winand R. // CHIMIE MINERALE. -1967. -264. -Р. 768—771.
4. Делимарский Ю.К., Будераская Г.Г. // Укр. хим.

- журн. -1962. -28, № 5. -С. 565—570.
5. Белов С.Ф., Лагутина Г.Д., Аваева Т.И. IV Всесоюзн. конф. по физ. хим. ион. распл. и тв. электр. -Киев, 1976. -Ч. 1. -С. 93, 94.
6. Barton C.J., Grimes W.R., Insley H. // Phys. Chem. -1958. -62. -Р. 665—676.
7. Справочник. Свойства неорганических соединений / Под ред. А.И. Ефимова. -Л.: Химия, 1983.
8. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.
9. Бугаснко В.В., Копанева Н.М., Чередник І.М. Природничі науки. Зб. наук. праць. -Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2004. -С. 151—154.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Сумський державний педагогічний університет
ім. А.С. Макаренка

Надійшла 11.02.2009

УДК 661.183.1.12.18

С.С. Ставицкая, В.В. Стрелко, Т.П. Петренко, Н.В. Сыч, В.М. Викарчук,
Н.Н. Цыба, С.И. Трофименко

СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ *

Представлен краткий обзор данных по синтезу и исследованию полученных комбинированных сорбентов (КС) различной природы. Изучены структурные характеристики, сорбционная способность к веществам-маркерам, ионам тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) и радионуклидам (РН) композитов на основе специально модифицированной волокнистой углеродной составляющей (АУВ-М) и палыгорскита (Ультрасорб); модифицированного угля из дробленной фруктовой косточки КАУ_м и эламина (Карбоксикам), а также КАУ_м и биокмплесов природного происхождения (условное название Карбодон). Они проявляют высокую селективность сорбции по ¹³⁷Cs (коэффициент распределения $K_d \sim 30000$), высокую поглощающую способность по ⁹⁰Sr ($K_d \sim 600$, Ультрасорб), увеличивают приблизительно на 20 % естественную элиминацию инкорпорированных РН (Ультрасорб), обладают антиоксидантными свойствами (Карбоксикам) и биологической активностью (Ультрасорб, Карбодон), эффективно сорбируют ионы тяжелых металлов, прежде всего, свинца, кадмия, железа и меди. Предложены пути возможного применения КС.

Метод энтеросорбции приобрел особое значение после Чернобыльской катастрофы в связи с необходимостью выведения из организма человека и животных радионуклидов (РН); актуален он и по сей день. В качестве сорбентов применяют активные угли, полученные на основе природного и синтетического сырья, различные неорганические поглотители, полиальдегиды, синтетические ионообменные смолы, пористые сополимеры, некоторые материалы растительного происхождения [1]. Целесообразность и высокая эффективность средств и приемов сорбционной медицины убедительно и неоднократно доказаны. Од-

нако при воздействии энтеросорбентов могут проявляться неблагоприятные эффекты. Так, есть данные [2], указывающие на возможность связывания в желудочно-кишечном тракте некоторых пищеварительных ферментов, продуктов гидролиза, возможна сорбция биологически активных веществ.

Поэтому проблема создания научных основ синтеза, разработка технологии получения эффективных энтеросорбентов нового типа с улучшенными сорбционными свойствами была и остается актуальной.

Проведенная сравнительная оценка функциональных свойств энтеросорбентов, имеющих на

* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках комплексной программы фундаментальных исследований "Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека".

рынке в Украине, показала [3, 4], что фактически все они относятся к препаратам неспецифического полифункционального действия и не обладают (за исключением ферроцина) выраженной избирательностью хотя бы по радиоцезию, не говоря уже о радиостронции, трансураниевых элементах и большой группе тяжелых металлов [5—8]. С учетом этого в последнее время успешно развивается (в том числе и нами) новая концепция энтеросорбции — разработка и внедрение композиционных энтеросорбентов селективного действия, способных, кроме общей детоксикации, обеспечивать селективное удаление из организма радионуклидов и тяжелых металлов, а также нормализовать основные биохимические показатели. Действительно, для решения широкого круга задач сорбционной терапии необходимы новые селективные адсорбционные материалы с полифункциональными и ионообменными центрами.

В ИСПЭ НАН Украины разработаны теоретические основы, дано научное обоснование созданию и получены новые эффективные композиционные сорбенты (КС); в лабораторных условиях отработаны основные элементы технологий синтеза комбинированных энтеросорбентов, в которых успешно сочетаются свойства двух и более компонентов, взаимно дополняющих друг друга. Среди таких КС следует отметить в первую очередь сорбенты, названные нами как Ультрасорб и Карбоксикам. Их основой являются специальным образом модифицированные промышленные волокнистые углеродные сорбенты типа АУВ-М с комплексобразующей функцией и глинистый минерал палыгорскит, обладающий свойствами избирательного неорганического катионита, а также пищевые добавки — пектины, альгинаты, крахмал и др. (Ультрасорб) [5—10], катионзамещенные формы окисленного угля и эламина (Карбоксикам) [11, 12].

Комбинированный препарат Ультрасорб представляет собой смесь модифицированных специальным образом природного сорбента палыгорскита и окисленного углеродного волокнистого материала в определенном соотношении. При получении сорбента в виде таблеток в качестве связующего вещества вводили добавку пищевого пектина, крахмала либо декстрина.

Композиционный сорбент Карбоксикам состоит из специально модифицированного добавками К, Mg, Cu, Se окисленного до определенной статической емкости (СОЕ) в жидкой фазе 25 %-й

HNO_3 угля из фруктовой косточки (КАУ) и второй составляющей — природного сорбента эламина [11, 12].

Разрабатываемый сейчас новый препарат (рабочее название Карбодон) получают на основе модифицированного микроэлементами (К, Mg, Zn, Cu) угля КАУ из природной дробленной фруктовой косточки и биологически активных компонентов донных осадков Черного моря [4, 13—18].

При получении комбинированных сорбентов их компоненты перемешивали в диспергаторе на высоких скоростях в определенном соотношении. Затем приготовленный материал просеивали на сите 0.16—0.25 мм.

Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов и готовых композиционных материалов изучали с помощью общепринятых методов [19]. По сорбции паров бензола определяли удельный объем сорбционных пор V_s . На высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 2200E получали изотермы низкотемпературной (77 К) сорбции и десорбции азота на исследуемых сорбентах, рассчитывали величины объемов микропор ($V_{\text{ми}}$) и поверхность последних ($S_{\text{ми}}$), дифференциальное и интегральное распределение пор по радиусам.

Для получения количественных данных о селективности сорбции ионов металлов композитами и их составляющими опыты проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании сорбента (до установления равновесного состояния — не менее 4 ч) с раствором соответствующей соли с разными начальными концентрациями на фоне стандартного солевого раствора Рингера–Локка. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200. Исходные и равновесные концентрации ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120.1 (Selmi, Украина). Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов получали при 20 °С; из них рассчитывали коэффициенты распределения ионов (K_d , мл/г) в стандартных условиях при равновесных концентрациях растворов, равных 1 мМ/л [7].

Радиоактивность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворе до и после контакта с сорбентом определяли на γ -радиометре РУГ-4. Использовали растворы с исходной концентрацией радионуклидов ~2.55—5.25 кБк/л [15, 20].

С учетом того, что сорбент Ультрасорб предназначен для выведения радионуклидов (РН), бы-

Т а б л и ц а 1

Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr из раствора Рингера–Локка комбинированными сорбентами и их составляющими

Составляющие	^{137}Cs		^{90}Sr	
	А, Бк/г	K_d	А, Бк/г	K_d
Исходные материалы				
АУТ	1096	27,2	230	28
ОУТ-1 (СОЕ*=2.6 мг-экв/г)	3270	54	490	43
ОУТ-2 (СОЕ=4.0 мг-экв/г)	4650	99	840	195
Пальгорскит	4765	3520	315	30
модифицированный				
Пектин	2513	252	572	58
Комбинированные таблетки с желатином				
АУТ	6443	693	730	82
ОУТ-1	6747	2019	589	74
ОУТ-2	8284	3945	607	87
ОУТ-2 (К,Мg,Зn-форма)	8415	3659	825	142
Комбинированные таблетки с пектином				
АУТ	4061	1195	—	—
ОУТ-1	4157	1665	1070	173
ОУТ-2 (К,Мg,Зn-форма)	5127	3662	966	284
Комбинированные таблетки с крахмалом				
ОУТ-1(К,Мg,Зn-форма)	4168	2193	886	181
ОУТ-2 (К,Мg,Зn-форма)	3620	3630	413	129
Комбинированные таблетки с декстрином				
ОУТ-1(К,Мg,Зn-форма)	2926	4180	810	324
ОУТ-2 (К,Мg,Зn-форма)	2997	4408	808	385

П р и м е ч а н и е. АУТ — активированная углеродная ткань; ОУТ-1 и ОУТ-2 — окисленная углеродная ткань с различной обменной емкостью.

ло проведено [5, 6] сравнительное изучение сорбционных свойств таблетированного материала различного состава по отношению к основным долгоживущим изотопам ^{137}Cs и ^{90}Sr , а также найдены коэффициенты их распределения (K_d) (табл. 1).

Из всех синтезированных сорбентов лучше всего выводили РН (особенно цезий) композиты со связующим декстрином, хорошо проявили себя в этом плане и таблетки, содержащие крахмал и желатин в качестве связующего, чуть хуже были пектинсодержащие композиты.

Конечные свойства полученного препарата определяются скорее всего химической природой уг-

леродной составляющей: окисление поверхности (придание катионзамещенной способности) приводит к увеличению значений K_d радиоцезия в 5 раз по сравнению, например, с желатинсодержащими таблетками на основе активированной ткани (табл. 1).

Были получены данные [7—9] о сорбируемости ионов тяжелых металлов (Fe, Co, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni) и радиоактивного цезия из солевого раствора Рингера сорбентом Ультрасорб (рис. 1, а, б). Результаты по поглощению ионов этим композитом представляли в виде изотерм сорбции (рис. 1, а, б). Полученные данные приведены также в виде

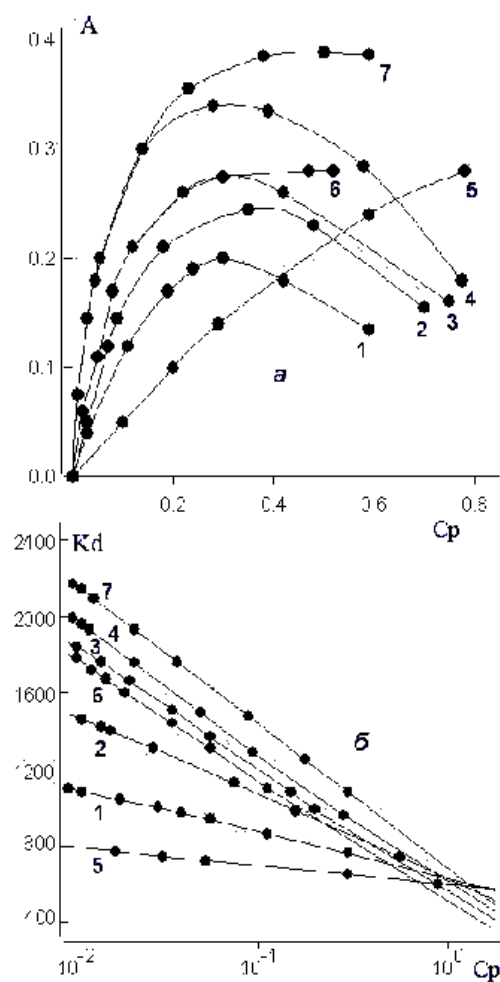


Рис. 1. Изотермы сорбции (А, мМ/г) ионов Cd^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Co^{2+} (3), Fe^{3+} (4), Zn^{2+} (5), Cu^{2+} (6), Pb^{2+} (7) из солевого раствора Рингера (а) и зависимости коэффициентов их распределения ионов (K_d , мл/г) (б) от равновесной концентрации (C_p , мМ/л) для комбинированного сорбента Ультрасорб.

рядов селективности сорбции комбинированным материалом по отношению к токсическим ионам тяжелых металлов, что дает возможность проводить оценку эффективности сорбирующего материала по конкретным металлам и сравнивать с иными известными препаратами-аналогами.

Полученные кривые (рис. 1, а) описываются уравнением Фрейндлиха в интервале концентраций $C_p = 0.1\text{—}0.5$ мМ/л. При этом абсолютные величины сорбции ионов достаточно близки в широком интервале концентраций, достигая максимального уровня в пределах $0.2\text{—}0.4$ мМ/л. Из экспериментальных значений величин сорбции можно легко рассчитать K_d и проследить характер их изменения в широком концентрационном интервале. Более того, линеаризация полученных данных в логарифмическом масштабе путем их компьютерной обработки (уравнение регрессии первого порядка) позволяет экстраполировать зависимости для более широкого интервала равновесных концентраций. Это особенно важно для существенно более низких концентраций ионов в растворах, для которых получение прямых экспериментальных результатов сопряжено с большой ошибкой эксперимента.

Зависимости величин K_d для различных ионов в широком интервале их равновесных концентраций в растворе представлены на рис. 1, б. Из данных рисунка можно судить о том, что ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов

сорбентом Ультрасорб в интервале концентраций $10^{-2}\text{—}1$ мМ/л имеет вид: $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Co} \approx \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn}$. Полученный ряд селективности является типичным для большинства окисленных углей [20]. Таким образом, глинистая компонента фактически не изменяет природу сорбции ионов модифицированным волокнистым углеродным материалом — компонентом комбинированного сорбента Ультрасорб. Выполненные нами специальные опыты по определению сорбируемости указанных ионов на индивидуальном глинистом компоненте — палыгорските-М — показали, что он практически не сорбирует ионы тяжелых металлов — величины K_d практически по всем многовалентным катионам не превышали 10. Это означает, что глинистая составляющая Ультрасорба является индифферентным материалом по отношению к модифицированному углеродному сорбенту и может лишь в 2—2.5 раза уменьшить абсолютные величины сорбции и коэффициенты распределения ионов на сорбенте по сравнению с индивидуальным углеродным сорбентом АУВ-М, так как масса последнего в комбинированном препарате составляет менее 50 %. Рассчитанные значения K_d для ионов, приведенные к стандартным условиям ($C_p = 1$ мМ/л и C_p равно “физиологическому” содержанию в жидких средах организма), представлены диаграммой на рис. 2, а, б.

Приведенная диаграмма характеризует комбинированный сорбент Ультрасорб как достато-

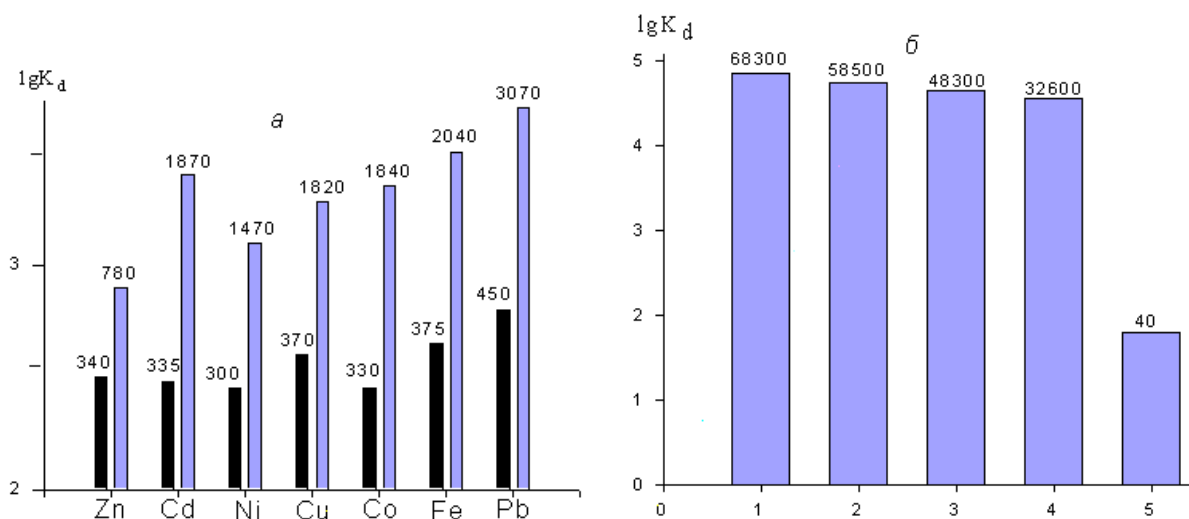


Рис. 2. Диаграммы значений коэффициентов распределения (K_d) при адсорбции ионов тяжелых металлов сорбентом Ультрасорб в стандартных условиях (а) (темные прямоугольники — $C_p = 1$ мМ/л; светлые прямоугольники — C_p — физиологическая норма содержания иона в организме) и радиоактивного цезия (б) адсорбентами палыгорскит-М (1), АУВ-М (5) и композициями палыгорскит модифицированный—АУВ-М в соотношении 3:1 (2), 1:1 (3) и 1:3 (4).

чно высокоизбирательный материал по отношению к ионам тяжелых металлов, особенно к свинцу, железу, меди и кобальту. Фактически такой сорбционный материал способен достаточно эффективно снизить повышенные концентрации указанных металлов в организме.

Интересен вопрос и обратного влияния углеродной составляющей на сорбционные свойства минеральной компоненты в сорбенте Ультрасорб. Палыгорскит-М, как известно [21], достаточно высокоизбирательный сорбент по отношению к ионам цезия, поэтому его назначение в комбинированном сорбенте — селективно связывать радиоактивный цезий в жидких средах. Здесь мы наблюдаем обратную ситуацию, когда углеродный материал абсолютно не селективен к радиоактивному цезию ($K_d \approx 40$), тогда как для модифицированного палыгорскита K_d достигают значений более 60000. За счет снижения содержания палыгорскита в Ультрасорбе в различных комбинациях этого сорбента K_d по цезию снижается, но незначительно. Однако даже при соотношении глинистой и углеродной компоненты 1:3 K_d был на уровне 30000, что является вполне подходящим для использования Ультрасорба в качестве адсорбирующего радиоактивные изотопы цезия из биологических сред организма материала.

Проведенные медико-биологические исследования показали [22, 23], что адсорбирующий препарат Ультрасорб относится к 4 классу опасности [23]. Наш энтеросорбент был рекомендован для клинических испытаний, которые успешно прошел в трех независимых клиниках Украины [22]. На препарат Ультрасорб получен патент [5].

Вторым перспективным для коррекции биохимического статуса организма по показателям электролитного, белкового и липидного обменов оказался разработанный нами и именуемый далее как адсорбционный препарат Карбоксикам [11] на основе катионзамещенных форм окисленного угля (K, Mg, Cu, Se) и эламина. Наличие (по сравнению с Ультрасорбом) ионов меди и анионов SeO_3^{2-} , по нашему мнению, должно обеспечивать более выраженный возможный лечебный эффект. Эламин выбран в качестве компонента с известной высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, а также к нормализации гормонального статуса.

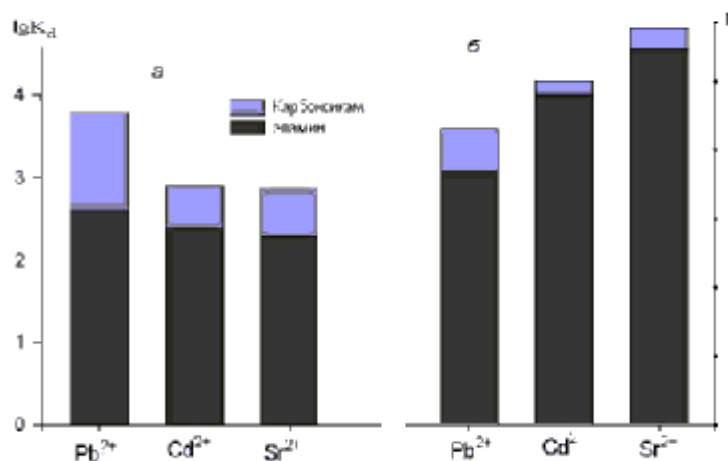


Рис. 3. Диаграммы значений коэффициентов распределения (K_d) при адсорбции ионов тяжелых металлов природным сорбентом эламин и сорбентом Карбоксикам: а — стандартный раствор ($C_p = 1 \text{ мМ/л}$), б — физиологическая норма содержания иона в организме.

Нами показано, что при совместном использовании указанных выше компонентов в одном адсорбционном препарате наблюдается наилучший сорбционный эффект [11]. На диаграмме (рис. 3) приведены данные, полученные по селективной сорбции ионов свинца, кадмия и стронция из многокомпонентного раствора Рингера–Локка. Показано, что лучший сорбционный эффект наблюдался при объединении свойств исходных составляющих в единый комбинированный сорбент.

Положительная роль Карбоксикама подтверждается снижением количества продуктов свободно-радикального перекисного окисления липидов и стимуляцией антиоксидантной защиты организма [11]. Профилактический прием Карбоксикама существенно улучшает показатели антиоксидантной системы крови и пероксидного окисления липидов в организме животных [11, 12], под его влиянием происходит очищение организма от разных радиотоксинов перексидной природы. Можно предположить, что такой сорбент будет перспективным также и при интенсивной терапии отравлений ионами тяжелых металлов.

Состав и способ получения сорбента Карбоксикам нами запатентованы в [11]. Также, как и препарат Ультрасорб, Карбоксикам, вероятно, может быть полезным в медицинской практике экстремальных ситуаций (медицине катастроф).

В последнее время рынок лечебных материалов, аппликационных и косметических средств вырос за счет использования для этих целей новых

дешевых минеральных ресурсов Черного и Азовского морей, илов и грязей озер и лиманов — биологически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений. Биологически активный органический компонент вместе с минеральной частью действительно дает уникальный природный органо-минеральный комплекс с потенциально возможными лечебными свойствами.

С учетом опыта предыдущих лет [5, 11] нами впервые были разработаны методы получения [17], проведены исследования свойств новых композитов с оптимальным составом на основе модифицированного угля КАУ и биологически активных компонентов донных осадков Черного моря в качестве предполагаемых лечебных и бактерицидных форм [13] для их использования в медицине.

Донные отложения (лечебные грязи) относятся к полезным ископаемым. В процессе их образования участвуют разнообразные природные факторы, под влиянием которых формируется определенный тип пелоида; для всех имеются общие закономерности в их лечебном действии. Они ока-

зывают выраженное терапевтическое действие благодаря теплофизическим свойствам, особому органо-минеральному составу, содержанию биологически активных соединений, а также гормоно-, антибиотико- и витаминоподобных веществ. Лечебные грязи обладают бактерицидными и бактериостатическими свойствами [13, 24]. Во всех видах грязей, донных осадках находится огромное число микроорганизмов, принимающих участие в расщеплении органических веществ.

Углеродные же сорбенты издавна и успешно применяются в энтеросорбции при отравлениях солями тяжелых металлов, алкалоидами, при пищевых интоксикациях (поглощают яды, препятствуя их всасыванию), при метеоризме и т.п. и, что важно в нашем случае — в качестве эффективных лечебных повязок и бактерицидных аппликаторов [1].

Впервые нами синтезированы в лабораторных условиях композиционные сорбенты разного состава на основе пелоида (глубина залегания 2020 м) и специально модифицированного жизненно важными катионами металлов (K, Mg, Zn, Cu) угля

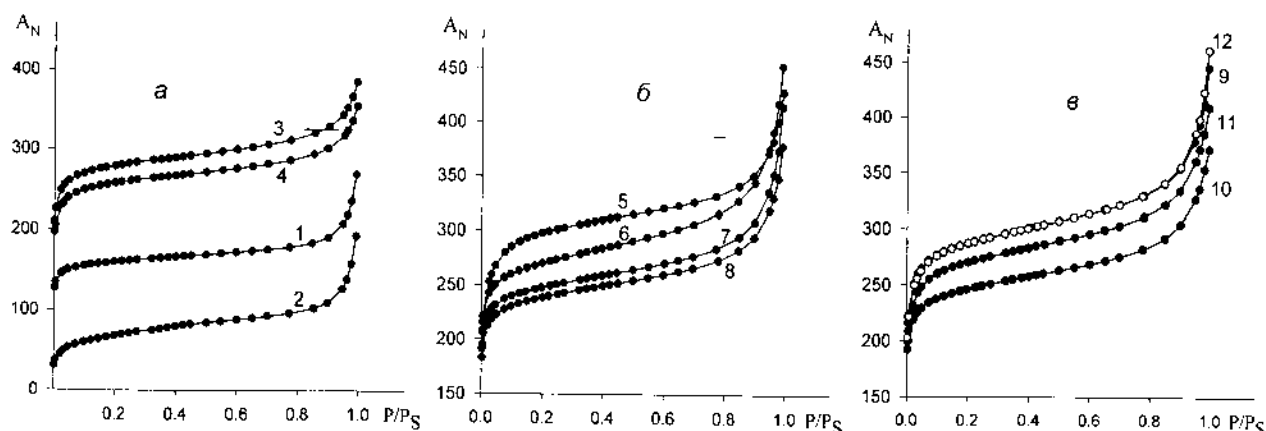


Рис. 4. Изотермы сорбции азота на образцах КС разного состава.

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные свойства композиционного сорбента Карбодон и его составляющих

Номер образца	Образец	V_s по C_6H_6 , $см^3/г$	$S_{уд}$	$S_{ми}$	$V_{ми}$, $см^3/г$	Радиус пор, r , нм
			$м^2/г$			
1	Донные осадки Черного моря, ДО (пелоид)	0.001	37	27	0.05	20; 50
2	Озерный ил	0.09	43	14	0.01	10; 20
3	КАУ	0.49	670	43	0.10	10; 25
4	КАУ-окисленный	0.35	560	58	0.18	10; 20
5	Карбодон	0.18	635	77	0.11	20; 70

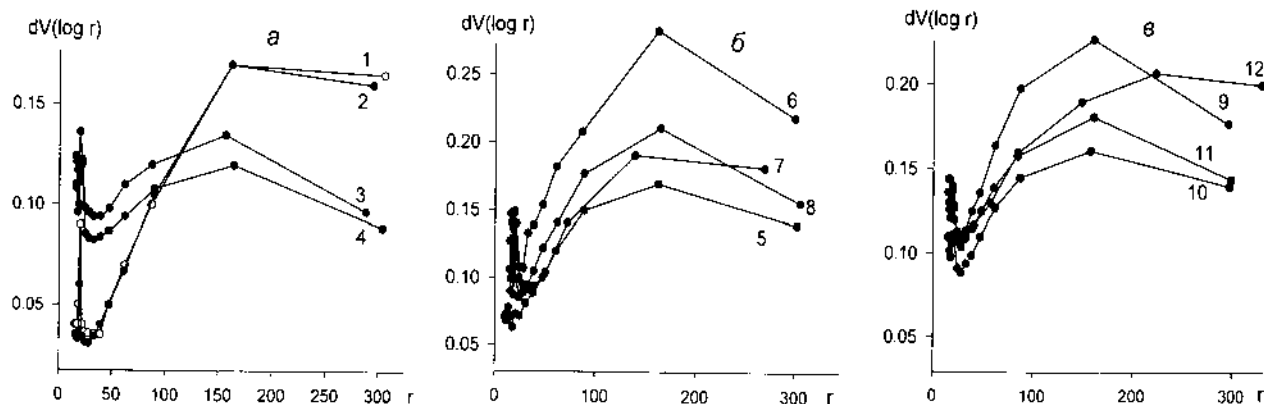


Рис. 5. Дифференциальное распределение пор ($dV(\log r)$) по радиусам (r) на образцах КС разного состава.

Т а б л и ц а 3

Сорбционные свойства композита Карбодон и его составляющих по отношению к веществам-маркерам и азоту

Номер образца	Образец	Адсорбция		
		МГ, мг/г	B_{12} , мг/г	N_2 , см ³ /г
1	ДО Черного моря (пелоид)	7	8	9
2	Озерный ил	268	10	37
3	КАУ	270	—	28
4	КАУ-О	650	55	365
5	Карбодон	420	40	378

П р и м е ч а н и е. ДО — донные осадки, МГ — метиленовый голубой, B_{12} — витамин B_{12} . КАУ-О — окисленный уголь КАУ.

КАУ из дробленной фруктовой косточки. Было получено около 14 образцов КС с соотношением уголь—пелоид 1:1, 1:1.5; 1:2, 2:1, 1:100, и 1:500. В отдельных случаях использовали активированный и окисленный в Н-форме уголь.

Были изучены их структурные характеристики (рис. 4, табл. 2), получены кривые распределения пор по радиусам (рис. 5), сорбционная способность по отношению к веществам-маркерам (табл. 3), ионам тяжелых металлов (рис. 6), органическим красителям разной молекулярной массы [16], рассчитаны коэффициенты распределения разных ионов (табл. 4).

Полученный ряд сорбируемости: $Cu > Co > Zn \approx Ni > Pb > Cd$ является типичным для большинства окисленных углей и практически совпадает с данными для полученного и изученного нами ранее Ультрасорба. Установлено, что глинистая ком-

понента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов до физиологически допустимых норм в организме с помощью комбинированных материалов на основе донных осадков.

Синтезированные композиты, названные Карбодоном, являются микропористыми, с удельной поверхностью 20—670 м²/г. За счет наличия углеродной составляющей структурно-сорбционные характеристики Карбодона отличались в лучшую сторону от исходного пелоида [14].

Итак, на протяжении приблизительно 15-ти лет были разработаны и исследованы

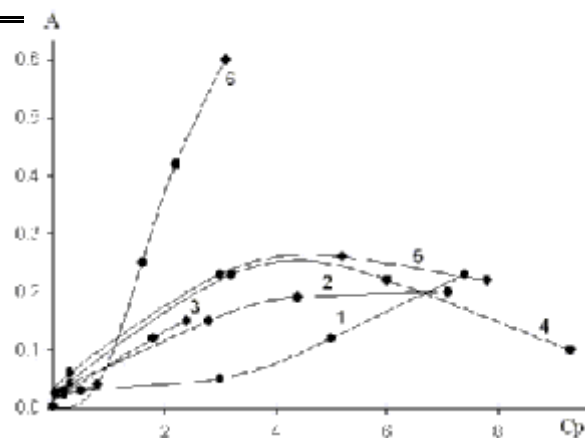


Рис. 6. Изотермы сорбции (A , мм/г) ионов тяжелых металлов на комбинированном сорбенте КС: 1— Cd ; 2— Ni ; 3— Pb ; 4— Zn ; 5— Co ; 6— Cu . Навеска сорбента — $m=0.25$ г; объем сорбированного раствора $V=25$ мл; C_p — равновесная концентрация, мм/л; $T=20$ °С.

Т а б л и ц а 4

Сорбционная активность (K_d) к ионам различных тяжелых металлов на фоне солевого раствора Рингера адсорбционного препарата Карбодон, его составляющих и (для сравнения) сорбентов Ультрасорб и Карбоксикам

Номер образца	Композиции или их составляющие	K_d , мл/г					
		Cd	Co	Zn	Ni	Cu	Pb
1	Ультрасорб	325	11700	1650	3250	17000	31500
2	Карбоксикам	520	—	—	—	—	46000
3	КАУ-О	170	10000	2400	4100	12100	34800
	модифицированный						
4	Донные осадки	452	—	—	—	—	51000
5	Карбодон	593	14000	6000	6000	32450	58500

три углеродно-минеральные комбинированные сорбенты, проведены их необходимые медицинские исследования [22] (Ультрасорб), оформляется соответствующая нормативная документация на Карбоксикам и Карбодон с перспективой его выпуска в дальнейшем для лечебных целей.

Таким образом, разработаны теоретические основы, дано научное обоснование созданию и получены новые эффективные композиционные сорбенты (КС), которые состоят из специальным образом модифицированных промышленных волокнистых углеродных материалов типа АУВ-М с комплексообразующей функцией и глинистого минерала палыгорскита, обладающего свойствами избирательного неорганического катионита (Ультрасорб), катионзамещенной формы окисленного угля КАУ и эламина (Карбоксикам), модифицированного микроэлементами (К, Mg, Zn, Cu) угля КАУ из природной дробленной фруктовой косточки и биологически активных компонентов донных осадков Черного моря (Карбодон). В лабораторных условиях отработаны основные элементы технологий синтеза комбинированных энтеросорбентов (с различным соотношением составляющих), в которых успешно сочетаются свойства двух и более компонентов, взаимно дополняющих друг друга. Изучены структурно-сорбционные свойства исходных компонентов и полученных на их основе КС. Определены их удельная поверхность ($S_{уд}$), общий объем сорбционных пор по бензолу (V_S), найдены изотермы сорбции веществ-маркеров и азота при 77 К; на их основе рассчитаны величины объемов микропор ($V_{ми}$) исследуемых сорбентов, их поверхности ($S_{ми}$). Найдено улучшение показателей пористой структуры разработанных КС по сравнению с их исходными

материалами. Установлено, что синтезированные таблетированные формы энтеросорбента Ультрасорб эффективно поглощают радиоизотопы цезия из модельных растворов, имитирующих биологические среды организма, обладают биологической активностью (Ультрасорб, Карбодон) и антиоксидантными свойствами (Карбоксикам).

Получен ряд сорбируемости ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) на синтезированных КС. Установлено, что глинистая компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов, характерную для обычных окисленных углеродных сорбентов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов до физиологических норм в организме с помощью комбинированных материалов на углеродной и неорганической основе.

Получены количественные характеристики (коэффициенты распределения по каждому из ионов, K_d), демонстрирующие избирательность сорбции композиционными сорбентами ионов тяжелых металлов и радиоцезия. Эти данные необходимы для объективной оценки свойств исследуемых сорбентов, являющихся лекарственной субстанцией, при сравнении с известными аналогами, а также для обоснования правильной дозировки их приема в дальнейшем как лекарственного средства. Сделаны предположения о возможном применении синтезированных комбинированных сорбентов в лечебной практике как адсорбирующих препаратов и аппликационных средств.

РЕЗЮМЕ. Наведено короткий огляд даних по синтезу і дослідженню отриманих комбінованих сорбентів (КС) різної природи. Вивчено структурні характеристики, сорбційну здатність до речовин-маркерів, йонів ва-

жких металів (Cd, Co, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) і радіонуклідів (РН) композитів на основі спеціально модифікованої волокнистої вуглецевої складової (АУВ-М) і палигорскіту (Ультрасорб); модифікованого вугілля із подрібленої фруктової кісточки КАВ_м і еламіну (Карбоксикам), а також КАВ_м і біокомплексів природного походження (умовна назва Карбодон). Вони мають високу селективність сорбції по ¹³⁷Cs (коефіцієнт розподілу $K_d \sim 30000$), високу поглинальну здатність по ⁹⁰Sr ($K_d \sim 600$ Ультрасорб), збільшують приблизно на 20 % природну елімінацію інкорпорованих РН (Ультрасорб), володіють антиоксидантними властивостями (Карбоксикам) і біологічною активністю (Ультрасорб, Карбодон), ефективно сорбують йони важких металів, насамперед свинцю, кадмію, заліза й міді.

SUMMARY. The brief review of data on synthesis and research of the received combined sorbents (KC) the various nature is yielded. Structural characteristics, sorption ability to substances-markers, ions of heavy metals (Cd, Co, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) and to radionuclides (РН) composites on the basis of expressly modified fibrous carbon component (ACM) and paligorskite (Ultrisorb); the modified coal from fruit stoun CAC_м and elamine (Karboksikam), and also CAC_м and biocomplexes of a natural origin (conditional name Karbodon) were studied. They display high selectivity of sorption on ¹³⁷Cs (factor of distribution $K_d \sim 30000$), high saturation capacity on ⁹⁰Sr ($K_d \sim 600$, Ultrisorb), increase by 20 % natural elimination of incorporated РН (Ultrisorb), possess untioxidation properties (Karboksikam) and biological activity (Ultrisorb, Karbodon), its have effectively sorbtion of heavy metals ions, first of all lead, cadmium, iron and copper.

1. *Энтеросорбция* / Под ред. Н.А. Белякова. -Л.: ЦСТ, 1991.
2. Беляков Н.А., Леванова В.П., Шабанова Л.Ф. // Физиол. журн. -1989. -**34**, № 3. -С. 83—88.
3. Купчик Л.А., Картель М.Т. // 36. наук. практ. семинару "Планета без стійких органічних забруднювачів (СОЗ)". -Киев, 2005. -С. 79—82.
4. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. № 6. -С. 58—63.
5. Пат. №20718, Украина. А 1997 В 01J20/04. -Опубл. 2001; Бюл. изобрет. № 5.
6. Герасименко Н.В., Ставицкая С.С., Петренко Т.П. и др. // Эфферентная терапия. -1999. -5, № 4. -С. 66—71.

7. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**35**, № 1. -С. 53—57.
8. Stavitskaya S.S., Kartel N.T., Strelko V.V., Petrenko T.P. // Proc. of the intern. sem. "Sorption methods and technologies in settlment of ecological and endoeological problems of the chernobyl accident". -Endoeology-2000, 14-17 July. -Ukr., Kiev, 2000. -Р. 61—63.
9. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В. и др. // Эфферентная терапия. -2001. -7, № 1. -С. 60—63.
10. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Тез. докл. IX международ. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Соврем. состояние и перспективы развития теории адсорбции", 23-27 апреля, Москва-Клязьма, 2001. -С. 136—140.
11. Пат. № 80423, Украина. -Опубл. 2007; Бюл. № 15.
12. Kartel M., Strelko V, Stavitskaya S. et al. // In Combined and Hybrid Adsorbents / Eds. J.M. Loureiro, M.T. Kartel. -Kiev, 2006. -Р. 165—179.
13. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Викарчук В.М. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2008. -№ 1. -С. 21—27.
14. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 3. -С. 381—387.
15. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. № 5. -С. 65—71.
16. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 1. -С. 49—53.
17. Пат. № 84246, Украина, В 01J20/04. -Опубл. 2008; Бюл. №8.
18. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П. и др. Тез. докл. XII Всерос. симп. "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности и хроматографии", 16-20 апреля, Москва-Клязьма, 2007.
19. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -Л.: Химия, 1984.
20. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
21. Стрелко В.В., Сороченко Г.К., Ильязов Р.Г. // Тез. докл. научно-практ. конф. "Сорбционные средства и методы экологической защиты человека и животных". -Гомель, 1999. -С. 14—15.
22. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Эфферентная терапия. -2005, № 2. -С. 27—35.
23. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В. и др. // Укр. биохим. журн. -1996. -**68**, № 4. -С. 95—100.
24. Вербя О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. и др. // Бюлл. СО РАН. -2005. -**116**, № 2. -С. 134—138.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.05.2009

УДК 536.631:666.289

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Er_5Ge_3 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методом адиабатической калориметрии исследована теплоемкость Er_5Ge_3 в интервале 56.53—299.31 К. Рассчитаны значения основных термодинамических функций германида при низких температурах.

Уникальные электрофизические, химические и другие свойства германидов редкоземельных металлов (РЗМ), а также сплавов на их основе позволяют рассматривать их как перспективные материалы для различных областей техники [1]. Сведения о фазовых равновесиях в системах РЗМ—Ge, совместно с термодинамическими свойствами соединений составляют набор данных, необходимых для термодинамических расчетов реакций с участием германидов РЗМ, прогнозирования фазовых равновесий, установления закономерностей изменения термодинамических свойств и расчета этих характеристик для экспериментально не исследованных соединений. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системах РЗМ—Ge, исследованы недостаточно. Особенно немногочисленны данные о температурных зависимостях термодинамических характеристик для широких областей температур.

Цель работы — экспериментальное исследование теплоемкости Er_5Ge_3 в области низких температур и расчет величин основных термодинамических функций германида. Низший германид эрбия является наиболее тугоплавким (конгруэнтно плавящимся при 2223 К) соединением в системе Er—Ge с областью гомогенности около 1 % ат. [2]. Стандартная энтальпия образования этого соединения, определенная методом высокотемпературной калориметрии, составляет -95.6 ± 2.0 кДж/г-ат [3]. Авторами [4—6] калориметрическим методом при 1973 К изучены энтальпии образования жидких сплавов Er—Ge в концентрационном интервале 0—45 % ат. Er. В работе [7] приведены величины термодинамических функций Er_5Ge_3 , при стандартных условиях $C_p(298.15 \text{ К}) = 26.19$ Дж/г-ат $^{-1}\text{К}^{-1}$, $S(298.15 \text{ К}) = 54.3$ Дж/г-ат $^{-1}\text{К}^{-1}$, $H(298.15 \text{ К}) - H(0 \text{ К}) = 6410$ Дж/г-ат $^{-1}$.

Образец для исследований был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия чистотой не хуже 99.99 % и металлического эрбия (99.98 %) в электродуговой печи в среде

аргона, очищенного плавлением титанового геттера. С целью обеспечения однородности образца и полноты реакции сплав трижды переворачивали и переплавляли на медной водоохлаждаемой подине. Состав шихты перед плавкой строго соответствовал стехиометрии Er_5Ge_3 в пределах точности взвешивания до 0.0001 г. С целью приведения сплава к равновесному состоянию он был помещен в контейнер из танталовой жести и отожжен в среде гелия при температуре 1300 °С в течение 50 ч. Фазовый состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на установке ДРОН-3 с вращением образца в виде порошка и записью по точкам в персональный компьютер. Съемка проводилась фиксированным K_α -излучением меди при силе электрического тока на рентгеновской трубке 30 мА и отношении шаг сканирования/экспозиция в точке, равном 0.03°/5 с. Идентификация фаз сплава проведена путем сопоставления теоретических дифрактограмм, рассчитанных с помощью программ Powder Cell [8] и Poudgix [9] по кристаллографическим данным, приведенным в монографиях [10, 11] и оригинальной работе [2], посвященной строению диаграммы состояния системы Er—Ge. Результаты рентгенофазового анализа показали, что выплавленный сплав является однофазным, принадлежащим к структурному типу Mn_5Si_3 гексагональной сингонии с периодами кристаллической решетки $a=0.8351$, $c=0.6269$ нм.

Теплоемкость германида измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [12]. Калибровка установки показала, что экспериментальные значения теплового эквивалента калориметра $A(T)$ описываются с погрешностью не более 0.20 % в интервалах 50—100, 100—200, 200—300 К соответствующими зависимостями (Дж·К $^{-1}$):

$$A(T) = 2.980 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.550 - 3521 \cdot T^{-2}; \quad (1)$$

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2009

$$A(T) = 4.540 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5.302 - 16136 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$A(T) = -9.260 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7.031 - 41270 \cdot T^{-2}. \quad (3)$$

Аттестация установки, проведенная по стандартному образцу термодинамических свойств (α -корунд), показала, что суммарная погрешность измерения теплоемкости на ней не превышает 0.4 % во всем температурном интервале. Экспериментальные значения теплоемкости Er_5Ge_3 , полученные на образце массой 19.4756 г, приведены в табл. 1. Данные табл. 1 были обработаны с помощью пакета специально созданных программ, позволяющих

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости (C_p^0 , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) Er_5Ge_3

T, К	C_p^0	T, К	C_p^0	T, К	C_p^0
56.53	138.93	149.75	196.48	251.63	206.99
61.18	148.41	158.22	197.11	256.34	207.22
69.88	162.33	167.37	199.32	261.09	207.35
80.75	172.34	176.92	200.80	268.47	207.66
86.72	177.61	186.35	201.85	275.83	208.08
95.08	181.83	196.21	203.44	282.07	208.48
103.06	184.57	206.51	203.96	286.03	208.83
110.48	187.73	216.73	204.91	289.31	208.91
118.84	189.63	228.33	205.54	292.77	209.06
127.00	191.52	232.56	205.59	296.23	209.28
133.82	193.42	239.15	205.97	299.31	209.64
141.41	195.00	246.64	206.28		

щих проводить сглаживание экспериментальных значений, экстраполяцию к 0 К температурной зависимости теплоемкости, расчет термодинамических функций [13]. Для расчета термодинамических функций германида экстраполяцию сглаженных величин теплоемкости к 0 К проводили с помощью модельного уравнения:

$$C_p^0(T) = \gamma T + D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \sum_{i=0}^{n-1} E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T}\right), \quad (4)$$

где γ — коэффициент электронной теплоемкости; $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ и $E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T}\right)$ — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно; n — количество атомов

в формульном выражении вещества. Необходимо отметить, что при отсутствии данных по фононному спектру соединения и с учетом наличия дополнительных вкладов в теплоемкость, кроме фононного и электронного, величины γ , θ_D и θ_{E_i} являются лишь подгоночными параметрами и не несут физического смысла. Минимизация отклонений сглаженных и рассчитанных по уравнению (4) значений теплоемкости Er_5Ge_3 достигнута при следующих параметрах: $\theta_{D_1} = 147$ К; $\theta_{E_1} = 122.4$ К; $\theta_{E_2} = 122.5$ К; $\theta_{E_3} = 122.6$ К; $\gamma = 21 \cdot 10^{-3}$ Дж·моль⁻¹·К⁻²; $n = 4$. Расчет термодинамических функций Er_5Ge_3 проведен на основе уравнения (4) и соотношений:

$$H^0(T) - H^0(0 \text{ К}) = \int_0^T C_p^0 dT; \quad (5)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT; \quad (6)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0 \text{ К})}{T}. \quad (7)$$

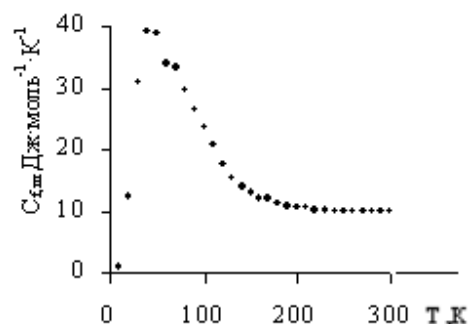
В табл. 2 приведены сглаженные, рассчитанные по уравнению (4) значения теплоемкости, а также найденные на основании термодинамических соотношений (5)—(7) величины энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса германида при фиксированных температурах. Среднее относительное отклонение сглаженной кривой теплоемкости (табл. 2) от экспериментальных данных (табл. 1) составило 0.07 %. Следует отметить, что найденные нами и в работе [7] стандартные величины теплоемкости и энтальпии Er_5Ge_3 согласуются в пределах 0.5 и 2 % соответственно, а величина стандартной энтропии, рассчитанная в [7], на 36.1 кДж·моль⁻¹·К⁻¹ выше, что объясняется учетом в [7] магнитного вклада в энтропию, связанного с магнитным разупорядочением Er_5Ge_3 при 35 К. Сравнение теплоемкости Er_5Ge_3 и изоструктурных ему германидов La_5Ge_3 [14], Lu_5Ge_3 [15] показывает, что во всей низкотемпературной области величин C_p^0 у германида эрбия выше. Такое различие в величинах теплоемкостей изоструктурных германидов можно объяснить наличием у Er_5Ge_3 дополнительного вклада в теплоемкость, обусловленного эффектом Штарка. Уменьшение объема элементарной ячейки и коэффициента электронной теплоемкости, а также увеличение температур Дебая [7] в ряду изоструктурных герма-

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и энтальпия Er_5Ge_3 при низких температурах ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

T, K	C_p^0 , сглаж.	C_p^0 , расчет.	S^0	Φ'	$H^0(T) - H^0(0 \text{ K})$
10	—	1.7	0.8	0.3	5
20	—	21.6	6.3	1.5	94
30	—	63.7	22.8	5.6	516
40	—	101.5	46.5	12.8	1351
50	—	128.5	72.3	22.1	2509
60	146.00	147.1	97.4	32.6	3893
70	161.85	160.0	121.1	43.5	5432
80	171.92	167.3	143.1	54.6	7080
90	179.16	176.1	163.5	65.6	8809
100	183.85	181.3	182.3	76.4	10598
110	187.45	185.4	199.8	86.8	12432
120	190.27	188.7	216.1	96.9	14303
130	192.68	191.3	231.3	106.7	16204
140	194.81	193.6	245.6	116.1	19129
150	196.67	195.5	259.0	125.2	20074
160	198.35	197.1	271.7	133.9	22038
170	199.98	198.6	283.7	141.4	24016
180	201.38	199.8	295.0	150.6	26008
190	202.58	201.0	305.8	158.4	28012
200	203.60	202.0	316.2	166.1	30027
210	204.41	203.0	326.1	173.5	32052
220	205.07	203.9	335.6	180.6	34087
230	205.64	204.7	344.6	187.6	36130
240	206.14	205.5	353.4	194.3	38181
250	206.67	206.2	361.8	200.8	40240
260	207.17	206.9	369.9	207.2	42035
270	207.70	207.6	377.7	213.3	44378
280	208.28	208.3	385.3	219.3	46456
290	208.94	208.9	392.6	225.2	48543
298.15	209.50	209.4	398.4 ± 3.2	229.8 ± 3.5	50248 ± 252

нидов от La_5Ge_3 до Lu_5Ge_3 позволяет представить изобарную теплоемкость Er_5Ge_3 в парамагнитной области как сумму регулярной части (фононный и электронный вклады) и вклада по Шоттки, обусловленного термическим возбуждением $4f$ -электронов на более высокие энергетические уровни, возникающие вследствие расщепления



Вклад в теплоемкость по Шоттки.

основных состояний ионов Er^{3+} электрическим полем кристалла. Регулярную часть Er_5Ge_3 находили как половину суммы изобарных теплоемкостей La_5Ge_3 [14] и Lu_5Ge_3 [15], взятых пропорционально в зависимости от положения Er в ряду La—Lu. Вклад в теплоемкость по Шоттки (рисунок), обусловленный эффектом Штарка, для Er_5Ge_3 найден как разность между соответствующими величинами его изобарной теплоемкости (табл. 2) и регулярной ее части (ниже 60 К взяты расчетные значения теплоемкости). Из рисунка видно, что максимум этой составляющей находится в интервале 40—50 К, что указывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона Er^{3+} электрическим полем кристалла.

РЕЗЮМЕ. Методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоємність Er_5Ge_3 в інтервалі температур 56.53—299.31 К. Розраховано значення основних термодинамічних функцій германіду при низьких температурах.

SUMMARY. By adiabatic calorimetry method the heat capacity of Er_5Ge_3 in temperature range 56.53—299.31 K were investigated. The values of thermodynamic functions of germanide at low temperatures were calculated.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Порошк. металлургия. -1989. -№ 7. -С. 41—46.
3. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Chim. Phys. -1997. -94. -Р. 928—938.
4. Николаенко И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1981.
5. Баталин Г.Н., Белобородова Е.А., Николаенко И.В. // Науч. сообщ. IV Всесоюз. конф. по строению

-
- и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. -Свердловск, 1980. -С. 449—452.
6. *Ніколаєнко В.Н., Баталін Г.І., Бєлобородова О.А.* // Доп. АН УССР. Сер. Б. -1980. -№ 12. -С. 50—54.
7. *Сафонов В.М.* Авторефер. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -Свердловск, 1984.
8. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. -1996. -№ 29. -Р. 301—303.
9. *Lauquier J., Bochu B.* LMGP – Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, ENSP. -Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique, BP46. 38042 Saint Martin d'Hieres, France. www : http : // and http : //www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/.
10. *Гладышевский Е.И.* Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
11. *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. -Львов: Виц. шк., 1982.
12. *Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В.* // Журн. физ. химии. -1996. -70, № 7. -С. 1185—1189.
13. *Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В.* // Там же. -1998. -72, № 4. -С. 439—443.
14. *Болгар А.С., Блиндер А.В., Горбачук Н.П.* // Журн. физ. химии. -1997. -71, № 4. -С. 583—586.
15. *Горбачук Н.П., Болгар А.С.* // Порошк. металлургия. -2001, № 9/10. -С. 81—85.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 25.12.2008

УДК 541.135

Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОГО РАСТВОРА

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водно-диметилформамидных (50:50 % об.) растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество перхлората натрия ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В зависимости от содержания катионов натрия в растворах определены величины коэффициентов диффузии комплексов серебра ($D = (2.4\text{—}3.5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), коэффициентов переноса ($\alpha = 0.29\text{—}0.49$) и токов обмена ($\lg i_0 = -3.44 \pm 4.05 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Установлен первый порядок электрохимической реакции по ионам натрия ($p = \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_{\text{Na}}} = 1$),

который свидетельствует о том, что в состав разряжающегося комплекса входит катион натрия. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Изучение процессов электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра необходимо для разработки эффективных технологий выделения металла из растворов выщелачивания в гидрометаллургии [1], регенерации и утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов [2—4].

Водные растворы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в отличие от бинарных однозарядных электролитов (например, раствора NaNO_3), вследствие ион-дипольного взаимодействия имеют более высокую степень упорядоченности [5]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что в растворах тиосульфата натрия образуется внешнесферный ассоциат (ионная пара) NaS_2O_3^- ($\lg \beta = 1.25$) [6]. Отмечено, что ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сильнее поляризованы ионами натрия, чем ионы SCN^- [7]. Можно предположить, что ион-дипольное взаимодействие в этих растворах влияет и на состав тиосульфатных комплексов серебра, и на условия их электрохимического восстановления.

Одним из немногих путей изменения структуры водных растворов тиосульфата натрия и разрушения ионной пары NaS_2O_3^- является добавление органических растворителей с высокой сольватирующей способностью — диметилформамида (ДМФА), ацетонитрила, диметилсульфоксида. Введение этих растворителей изменяет сольватацию ионов, разрушает внешнесферные ассоциаты и уменьшает структурированность растворов.

Влияние состава смешанных водно-органических растворов на комплексообразование ионов металлов и лигандов изучено в работах [8, 9]. Показано, что с ростом доли органического растворителя в смеси прочность комплексов возрастает. Главной причиной этого эффекта является изменение сольватации как центрального атома металла, так и лиганда и комплекса в целом.

Сольватация ионов натрия Na^+ в смеси растворителей вода—ДМФА также имеет свои особенности. Она изучена в работе [10] методом масс-спектропии кластеров вода—ДМФА. Установлено, что ионы натрия Na^+ преимущественно сольватированы молекулами ДМФА, а не воды.

Целью работы является изучение кинетики электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из смешанного раствора вода—ДМФА с разной концентрацией ионов натрия.

Кинетику восстановления комплексов серебра исследовали методом вращающегося дискового серебряного электрода с помощью электрохимического датчика Модуль ЕМ-04. Катодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием управляемого персональным компьютером потенциостата ИРС-рго М (НТФ Вольт, РФ). Первичную обработку полученных цифровых данных выполняли с помощью прилагаемого к потенциостату программного обеспечения. Ско-

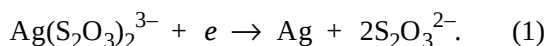
рость развертки потенциала составляла $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Диаметр серебряного дискового электрода был 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным раствором NaCl ($E = 0.197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Поверхность электрода перед каждым измерением протирали влажной пастой из смеси гидроксида кальция и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Электролиты содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$) и разное количество перхлората натрия NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ 0.05 — $1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности ($\text{pH } 9.5 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия. Для приготовления растворов использовали смесь бидистиллированной воды с ДМФА (50:50 % об.). Мольная доля ДМФА $\chi = 0.189$. Предварительно ДМФА очищали вакуумной перегонкой (0.8 кПа , $52 \text{ }^\circ\text{C}$). Квалификация реактивов — ч.д.а.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатного комплекса серебра из раствора, содержащего $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ионов Na^+ , приведены на рис. 1. Предельные токи восстановления достигаются при перенапряжении 0.12 — 0.15 В . В растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$ ионы серебра связаны в комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который принимает участие в реакции переноса электрона [11]:



На рис. 2 эти поляризационные кривые представлены в координатах Коутецкого–Левича $i^{-1} \omega^{-0.5}$ (анализ результатов вольт-амперометрических измерений таким способом известен как метод Фрумкина–Тедорадзе–Айказяна [12]). Согласно уравнению (2), анализ данных в этих координатах позволяет разделить кинетическую и диффузионную составляющие тока:

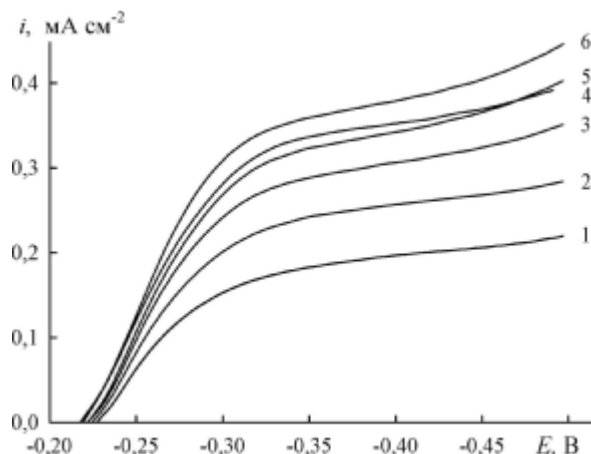


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ и $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.95 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$; $v = 2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость вращения, об·мин $^{-1}$: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 2200; 6 — 2500.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}}. \quad (2)$$

В этом уравнении nF — заряд, переносимый при электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии; v — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода; C — концентрация реагирующей частицы.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\omega \rightarrow 0$, обратно пропорционален величине кинетического тока i_k (рис. 2). В соответствии с уравнением (2) наклон прямых $i^{-1} = f(\omega^{-0.5})$, полученных при разных величинах перенапряжения η , должен быть одинаковым. У полученных экспериментальных прямых (рис. 2) величины наклонов отличаются и зависят от перенапряжения. Это может быть обусловлено следующими обстоятельствами. В случае окислительно-восстановительной реакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ зависимость $i^{-1} = f(\omega^{-0.5})$ описывается уравнением [12]:

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{(1-b)i_o} + \left(\frac{1}{D_o^{2/3}C_o} + \frac{b}{D_R^{2/3}C_R} \right) \cdot \frac{1}{(1-b) \cdot 0.62nFv^{-1/6}\omega^{1/2}}, \quad (3)$$

где $b = \exp(nF\eta/RT)$; α — коэффициент переноса, i_o — ток обмена.

При образовании твердой фазы металлического осадка на электроде уравнение (3) прини-

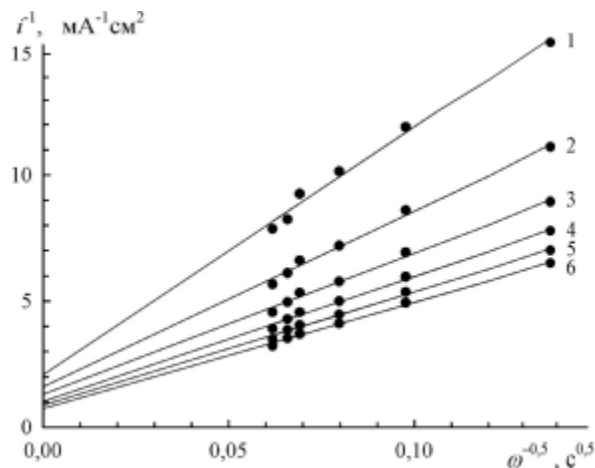


Рис. 2. Зависимости $i_k^{-1}-\omega^{-0.5}$, полученные при разных величинах перенапряжения, В: 1 — 0.025; 2 — 0.035; 3 — 0.045; 4 — 0.055; 5 — 0.065; 6 — 0.075. Состав раствора, как на рис. 1.

мает вид:

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{(1-b)i_0} + \frac{1}{(1-b)} \cdot \frac{1}{0.62nFv^{-1/6}D_0^{2/3}C_0\omega^{1/2}} \quad (4)$$

После подстановки b получаем зависимость:

$$\frac{1}{i} = \frac{\exp(\alpha nF\eta/RT)}{(1 - \exp(nF\eta/RT))i_0} + \frac{1}{1 - \exp(nF\eta/RT)} \cdot \frac{1}{0.62nFv^{-1/6}D_0^{2/3}C_0\omega^{1/2}} \quad (5)$$

Из сравнения уравнений (2) и (5) следует, что величина наклона прямой составляет:

$$a = \frac{1}{1 - \exp(nF\eta/RT)} \cdot \frac{1}{0.62nFv^{-1/6}D_0^{2/3}C_0} \quad (6)$$

а ток обмена i_0 связан с кинетическим током i_k уравнением:

$$\frac{1}{i_k} = \frac{\exp(\alpha nF/RT)}{1 - \exp(nF\eta/RT)} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (7)$$

Величину тока обмена i_0 и значение коэффициента переноса следует определять из зависимости кинетического тока i_k от перенапряжения в координатах:

$$\lg \frac{i_k}{1 - \exp(nF\eta/RT)} = \lg i_0 - \frac{\alpha nF\eta}{2.3RT} \quad (8)$$

Анализ уравнений (5)–(8) свидетельствует о необходимости учета протекания обратной элек-

трохимической реакции, в данном случае реакции ионизации серебра, при определении кинетических параметров электродного процесса (i_0, α) и коэффициентов диффузии D . При перенапряжениях $\eta \gg nF/RT$ прямые, представленные в координатах Коутецкого–Левича $i_k^{-1}-\omega^{-0.5}$ будут параллельны.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах представлены зависимости кинетического тока восстановления комплекса серебра от потенциала, полученные в растворах с разным содержанием ионов натрия. Значения кинетических параметров электродного процесса и коэффициенты диффузии, определенные по уравнению (6) из исправленных величин наклонов, приведены в таблице.

Токи обмена i_0 , коэффициенты переноса α и диффузии D зависят от концентрации ионов натрия, которая изменялась введением в растворы перхлората натрия NaClO_4 (таблица). Величины токов обмена возрастают с увеличением содержания ионов натрия. Аналогичная зависимость коэффициентов диффузии D обусловлена изменением вклада миграционной составляющей. Значения коэффициентов переноса α в растворах, содержащих ионы тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и перхлората ClO_4^- , также возрастают. Значительное уменьшение величины α с 0.47 до 0.29 для растворов, содержащих 0.051 и 0.070 моль·л $^{-1}$ ионов натрия соответственно, вероятно, вызвано

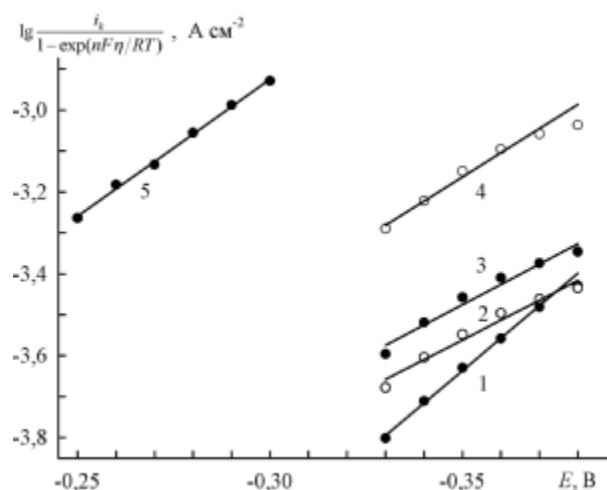


Рис. 3. Зависимость логарифмов кинетического тока прямой реакции восстановления комплексов серебра от потенциала для растворов с разным содержанием ионов натрия. C_{Na} , моль·л $^{-1}$: 1 — 0.051; 2 — 0.070; 3 — 0.086; 4 — 0.169; 5 — 1.001.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из смешанного раствора вода—диметилформамид

C_{Na^+} , моль·л ⁻¹	$-\lg i_{o,2}$, А·см ⁻²	α	$D \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{Na}}$
0.051	4.05	0.47	2.4	0.93
0.070	3.85	0.29	3.0	0.93
0.086	3.78	0.29	3.4	0.93
0.169	3.55	0.35	3.5	0.93
1.001	3.43	0.39	3.5	—

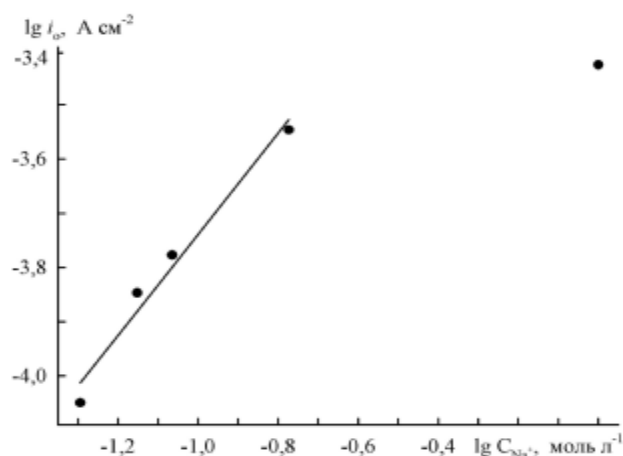


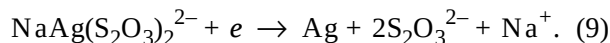
Рис. 4. Зависимость логарифмов плотности тока обмена восстановления комплексов серебра от логарифма концентрации ионов натрия.

введением аниона ClO_4^- в раствор.

Зависимость логарифмов плотности тока обмена $\lg i_o$ от логарифма концентрации ионов натрия $\lg C_{Na}$ приведена на рис. 4. В диапазоне концентраций ионов натрия 0.051—0.169 моль·л⁻¹ эта зависимость линейна и ее наклон позволяет определить порядок электрохимической реакции

по ионам натрия $p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{Na}}$ [13]. Величина $p =$

$= 0.93 \approx 1$ (таблица) свидетельствует о первом порядке электрохимической реакции по ионам натрия. Эти данные позволяют сделать вывод, что в состав электрохимически активного тиосульфатного комплекса серебра входит натрий. Таким комплексом является внешнесферный ассоциат (ионная пара) $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$, восстановление которого протекает по реакции:



При восстановлении $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ в водных растворах отмечалось увеличение значений констант скоростей прямой и обратной электрохимической реакции с ростом концентрации ионов натрия Na^+ [4], но авторы не связали эти данные с прямым участием ионов натрия в электрохимическом процессе. Применение смешанного раствора вода—ДМФА позволяет ослабить взаимодействие между ионами тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ и натрия Na^+ вследствие преимущественной сольватации ионов натрия молекулами ДМФА [10] и установить состав электрохимически активного комплекса — ионной пары $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$.

РЕЗЮМЕ. Методом оберткового дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з водно-диметилформамідних (50:50 % об.) розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ $AgClO_4$, 25 ммоль·л⁻¹ $Na_2S_2O_3$ та різну кількість перхлорату натрію (C_{Na^+} 0.05—1.00 моль·л⁻¹). У залежності від вмісту катіонів натрію визначені величини коефіцієнтів дифузії ($D = (2.4—3.5) \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹), значення коефіцієнтів переносу ($\alpha = 0.29—0.49$) та струмів обміну ($\lg i_o = -3.44 \div -4.05$ А·см⁻²). Величина порядку електрохімічної реакції за йонами натрію ($p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{Na}} = 1$)

свідчить про те, що до складу комплексу, який розпадає, входить катіон Na^+ . Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла є зовнішньосферний асоціат (йонна пара) $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from water-dimethylformamide (50 : 50 % vol.) solutions containing 1 mmol·L⁻¹ $AgClO_4$, 25 mmol·L⁻¹ $Na_2S_2O_3$ and different amounts of sodium perchlorate (C_{Na^+} 0.05—1.00 mol·L⁻¹) has been studied by the rotating disk electrode method. Values of diffusion coefficient ($D = (2.4—3.5) \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹), transfer coefficient ($\alpha = 0.29—0.49$) and exchange current ($\lg i_o = -3.44 \div -4.05$ A·cm⁻²) has been determined. The electrochemical reduction order for sodium ions has been determined ($p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{Na}} = 1$). The first reaction order indicates that sodium ions, being part of complexes being discharged, take direct part in the electrode reaction. The electrochemical active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is an outer-sphere associate (ion pair) $NaAg(S_2O_3)_2^{2-}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Minerals Engineering. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.

2. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических

- ких соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -**24**, № 5. -Р. 396—403.
 4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23—24. -Р. 3429—3441.
 5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общей химии. -2004. -**74**, № 5. -С. 736—741.
 6. Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A. // J. Solution Chem. -1975. -**4**, № 1. -Р. 31—35.
 7. Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S. // Can. J. Chem. -1998. -**76**, № 12. -Р. 1836—1843.
 8. Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г. // Журн. неорган. химии. -1959. -**4**, № 3. -С. 599—605.
 9. Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. -1975. -**11**, № 1. -С. 15—22.
 10. Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T. // J. Phys. Chem. B. -2003. -**107**, № 43. -Р. 11827—11829.
 11. Стезянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 1—2. -С. 43—47.
 12. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
 13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.

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

Поступила 21.07.2009

УДК 542.9 : 546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чорненька

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И pH-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Спектрофотометрическим и pH-потенциометрическим методами изучено комплексообразование палладия (II) с глицином (HGI) в 1 моль·л⁻¹ растворе (Na,H)ClO₄ при 20 °С. Установлено, что палладий (II) образует с глицином при pH 0—4 в зависимости от соотношения основных компонентов комплексы PdGI⁺ и PdGI₂. Определены значения констант их устойчивости. Показана возможность образования в щелочной среде при избытке свободного лиганда в исследуемой системе глицинатных комплексов PdGI₃⁻ и PdGI₄²⁻. Рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора.

Исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [18], поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия ценными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Палладий и его комплексные соединения широко используются, в частности, в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине [9].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отличающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку комплексоны металлов, как правило, нетоксичны, устойчи-

вы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны глицинатные комплексы палладия (II), поскольку они представляют не только научный [18], но и практический [10, 11] интерес.

Управлять процессами торможения электродными реакциями, протекающими в системе палладий (II)—глицин—вода, и, следовательно, структурой и функциональными свойствами получае-

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чорненька, 2009

мых палладиевых покрытий невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита и константах устойчивости глицинатных комплексов палладия (II).

Вопрос о составе и значениях констант устойчивости глицинатных (аминоацетатных) комплексов палладия (II) широко дискутируется в литературе [12].

Цель работы — определение состава и констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) путем спектрофотометрических и рН-потенциометрических измерений.

Комплексообразование палладия (II) с глицином (HGI) изучали спектрофотометрическим и рН-потенциометрическим методами.

Спектрофотометрия является одним из наиболее прецизионных методов определения состава и констант устойчивости окрашенных комплексных соединений. Общая характеристика методов определения состава и констант устойчивости комплексов металлов исходя из спектрофотометрических измерений, их преимущества, область применения, ограничения и недостатки подробно изложены в монографии [13].

Выбор рН-потенциометрического метода обусловлен тем, что глицин является комплексоном и обладает кислотно-основными свойствами. Следовательно, равновесная концентрация свободного лиганда может быть определена путем измерения рН исследуемого раствора. Преимуществом рН-потенциометрического метода является то, что в отличие от спектрофотометрического метода он может быть применен для исследования неокрашенных водных растворов комплексонов и комплексонов металлов.

Поскольку для получения качественных палладиевых покрытий применяется глицинатный электролит с высокой ионной силой [10], представляет интерес изучение комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода при большой концентрации индифферентного электролита. В этом случае активность ионов пропорциональна соответствующим концентрациям ионов [14, 15].

Анализ данных, приведенных в критическом обзоре констант устойчивости глицинатных комплексов металлов [12], свидетельствует о том, что палладий (II) образует с глицином (HGI) непротонированные комплексы состава PdGI^+ и PdGI_2 , константы устойчивости которых, определенные рН-потенциометрическим методом в растворах с

невысокой ионной силой ($\mu = 0.01$) при 25 °С, составляют: $\lg\beta_1 = 9.12$, $\lg\beta_2 = 17.55$ [16]. Значения констант устойчивости глицинатных комплексов PdGI^+ и PdGI_2 , полученные другими авторами [12], за исключением работы Андерэгга и Малика [17] ($\lg\beta_1 = 15.25$; $\lg\beta_2 = 27.50$), согласуются между собой с большей или меньшей степенью достоверности. Причины такого расхождения обусловлены серьезными недостатками, которые допущены в [16] и подробно изложены в работе [17] и критическом обзоре констант устойчивости глицинатных комплексов металлов [12]. Сведения о константах устойчивости комплексов PdGI_3^- и PdGI_4^{2-} в литературе отсутствуют.

В работе [17], к сожалению, не приведены результаты обработки данных спектрофотометрических измерений по установлению состава и констант устойчивости глицинатных комплексов, образующихся в исследуемой системе. С целью разрешения имеющихся противоречий по данному вопросу и установления истинного значения констант устойчивости глицинатных комплексов PdGI^+ и PdGI_2 нами были детально проанализированы и обработаны экспериментальные спектрофотометрические и рН-потенциометрические данные, приведенные в работе [17].

Для определения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) из данных спектрофотометрических измерений Андерэгг и Малик [17] использовали метод молярных отношений. В этом случае общая концентрация иона металла сохраняется постоянной, а общая концентрация лиганда изменяется (растет). Связь между поглощением и составом раствора в идеальном случае описывается законом Ламберта–Бера [18, 19]:

$$D = l \cdot \sum \epsilon_i C_i, \quad (1)$$

где D — поглощение раствора; l — толщина поглощающего слоя (длина кюветы); ϵ_i — молярный коэффициент поглощения i -ой частицы при данной длине волны и температуре; C_i — молярная концентрация поглощающей частицы.

Основное требование к методу молярных отношений состоит в том, что измеряемое свойство системы должно быть строго линейной функцией от концентрации поглощающих комплексов. Кроме того, окрашенный комплекс должен обладать высокой прочностью (константой устойчивости), постоянством состава (преобладать в широком интервале соотношений концентраций основных компонентов и рН раствора), а также иметь высо-

кую интенсивность окраски, отнесенной к 1 г-молю вещества (молярный коэффициент поглощения ϵ_i) [20, 21].

Поскольку ион $G\Gamma^-$ является анионом слабой кислоты, его концентрация в исследуемом растворе сильно зависит от pH раствора. Следовательно, при проведении спектрофотометрических измерений необходимо соблюдать оптимальную и постоянную концентрацию водородных ионов, чтобы образовывались комплексные ионы постоянного состава при строго определенном соотношении концентраций основных компонентов исследуемого раствора ($C_{Pd^{2+}} / C_{HGL} = \text{const}$).

Недостаток спектрофотометрического метода в данном случае обусловлен очень слабой окраской образующихся глицинатных комплексов палладия (II) (молярный коэффициент поглощения соответствующих комплексов $\epsilon_1 = 208$ ($\lambda = 372$ нм) и $\epsilon_2 = 270$ ($\lambda = 322$ нм) [17], то есть значительно меньше 500). При этом следует подчеркнуть, что интерпретация спектрофотометрических данных очень затруднительна для исследуемых систем, в которых образуются три и более комплексных соединения [15], поскольку возрастает погрешность определения констант устойчивости соответствующих комплексов.

Наличие на кривых поглощения изобестической точки позволило авторам [17] предположить, что в исследуемом растворе содержится два комплексных соединения. Однако наличие изобестической точки еще не означает, что в исследуемом растворе в заметных концентрациях присутствуют только два компонента [19], поскольку другие компоненты раствора (комплексы различного состава, лиганд) могут обладать совершенно одинаковыми или очень близкими по величине молярными коэффициентами поглощения ($\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx \dots \approx \epsilon_n$), что подтверждается данными спектрофотометрических измерений [17]: $\epsilon_1 = 208$ ($\lambda = 372$ нм) и $\epsilon_2 = 270$ ($\lambda = 322$ нм). Следовательно, определение констант устойчивости глицинатных комплексов, образующихся в исследуемой системе, из спектрофотометрических данных необходимо проводить при длине волны, соответствующей на спектрах поглощения изобестической точке, то есть точке, в которой коэффициенты экстинкции всех поглощающих форм равны ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n = \epsilon^*$) [15].

В случае образования комплексов Me_mL_n постоянного состава ($m/n = \text{const}$) отношение m/n можно определить методом отношения наклонов Харвей и Меннинга [18] из зависимости поглоще-

ния от общей концентрации лиганда при постоянных общей концентрации ионов металла, pH раствора и длине волны.

Анализ спектрофотометрических данных [17] при постоянных общей концентрации ионов палладия (II), pH раствора и длине волны λ в координатах $D-C_{HGL}$ [18] (где D — поглощение исследуемого раствора, C_{HGL} — общая концентрация лиганда) позволил нам установить состав (максимальное координационное число) глицинатных комплексов палладия (II), образующихся в исследуемой системе. Полученные кривые $D = f(C_{HGL})$ при длинах волн 336 нм (максимум поглощения в исследуемой системе, кривая 6 [17]) и 322 нм (использована в работе Андерэгга и Малика [17]), приведенные на рис. 1, свидетельствуют об образовании устойчивых глицинатных комплексов палладия (II). Горизонтальный участок, который наблюдается на кривой поглощения $D = f(C_{HGL})$ при 10-кратном избытке лиганда, свидетельствует о

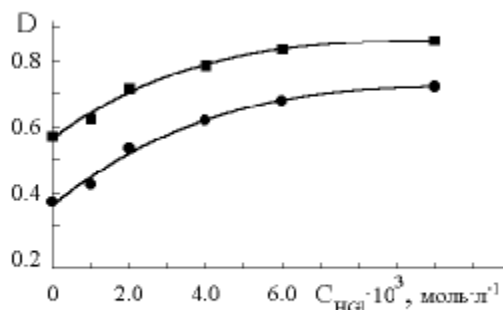


Рис. 1. Зависимость поглощения палладия (II) в глицинатном электролите от концентрации лиганда при длинах волн 322 (1) и 336 нм (2). Состав электролита, моль/л: Pd^{2+} — 0.001; HGL — 0.001—0.010; $HClO_4$ — 1.0.

практически полном связывании центрального иона в окрашенные комплексы Me_mL_n или MeL_n [13], если образуются моноядерные комплексы ($m = 1$), и позволяет вычислить его молярный коэффициент поглощения. Точка пересечения двух прямых, построенных по наклонам двух криволинейных участков экспериментальных кривых (рис. 1), свидетельствует о том, что молярное отношение n/m образующихся в исследуемой системе комплексов Me_mL_n равно четырем, а не двум, как гипотетически предположили Андерэгг и Малик [17], исходя из наличия в спектрах поглощения изобестической точки. Полученные данные свидетельствуют о том, что в щелочной среде при избытке свободного лиганда в исследуемой систе-

ме возможно образование глицинатных комплексов PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} .

В тетраглицинатных комплексах PdGl_4^{2-} лиганд является одnodентатным заместителем и координируется к атому металла через атомы азота аминогруппы, поскольку палладий (II) имеет более выраженную способность к образованию аминов, чем оксидов [22]. Тенденция к образованию прочной связи металл–азот является отличительной особенностью комплексонов платиновых металлов [22]. Связь металл–кислород карбоксильной группы носит ионный характер и в растворе сравнительно легко разывается, в особенности при протонировании, что приводит, как правило, к повышению реакционной способности комплексонов [23].

Состав образующихся комплексов Me_mL_n а не только отношение m/n , можно определить методом Бента и Френча [18], а константу их устойчивости методом сдвига равновесия, предложенным Бодлендером и Абегом в 1900 г. [13].

Состав глицинатных комплексов PdGl_n^{+2-n} образующихся в исследуемой системе в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO_4 , и константу их устойчивости $\beta_n = [\text{PdGl}_n^{+2-n}]/[\text{Pd}^{2+}][\text{G}^-]^n$ определяли из спектрофотометрических данных [17] следующим образом. Максимальную оптическую плотность исследуемого раствора, соответствующую горизонтальному участку на кривой поглощения $D = f(C_{\text{HG}})$, приведенной на рис. 1, обозначим через D_0 , а оптическую плотность раствора при определенной равновесной концентрации лиганда $[\text{G}^-]$ до достижения полного связывания центрального иона в окрашенный комплекс MeL_n — через D_x . Поскольку оптическая плотность раствора D_x пропорциональна концентрации окрашенного комплекса $[\text{MeL}_n]$, то отношение $[\text{PdGl}_n^{+2-n}]/[\text{Pd}^{2+}] = D_x/(D_0 - D_x)$. Следовательно, из графика зависимости $\lg D_x/(D_0 - D_x) = f(\lg[\text{G}^-])$ можно установить состав глицинатных комплексов MeL_n образующихся в исследуемой системе [17] и константу их устойчивости $\beta_n = [\text{PdGl}_n^{+2-n}]/([\text{Pd}^{2+}][\text{G}^-]^n)$.

Равновесную концентрацию лиганда $[\text{G}^-]$ определяли из условий спектрофотометрических измерений [17] с учетом общей концентрации глицина C_{HG} и pH раствора по следующему уравнению:

$$[\text{G}^-] = C_{\text{HG}} / (1 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2), \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — общие константы устойчивости глицина, значения которых в условиях экспери-

мента (1.0 моль·л⁻¹ раствор HClO_4) равны $6.76 \cdot 10^9$ и $1.82 \cdot 10^{12}$ соответственно [17].

Зависимости $\lg D_x/(D_0 - D_x) = f(\lg[\text{G}^-])$, как видно из рис. 2, представляют собой прямые, тангенс углов наклона которых равен 1.26, что свидетельствует о преимущественном образовании в исследуемом растворе [17] глицинатных комплексов PdGl^+ . Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс, соответствует логарифму общей константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl^+ , образующихся в исследуемой системе. Вычисленные значения константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl^+ составляют: $\lg \beta_1$ 15.35 (рис. 2, кривая 2) и 15.53 (кривая 1) и согласуются с данными Андерэгга и Малика ($\lg \beta_1 = 15.25$) [17].

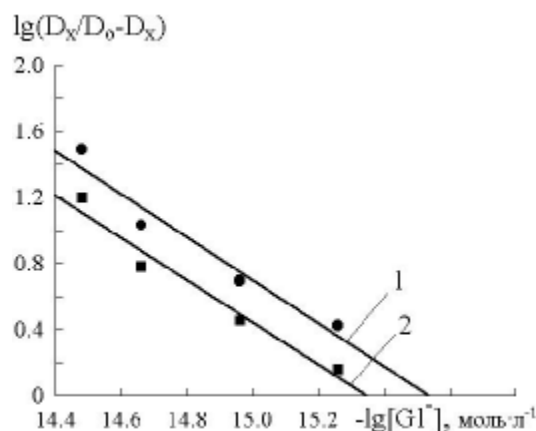


Рис. 2. Зависимость $\lg D_x/(D_0 - D_x)$ от логарифма равновесной концентрации лиганда $[\text{G}^-]$ в глицинатном электролите состава, моль/л: Pd^{2+} — 0.001; HG — 0.001—0.010; HClO_4 — 1.0 при длинах волн 322 (1) и 336 нм (2).

Для определения состава и констант устойчивости глицинатных комплексов PdGl_n^{+2-n} , образующихся в 1 моль·л⁻¹ раствора HClO_4 , из pH-потенциометрических данных использовали функцию образования n , предложенную Бьеррумом [24].

Значения равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G}^-]$ и соответствующие им значения функции образования n , используемые при расчете констант устойчивости глицинатных комплексов, вычисляли из экспериментальных данных [17] по уравнениям [25, 26]:

$$[\text{G}^-] = \frac{C_{\text{HCl}} - n^*(C_{\text{Pd}^{2+}} - [\text{Pd}^{2+}])}{1 + \sum_{i=1}^2 K_i [\text{H}^+]^i}; \quad (3)$$

$$n = \frac{C_{\text{Cl}^-} - [\text{G}^-] \left(1 + \sum_{i=1}^2 K_i [\text{H}^+]^i\right)}{C_{\text{Pd}^{2+}}} \quad (4)$$

В этих уравнениях $C_{\text{Pd}^{2+}}$ и C_{HGI} — общие концентрации ионов палладия (II) и глицина в исследуемом растворе соответственно, моль·л⁻¹; $[\text{Pd}^{2+}]$ — равновесная концентрация ионов палладия (II) в исследуемом растворе, моль·л⁻¹; n^* — среднее координационное число глицинатных комплексов, образующихся в исследуемом растворе; K_i — общие константы устойчивости глицина, определенные экспериментально в данных условиях (1 моль·л⁻¹ (Na,H)ClO₄): $pK_1 = 9.83$; $pK_2 = 12.26$ [17].

Следует подчеркнуть, что, учитывая высокую устойчивость глицинатных комплексов PdGI^+ и PdGI_2 , равновесной концентрацией ионов палладия (II) в исследуемом растворе $[\text{Pd}^{2+}]$ можно пренебречь, поскольку $C_{\text{Pd}^{2+}} \gg [\text{Pd}^{2+}]$. Значение среднего координационного числа n^* глицинатных комплексов, образующихся в исследуемом растворе, в первом приближении принимали равным 1. В действительности значение среднего координационного числа n^* может изменяться в зависимости от условий эксперимента в пределах $0 \leq n^* \leq 2$, то есть до максимального координационного числа.

Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) вычисляли из кривой образования $n = f(-\lg[\text{G}^-])$ при половинных значениях функции образования n по уравнению [24, 25]:

$$\lg k_n = (p[\text{G}^-])_{n=n-1/2} \quad (5)$$

Вычисленные приближенные значения ступенчатых констант устойчивости k_n глицинатных комплексов PdGI_n^{+2-n} использовали для определения более точных значений среднего числа лигандов n^* , приходящихся на один связанный в комплекс ион металла [25]. Затем по уравнениям (3) и (4) вычисляли уточненные значения равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G}^-]$ и соответствующие им значения функции образования n , которые использовали далее для определения из кривой образования $n = f(\lg[\text{G}^-])$ более точного значения ступенчатой константы k_1 . Расчет методом последовательных приближений повторяли до получения постоянного значения константы образования k_1 глицинатных комплексов PdGI^+ .

Кривая образования $n = f(\lg[\text{G}^-])$ глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ раство-

ре HClO₄ при 25 °C приведена на рис. 3, из которого видно, что значения функции образования n в системе PdGI_2 —глицин—вода, вычисленные из экспериментальных данных [17] по уравнению (4), не превышают величину, равную единице, что свидетельствует об образовании в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO₄ независимо от соотношения $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{HGI}}$ непротонированных комплексов состава PdGI^+ , поскольку в исходном растворе присутствуют негидратированные ионы $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, а комплексные ионы палладия (II). Диглицинатные комплек-

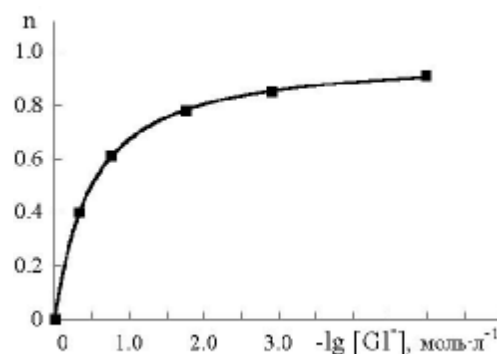


Рис. 3. Кривая образования глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ растворе HClO₄ при 25 °C.

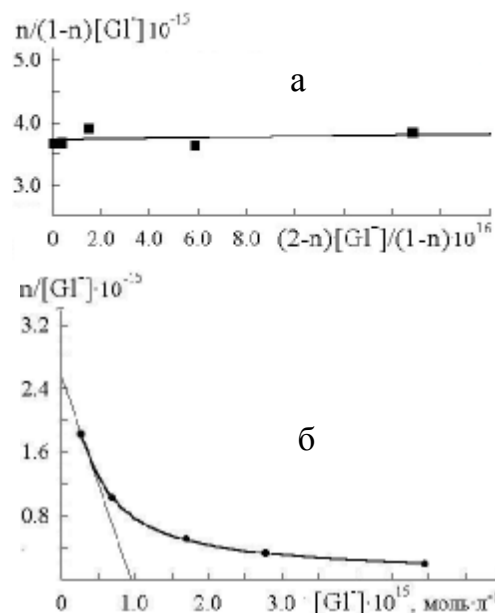


Рис. 4. Зависимость функций $n/(1-n) \cdot [\text{G}^-]$ от $(2-n) \cdot [\text{G}^-]/(1-n)$ (а) и $G([\text{G}^-])$ от равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{G}^-]$ (б) в глицинатном электролите состава, моль/л: $\text{Pd}^{2+} - 0.001$; $\text{HGI} - 0.001-0.010$; $\text{HClO}_4 - 1.0$.

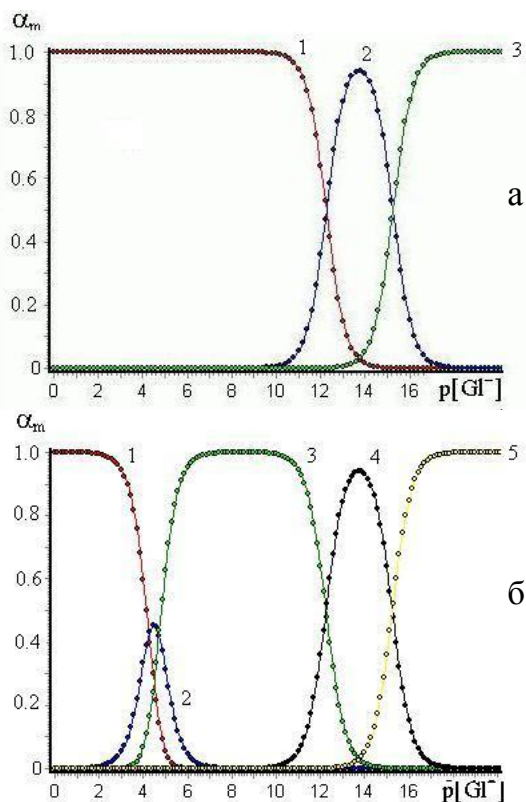


Рис. 5. Зависимость степени образования глицинатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда в кислом ($pH < 4$) электролите: 1 — $[PdGl_2]$; 2 — $[PdGl]^+$; 3 — $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ (а) и распределение ионных форм палладия (II) в щелочном ($pH > 9$) глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[PdGl_4]^{2-}$; 2 — $[PdGl_3]^-$; 3 — $[PdGl_2]$; 4 — $[PdGl]^+$; 5 — $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ (б).

сы $PdGl_2$ образуются в исследуемой системе при повышении pH раствора до 4 [17].

Уточнение вычисленных значений констант устойчивости глицинатных комплексов $PdGl^+$ и $PdGl_2$ проводили методами Ф. Россотти и Х. Россотти [15] и Олерупа [18].

Зависимость функции $n/(1-n) \cdot [Gl^-]$ от $(2-n) \cdot [Gl^-]/(1-n)$, как видно из рис. 4, а, представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен значению константы β_2 , а величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, соответствует значению константы β_1 . Вычисленные значения общих констант устойчивости глицинатных комплексов $PdGl^+$ и $PdGl_2$ составляют: $\beta_1 = 3.66 \cdot 10^{15}$ ($\lg \beta_1 = 15.56$) и $\beta_2 = 1.19 \cdot 10^{27}$ ($\lg \beta_2 = 27.08$), что согласуется с данными [17].

Зависимость функции $G([Gl^-] = n/[Gl^-])$ от равновесной концентрации свободного лиганда $[Gl^-]$ приведена на рис. 4, б. Значение константы β_1 соответствует величине отрезка, отсекаемого кривой $G([Gl^-] = f[Gl^-])$ на оси ординат. Вычисленное значение константы устойчивости глицинатных комплексов $PdGl^+$ β_1 составляет $2.56 \cdot 10^{15}$ ($\lg \beta_1 = 15.41$) и согласуется с данными [17].

Исходя из равновесий, протекающих в глицинатном электролите, их констант ($\lg \beta_1 = 15.25$; $\lg \beta_2 = 27.50$ [17], $\lg \beta_3 = 32.20$; $\lg \beta_4 = 36.52$ [27]; $pK_1 = 9.83$; $pK_2 = 12.26$ [17]) с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации глицина и pH раствора. На рис. 5 приведены зависимости степени образования глицинатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда в кислом ($pH < 4$) и щелочном ($pH > 9$) электролитах. Как показывают результаты расчетов, в слабокислом ($pH 3.4$) глицинатном электролите, приготовленном из диглицинатного комплекса палладия (II), то есть не содержащем избытка свободного лиганда, преобладающей формой существования ионов палладия (II) являются комплексы $PdGl_2$, а лиганда — HGl , а в щелочном электролите ($pH 9.5$) при избытке свободного лиганда — комплексы $PdGl_4^{2-}$, ионы Gl^- и протонированная форма лиганда HGl соответственно, что согласуется с данными [2].

Учитывая изложенное выше, вопрос о составе и константах устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) следует считать решенным. При определении констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II), по нашему мнению, авторы [16] не учли возможность образования в кислых средах ($pH 1-4$) протонированной формы лиганда H_2Gl^+ ($\lg K_2 = 12.26$), что в соответствии с уравнением (2) привело к неправильным значениям равновесной концентрации свободного лиганда $[Gl^-]$ и, следовательно, констант устойчивости комплексов $PdGl^+$ и $PdGl_2$.

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним і рН-потенціометричним методами вивчено комплексоутворення паладію (II) із гліцином (HGl) у $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині (Na, H) ClO_4 при $20^\circ C$. Встановлено, що паладій (II) утворює із гліцином при $pH 0-4$ у залежності від співвідношення основних компонентів комплексу $PdGl^+$ та $PdGl_2$. Визначено значення констант їхньої стійкості. Показано можливість утворення в лужному середови-

щі при надлишку вільного ліганду в досліджуваній системі гліцинатних комплексів PdGl_3^- і PdGl_4^{2-} . Розраховано розподіл йонних форм паладію (II) у залежності від рівноважної концентрації ліганду та pH розчину.

SUMMARY. The complex formation of palladium (II) with glycine (HGl) has been studied by the spectrophotometric and pH-potentiometric methods. It has been found that palladium (II) forms PdGl^+ and PdGl_2 complexes with glycine depending on the ratio of the main constituents and solution pH. Stability constants of the glycinate complexes PdGl^+ and PdGl_2 have been determined. It has been shown that the glycinate complexes PdGl_3^- and PdGl_4^{2-} can be formed in the system under investigation. The distribution of ionic species of palladium (II) as a function of the solution pH has been calculated.

1. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.
2. Кравцов В.И., Никитенко Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—107.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
5. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12, № 35. -С. 277—280.
7. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
9. Putraya K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. -1985. -25. -Р. 207—215.
10. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971;

Бюл. изобрет. -1972, № 1.

11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
12. Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure and Appl. Chem. -1991. -63, № 4. -Р. 597—638.
13. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. -Киев: Изд-во АН УССР, 1955.
14. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
15. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. -М.: Мир, 1965.
16. Maley L.E., Mellor D.P. // J. Austral Sci Res. (A). -1949. -2. -Р. 579.
17. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -Р. 1498—1511.
18. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973. -С. 95, 101.
19. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.
20. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -М.;-Л.: Изд-во ГНТИ, 1951. -С. 12.
21. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1962. -С. 235, 243.
22. Спицын В.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1984. -29. -С. 265.
23. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 154.
24. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
25. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.
26. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
27. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 7. -С. 55—58.

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

Поступила 15.07.2009

УДК 678.6 : 615.03 : 543.42

**В.В. Осташко, С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, С.В. Лаптії,
Ю.Ю. Керча, В.І. Кобилінська, А.С. Шаламай****ІНКАПСУЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛ-“ГОСТЕЙ” У ПОРОЖНИНІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ**

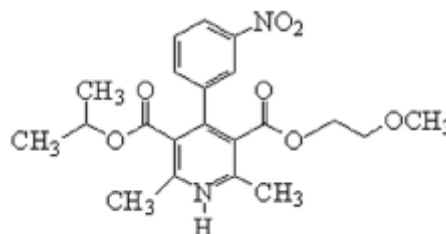
Одержано комплекси включення на основі β-циклодекстину та органічних молекул-“гостей” — німодипіну та фенсукцинала, які є активними інгредієнтами для виготовлення лікарських засобів. Методами ІЧ-, УФ-спектроскопії, диференційної скануючої калориметрії (ДСК) досліджено особливості комплексоутворення та деякі фізико-хімічні властивості комплексів включення.

Циклодекстрини (ЦД) — це циклічні олігомери α-D-глюкози, в яких D-глюкопіранозні фрагменти з'єднані α-1,4-глюкозидними зв'язками. Найбільш широко використовувані α-, β- та γ-циклодекстрини, які у своєму складі мають відповідно шість, сім та вісім глюкозних залишків.

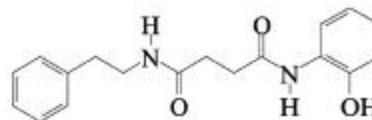
Своє застосування ЦД знайшли і у фармацевтичній галузі як комплексоутворюючі агенти, що покращують розчинність у воді малорозчинних лікарських субстанцій, підвищують їх біологічну стабільність, стійкість до гідролізу та УФ-випромінювання, біодоступність завдяки унікальній властивості циклодекстринів утворювати комплекси включення типу “гість-господар” з різними органічними молекулами. Багато публікацій присвячено системам з контролем вивільнення діючої речовини на базі ЦД і різноманітних лікарських засобів, так звані drug release systems [1—4], і цей напрям інтенсивно розвивається.

Об'єктом досліджень даної роботи були комплекси включення на основі нативного β-ЦД (β-циклодекстину), а також β-циклодекстину, модифікованого різними замісниками з органічними субстратами — німодипіном та фенсукциналом. Німодипін (2,6-диметил-4(3-нітрофеніл)-1,4-дигідро-3,5-піридинкарбонової кислоти метоксиетил-1-овий-ізопропіловий диетер) являється блокаторм кальцієвих каналів (рис. 1), тобто уповільнює перенос йонів кальцію в клітини і таким чином уповільнює скорочення васкулярного (судинного) м'язу. Специфічною властивістю німодипіну є його вплив на кровопостачання мозку, здатність знижувати опір артерій і покращувати кровопостачання мозку, зменшувати гіпоксичні явища. Німодипін знайшов застосування як профілактичний і лікувальний засіб при ішемічних по-

рушеннях мозкового кровопостачання [5]. Формула німодипіну зображена нижче:



В свою чергу (N-(2-гідроксифеніл)-N'-фенілетилсукцинамід), або фенсукцинал — це перспективний препарат для профілактики і лікування цукрового діабету і його судинних ускладнень:



Тому вивчення процесів інкапсулювання цих лікарських сполук у гідрофобну порожнину циклодекстринів і отримання відповідних комплексів включення має, на нашу думку, не тільки науковий, але й практичний інтерес.

Для приготування комплексів включення застосовували оригінальну методику. Так, вихідні речовини (наприклад, циклодекстрин та німодипін) були взяті у відповідних мольних співвідношеннях, одержані прозорі розчини випарювали і потім сушили в сушильній шафі дві доби при певній температурі. В результаті одержали жовті порошкоподібні речовини.

УФ-спектроскопічні дослідження. Для дослідження утворення комплексів провели серії дослідів з незаміщеним β-циклодекстрином. Для кожної серії приготували в колбах 1, 2, 4, 6 та 8 %-ні

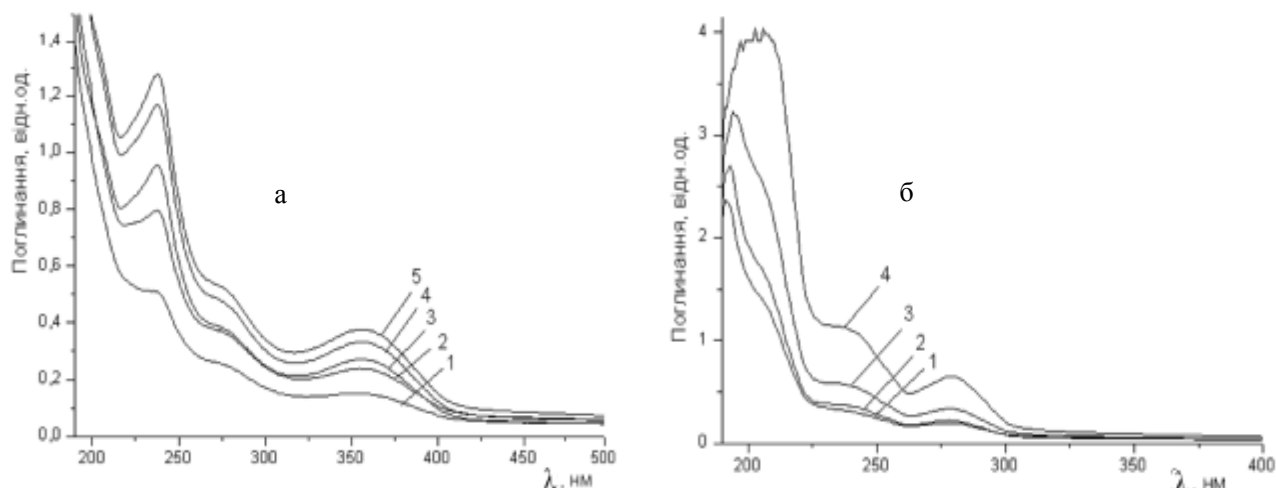


Рис. 1. УФ-спектри системи німодипін- β -ЦД (а) та фенсукцинал- β -ЦД (б): 1-5 — 1 %-й, 2 %-й, 3 %-й, 4 %-й, 6 %-й водні розчини β -ЦД.

водні розчини циклодекстрину та присипали в кожну колбу трьохкратний надлишок твердого німодипіну у кількості 1.06 г (0.0025 моль) або 0.8 г (0.0026 моль) фенсукциналу. Колби струшували 1 добу при кімнатній температурі, потім осад відфільтровували. УФ-спектри одержаних прозорих розчинів приведені на рис. 1, а, б [6].

Спектри поглинання німодипіну характеризуються $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$ переходами ($\lambda_{\max} = 237$ і 358 нм відповідно). Як видно зі спектрів, спостерігається підвищення інтенсивності смуг поглинання німодипіну зі збільшенням концентрації β -ЦД. Це свідчить про покращення розчинності німодипіну, що може бути зв'язано з утворенням комплексу включення (рис. 1, а).

Спектри фенсукциналу характеризуються $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом ($\lambda_{\max} = 280$ нм). Аналогічно, для фенсукциналу спостерігається зі збільшенням концентрації β -ЦД підвищення інтенсивності смуг поглинання, яке характеризує ймовірне комплексоутворення (рис. 1, б).

ІЧ-спектроскопічні дослідження. Проведені порівняння ІЧ-спектрів механічних сумішей вихідних речовин та їх комплексів включення. Так, у спектрі німодипіну характерні смуги поглинання з частотами $\nu_{C=O} = 1700$, $\nu_{asNO_2} = 1530$, $\nu_sNO_2 = 1350$, $\nu_{C-O} = 1089$, $\nu_{NH} = 3271$ і 3216 , $\nu_{CHаромат} = 3087$ cm^{-1} . Ряд смуг поглинання в області 700—900 cm^{-1} характеризують позаплощинні деформаційні коливання ароматики. Ці смуги вибрані для характеристики механічної суміші цієї речовини з β -циклодекстрином та комплексом включення,

оскільки вони не перекриваються зі смугами поглинання β -циклодекстрину.

Для характеристики β -ЦД вибрано ряд смуг поглинання в області 1000—1200 cm^{-1} , які характеризують коливання глюкозидного містка і глюкозидного кільця циклодекстрину. Смуга поглинання ОН-груп характеризується $\nu = 3423$ cm^{-1} . Як видно із порівняння спектрів механічної суміші β -ЦД з німодипіном і спектром комплексу включення (1:1), всі характерні смуги поглинання для німодипіну присутні в обох спектрах і не міняють своє положення, а співвідношення інтенсивностей смуг поглинання β -ЦД і німодипіну однакові для

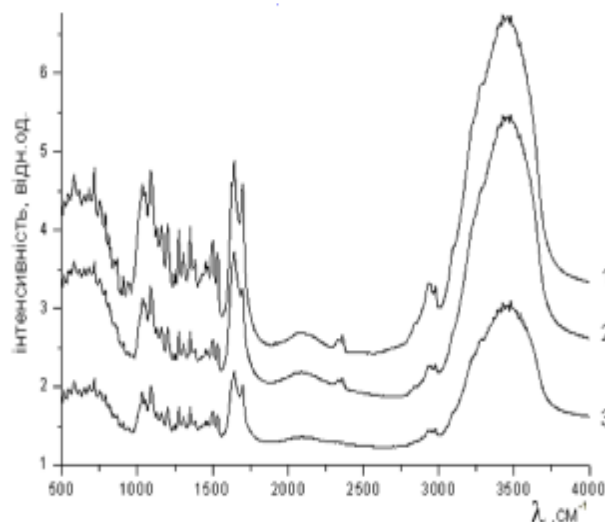


Рис. 2. ІЧ-спектри комплексів включення німодипін- β -ЦД складу 1:1 (1), 1:2 (2) і механічної суміші (3).

обох досліджуваних сполук. Відмічено невеликий зсув ν_{OH} з 3423 до 3416 cm^{-1} для механічної суміші. Ймовірно, це відбувається за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків типу $\text{OH}\cdots\text{O}-\text{N}$ та $\text{OH}\cdots\text{O}$ (рис. 2).

Основні смуги поглинання β -ЦД (область 1000—1200 cm^{-1}) не перекриваються зі смугами поглинання фенсукциналу, які характеризують коливання амідних груп, а саме $\nu_{\text{C}=\text{O}}=1672, 1631$, $\delta_{\text{NH}}=1532$ cm^{-1} . Коливання ароматичних зв'язків $\text{C}=\text{C}$ спостерігається при 1600 і 1453 cm^{-1} . В спектрі механічної суміші β -ЦД—фенсукцинал і комплексу включення цих речовин (1:1) чітко фіксуються вище наведені смуги поглинання, а співвідношення інтенсивностей смуг поглинання фенсукциналу і β -ЦД однакове для суміші і комплексу (рис. 3).

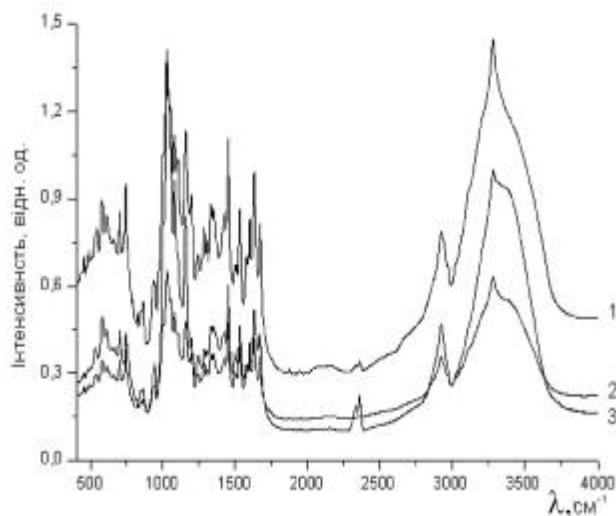


Рис. 3. ІЧ-спектри механічної суміші (1) та комплексів включення фенсукцинал— β -ЦД складу 1:1 (2), 1:2 (3).

Калориметричні дослідження. Одним із методів підтвердження утворення комплексів включення є порівняння калориметричних кривих механічних сумішей вихідних речовин та їх комплексів включення.

Німодипін характеризується ендопіком при 125 $^{\circ}\text{C}$, а досліджуваний β -ЦД має температуру дегідратації ($T_{\text{дегідр}}$) близько 130 $^{\circ}\text{C}$. Механічна суміш має два піки — 125 і 146 $^{\circ}\text{C}$. Підвищення $T_{\text{дегідр}}$ β -ЦД, напевне, можна зв'язати з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків з молекулою німодипіну (див. вище зсув ν_{OH} β -ЦД у механічній суміші в низькочастотну область). Для комплексу включення характерний пік при 130 $^{\circ}\text{C}$

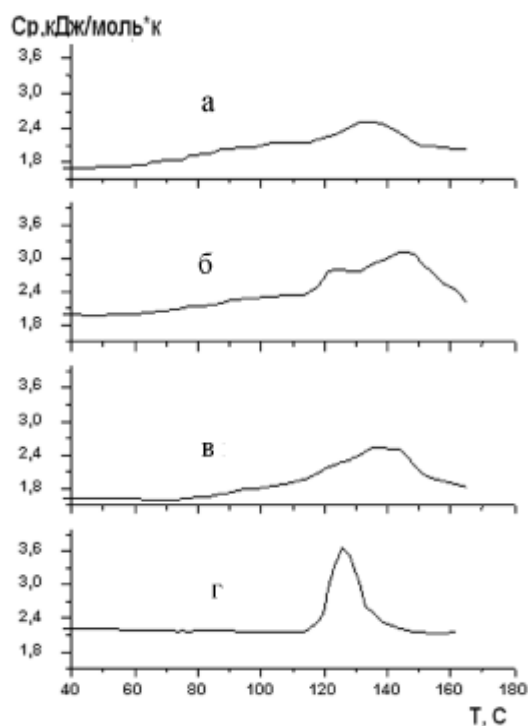


Рис. 4. Калориметричні криві німодипіну (а), комплексу включення системи німодипін— β -ЦД (б), механічної суміші (в), β -ЦД (г).

і невелике плече при 123 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4).

Неповне зникнення піка німодипіну в комплексі включення можна пояснити тим, що німодипін входить у порожнину β -ЦД одним з трьох функціональних фрагментів (ізопропіловою, метоксиетиловою або *m*-нітрофеніловою групою), при цьому більша частина цієї органічної молекули знаходиться назовні порожнини макроциклу, і, таким чином, частково проявляє свої індивідуальні властивості. Такі припущення підтверджуються даними ІЧ-спектроскопії, оскільки положення смуг поглинання німодипіну практично не змінюється.

Фенсукцинал характеризується температурою плавлення ($T_{\text{пл}}$) 175 $^{\circ}\text{C}$, при цьому механічні суміші при співвідношеннях фенсукцинал : β -ЦД = 1:1 і 1:2 мають високі піки при $T_{\text{пл}}$ 170 $^{\circ}\text{C}$ та інтенсивні піки при температурі дегідратації циклодекстрину 142 $^{\circ}\text{C}$. Комплекси включення мають температуру розкладу 100 і 170 $^{\circ}\text{C}$, останню можна віднести до $T_{\text{пл}}$ частково аморфізованого фенсукциналу, який, напевне, розподіляється на поверхні β -ЦД і утримується там водневими зв'язками. Температура розкладу комплексу нижча за $T_{\text{дегідр}}$ циклодекстрину, напевно, тому, що фенсукцинал част-

ково заміщує воду в порожнині β -ЦД і зменшує впорядкованість його кристалогідратів (рис. 5).

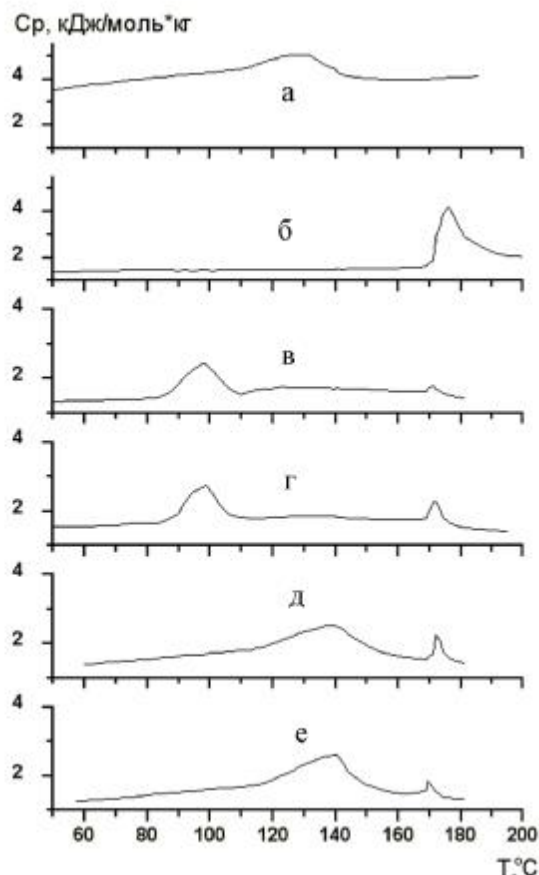


Рис. 5. Калориметричні криві β -ЦД (а), фенсукцинала (б), комплексів включення системи фенсукцинал— β -ЦД 1:1 (в) і 1:2 (г), механічних сумішей 1:1 (д) і 1:2 (е).

Нами були проведені дослідження з одержання комплексів включення німодипіну і фенсукцинала з метил- та 2-гідроксипропілциклодекстрином. Однак такі комплекси якщо й утворюються, то дуже нестійкі. Цей факт, ймовірно, можна пояснити тим, що у цих похідних ЦД завдяки присутності замісників на верхньому та нижньому вінцях змінюється співвідношення між гідрофільною та гідрофобною складовою макроциклу [7] і тому їх здатність включати у свою внутрішню порож-

нину молекули німодипіну і фенсукцинала погіршується. В таких умовах молекули органічних сполук не обов'язково „ховатимуться” від полярного розчинника в гідрофобну порожнину.

Виходячи з аналізу приведених вище даних можна зробити висновок, що німодипін і фенсукцинал утворюють комплекси включення з β -ЦД і в той же час із заміщеними циклодекстринами цей процес затруднюється. Підвищення розчинності німодипіну і фенсукцинала у воді в присутності β -ЦД ми пов'язуємо з утворенням комплексів включення між ними.

РЕЗЮМЕ. Получены комплексы включения на основе β -циклодекстрина и органических молекул—“гостей” — нимодипина и фенсукцинала, которые являются активными ингредиентами для производства лекарственных средств. Методами ИК-, УФ-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы особенности комплексообразования и некоторые физико-химические свойства комплексов включения.

SUMMARY. The inclusion complexes based on β -cyclodextrin and organic molecules—“guests” — nimodipine and phensuccinal (pharmaceuticals) are developed. Peculiarities of the complex formation and some physico-chemical characteristics of these complexes are studied by the FTIR, UV-spectroscopy and DSC (differential scanning calorimetry).

1. Loftsson T. A report prepared for Nordic Industrial Fund. -1998.
2. Figueiras A., Ribeiro L., Veiga F.J.B. // J. Incl. Phenom. Chem. -2007. -57. -P. 173—177.
3. Lee P.S., Jan J.-Y., Song T.W., et al. // International J. Pharmac. -2006. -316. -P. 29—35.
4. Archontaki H.A., Mertzoni M.V., Athanassion-Malaki M.H. // J. Pharmac. and biomedical analysis. -2002. -28. -P. 761—769.
5. Энциклопедический справочник медицины и здоровья. -М.: Русское энциклопедическое товарищество, 2004.
6. Higuchi T., Connors K.A. // Adv. Anal. Chem. Instrum. -1965. -4. -P. 117—212.
7. Zhu X. et al. // Talanta. -2007. -72. -P. 237—242.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
ЗАТ НВЦ Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод, Київ

Надійшла 15.07.2009

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, О.С. Курта

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА И ИОНОВ МЕТАЛЛА НА СТОЙКОСТЬ ПЛЕНКИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Исследована стойкость пленок, приготовленных на основе полиакриловой кислоты и ее сополимеров с бутилакрилатом, в воде и водных растворах солей металлов в широком диапазоне концентраций и pH. Показано, что стойкость пленок увеличивается с ростом заряда иона металла и гидрофобности полимера пленки. Показано, что стойкость пленки зависит от концентрации иона металла в воде и может быть описана линейной зависимостью в полулогарифмических координатах; рассчитаны константы для этих зависимостей.

Исследование проницаемости мембран и пленок, образованных карбоксилсодержащими полимерами, играет важную роль для понимания механизмов биологических процессов с участием клеточных мембран. Добавки солей многовалентных металлов к карбоксилсодержащим латексам увеличивают прочность полученных пленок и снижают их набухаемость в воде и водопроницаемость [1]. Это обусловлено образованием солей или комплексов функционального полимера с ионами металла. Стабильности комплексов функциональных полимеров с ионами металлов посвящено большое количество работ [2—5]. Найдено, что в присутствии ионов переходных металлов молекулярная масса полиметакриловой кислоты увеличивается за счет образования мостиков между цепями полимера [2, 3]. В зависимости от природы металла и концентрации карбоксильных групп в полимере возможно образование от одной до четырех связей между ионом металла и карбоксильными группами полимера [4, 5]. Следует отметить, что растворимость солей полиакриловой и полиметакриловой кислот зависит от отношения концентраций карбоксильных групп полимера к концентрации ионов переходного металла в системе и природы ионов металла [6, 7]. Однако механизм диффузии ионов металлов в пленку из водного раствора и влияние их концентрации в воде на прочность таких пленок мало изучено.

Цель данного исследования — изучение влияния концентрации ионов металлов различной природы в водном растворе на прочность пленок, образованных карбоксилсодержащими полимерами с различной гидрофобностью.

Для исследований использовали полиакриловую кислоту и ее сополимеры с бутилакрилатом, полученные радикальной полимеризацией в растворе или эмульсии мономеров в отсутствие эмульгатора.

Молекулярная масса, измеренная вискозиметрическим методом для растворов полимеров в диметилформамиде, оказалась равной $8.2 \cdot 10^5$, $6.8 \cdot 10^5$ и $7.3 \cdot 10^5$ для полиакриловой кислоты (ПАА) и сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом ПАБ-2 и ПАБ-3 соответственно. Концентрацию карбоксильных групп в сополимере определяли потенциометрическим титрованием раствора полимера в диметилформамиде 0.1 н. раствором гидроксида натрия. Содержание карбоксильных групп в сополимерах ПАБ-2 и ПАБ-3 составляло 11 и 6.4 ммоль/г. Характеристическую вязкость полиакриловой кислоты и ее солей в воде или растворах хлорида натрия измеряли на вискозиметре Бишофа при 25 °С. Объем макромолекулы полимера в растворах полиакриловой кислоты с разной степенью нейтрализации и концентрацией хлорида натрия рассчитывали по формуле:

$$V_m = [\eta]Mp/N_A, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полиакриловой кислоты в данной среде; Mp — молекулярная масса полиакриловой кислоты; N_A — число Авогадро.

Пленки из растворов полимеров получали, погружая предварительно обезжиренную и взвешенную полипропиленовую сетку с размерами ячейки 0.4×0.4 мм в раствор или дисперсию полимера с концентрацией 20—25 % и высушивая адсорбированный полимер при комнатной температуре в течение суток. При наличии пустых ячеек в сетке процедуру повторяли дважды. После высушивания сетку повторно взвешивали и измеряли площадь поверхности, покрытую полимером. Влажность полимера, определенная после высушивания воздушно сухой сетки при 110 °С в течение 4 ч, во всех случаях не превышала 4 %. Толщину

пленки рассчитывали по формуле:

$$h = m_p / (cS), \quad (2)$$

где m_p — масса воздушно сухого полимера; ρ — плотность полимера; S — площадь поверхности сетки, покрытая полимером.

Полученные сетки приклеивали к стеклянной трубке диаметром 2,5 см и в трубку заливали воду или раствор соли высотой 1 см. Измеряли время, через которое первая капля раствора проникнет через пленку. При низкой концентрации соли металла в воде в этот момент пленка разрушается и практически весь раствор соли металла протекает через сетку. Исследования показали, что раствор, прошедший через пленку, во всех случаях содержит полимер. При толщине пленки полимера в диапазоне 0,1—0,5 мм отношение времени проникновения капли через пленку к толщине пленки (t/h) — постоянная величина. Ошибка эксперимента составляла не более 12 %. Следовательно, величина t/h может выражать стабильность пленки под растворами солей металлов.

Разрушение пленки, сформированной из полиакриловой кислоты и ее сополимеров, в воде и водных растворах солей металлов происходит в результате набухания и частичного растворения или редиспергирования полимера. В результате этих процессов снижается прочность и толщина пленки и ее разрыв.

Исследования показали, что pH воды в диапазоне от 2 до 8 мало влияет на скорость разрушения пленки (рис. 1). При этом наблюдается частичное растворение полиакриловой кислоты над пленкой и редиспергирование сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой. Очевидно, пленки

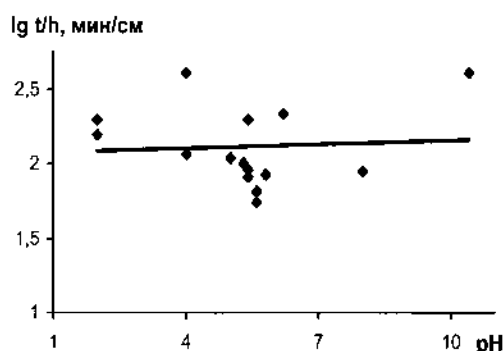


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения времени проникновения капли воды через пленку к толщине пленки из полиакриловой кислоты от pH воды над пленкой.

сформированы таким образом, что оболочки частиц, содержащие высокую концентрацию карбоксильных групп, образуют связи между гидрофобными ядрами с низкой концентрацией карбоксильных групп и преобладанием звеньев бутилакрилата. Гидрофобные ядра частиц практически не принимают участия в образовании связей между частицами латекса в пленке.

Для выяснения влияния конформационных изменений макромолекул в пленках под действием pH среды и растворов солей было исследовано изменение вязкости водных растворов полиакриловой кислоты с различной степенью нейтрализации в водном растворе хлорида натрия и рассчитан объем макромолекул полимера в различных условиях. Как видно из рис. 2, увеличение степени нейтрализации карбоксильных групп полиакриловой кислоты приводит к значительному росту объема макромолекул в растворе. Возрастание концентрации хлорида натрия (рис. 3) также ведет к изменению конформации макромолекул и уменьшению их объема. Однако такие конформацион-

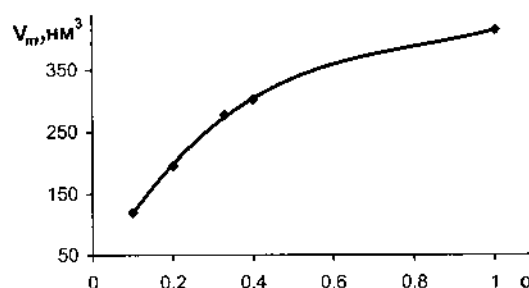


Рис. 2. Изменение объема макромолекулы полиакриловой кислоты от степени ее нейтрализации гидроксидом натрия в водном растворе.

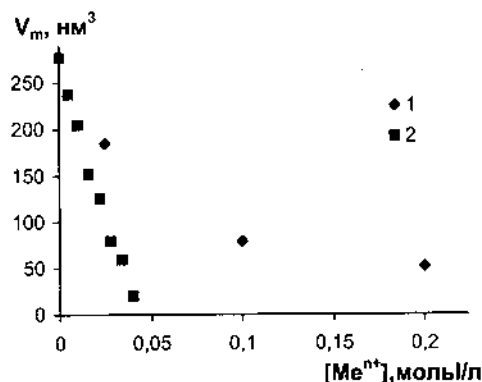


Рис. 3. Зависимость объема макромолекулы полиакриловой кислоты со степенью нейтрализации 0,4 от концентрации ионов натрия (1) и меди (II) (2) в растворе.

ные изменения практически не влияют на скорость разрушения пленок, что позволяет предположить, что на их прочность не оказывает значительного влияния конформация макромолекул в равновесных условиях в воде и водных растворах солей щелочных металлов. Определяющим фактором скорости разрушения является скорость диффузии воды в пленку.

В присутствии водного раствора хлорида кальция прочность пленок полиакриловой кислоты незначительно увеличивается с повышением концентрации соли в растворе (рис. 4, *a*). Следует отметить, что для пленок из сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом наблюдается редиспергирование полимера. Это свидетельствует о незначительной сшивающей способности ионов кальция для исследованных полимеров.

Значительное влияние на прочность пленок оказывают ионы двухвалентных металлов (Cu (II) и Co (II)), образующих комплексы с карбоксильными группами полимера. Увеличение концентрации солей этих металлов в воде над пленкой приводит к значительному повышению прочности пленок. О значительной сшивающей способности ионов меди также свидетельствует существенное снижение объема макромолекул полиакриловой кислоты с увеличением концентрации ионов меди в растворе (рис. 3). При концентрации ионов меди в системе выше 0.05 моль/л комплексы полиакриловой кислоты с ионами меди становятся нерастворимыми в воде и выпадают в осадок. Следует отметить, что увеличение гидрофобности пленки, обусловленное использованием

сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой, также приводит к росту прочности пленки (рис. 4, *б*). Очевидно, снижение концентрации карбоксильных групп в участках пленки между гидрофобными ядрами частиц приводит к уменьшению скорости диффузии воды через пленку и к увеличению скорости сшивки за счет образования связей между карбоксильными группами различных частиц полимера.

Прочность пленок возрастает более значительно в присутствии ионов трехвалентных металлов (рис. 4, *a*), что, очевидно, обусловлено, с одной стороны, увеличением количества связанных карбоксильных групп одним ионом, а с другой — увеличением прочности этих связей. Следует отметить, что в данном случае прочность пленок зависит от pH раствора соли. Возрастание pH раствора, как правило, приводит к повышению прочности пленок. 0.5 %-й раствор хлорида алюминия при pH 2 приводит к разрушению пленок в течение 15–40 мин в зависимости от природы полимера, в то время как при pH раствора 4.5 пленка не разрушается в течение 4-х суток. Свежеприготовленный 0.5%-й раствор сульфата железа (III) при pH 3 также не разрушает пленки, полученные из полимеров различной природы.

Как видно из рис. 4, зависимость прочности пленки из полиакриловой кислоты и ее сополимеров от концентрации солей в растворе над пленкой можно описать линейной зависимостью в полулогарифмических координатах:

$$\ln t/h = \ln t_w/h + K[Me^{n+}], \quad (5)$$

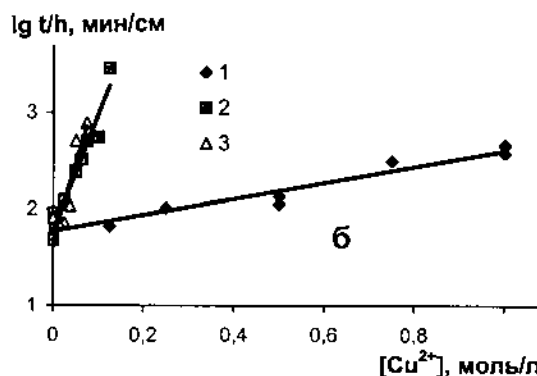
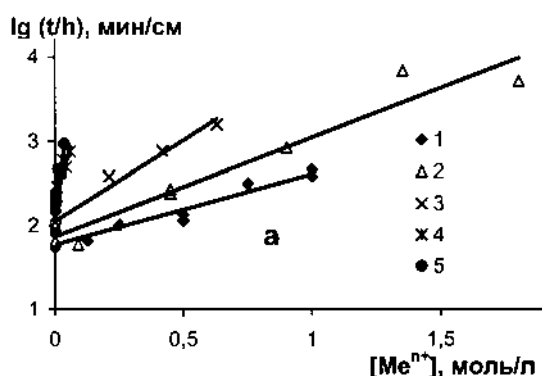


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения времени проникновения капли раствора соли металла через пленку к толщине пленки из полиакриловой кислоты: *a* — от концентрации соли металла над пленкой для сульфата меди (II) (1), хлорида кальция (2), хлорида кобальта (II) (3), хлорида алюминия (4) и нитрата хрома (III) (5) при pH 4.5 (1–3) и 2 (4, 5); *б* — от концентрации сульфата меди (II) над пленкой для полиакриловой кислоты (1) и сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом ПАБ-2 (2) и ПАБ-3 (3).

Коэффициенты корреляции (R) прямых и величины K для ионов металлов и полимеров различной природы

Полимер	R	Na^+ (4.5)*	R	Ca^{2+} (4.5)	R	Cu^{2+} (4.5)	R	Cr^{3+} (2.0)	R	Al^{3+} (2.0)
ПАА	0.88	0	0.92	1.2	0.98	0.9	0.92	18.2	0.98	10.9
ПАБ-2	0.94	0	0.89	0.1	0.96	14.8	—	—	0.94	15.1
ПАБ-3	0.86	0	0.94	0.9	0.94	20.9	0.97	41.7	0.97	338

* В скобках приведен pH.

где t и t_w — время, через которое раствор соли и вода проникают через пленку; h — толщина пленки; K — константа, описывающая зависимость прочности пленки от концентрации соли металла.

Значения коэффициентов корреляции прямых и констант K для различных ионов металлов и полимеров с различной гидрофобностью приведены в таблице. Величина K увеличивается при переходе от ионов щелочных и щелочно-земельных металлов к ионам металлов, образующих комплексы с карбоксильными группами полиакриловой кислоты и ее сополимеров. Наибольшая величина K наблюдается для ионов трехвалентных металлов. Увеличение гидрофобности пленки приводит к росту величины K для ионов металлов, способных образовывать комплексы с карбоксильными группами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість плівок, утворених з поліакрилової кислоти та її кополімерів з бутилакрилатом, в широкому діапазоні концентрацій водних розчинів солей металів та pH середовища. Показано, що стійкість плівок збільшується із зростанням заряду йона металу та гідрофобності плівок. Показано, що стійкість плівок залежить від концентрації йона металу в

воді і може бути описана лінійною залежністю в напівлогарифмічних координатах; розраховані деякі константи для цих залежностей.

SUMMARY. Stability of films formed from polyacrylic acid and copolymers of acrylic acid with butylacrylate in water in wide range of concentrations of metal salts in water and of medium pH has been investigated. Stability of films increases at the increase of charge of metal ion and film hydrophobicity. Dependence of film stability on metal ion concentration in water can be described by linear dependence in semilogarithmic coordinates and some constants for these dependences were calculated.

1. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. -М.: Химия, 1980.
2. Kalawole E.G., Mathieson S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1979. -17, № 9. -P. 573—578.
3. Marinski J.A., Ansapach W.M. // J. Phys. Chem. -1975. -№ 5. -P. 439—443.
4. Kalawole E.G., Mathieson S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1977. -15, № 10. -P. 2291—2295.
5. David C., Panw A.D., Geuskens G. // J. Polym. Sci. Pt. A. C-4. -1968. -№ 22. -P. 319—323.
6. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 8. -С. 67—71.
7. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Там же. -2007. -73, № 2. -С. 77—82.