

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 74
февраль
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТАРАСЕНКО С.О., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТИМУХІН Є.В., ЖИХАРЄВА Є.О., КОВАЛЕВСЬКА І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl—KCl 71
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ЧУМАК В.В. Особливості утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук $A_5B_5O_{17}$ ($A = La, Ca, Sr$; $B = Ti, Fe$) із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів 74
- СУДАВЦОВА В.С., ПОДОПРИГОРА Н.В. Термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Ni—IVb-метал 79
- КРУПСЬКА Т.В., ГУНЬКО В.М., БАВРІНЧЕНКО В.М., ТУРОВ В.В., ШУЛЬГА О.В. Взаємодія кремнезему з клітинною поверхнею дріжджів та стан міжфазної води в зоні їх контакту 84
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Є., МАКОВЕЦЬКИЙ В.П. Електричні властивості уротропіну і його комплексів з протонодонорами 92

Електрохімія

- ТЕВТУЛЬ Я.Ю., НЕЧИПОРЕНКО О.В., МАХ Н.Я., МИХАЛЕЦЬКА О.М. Електрохімічна мембранна регенерація хлоридних розчинів травлення міді 97
- БИК С.В., БЕРСІРОВА О.Л., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Кінетика та механізм анодного процесу розчинення—пасивації срібла у розчині диціаноаргентатного комплексу 102

Аналітична хімія

- АЛЄСАСОВА А.С., БЄЛОВА О.О., ТРОФИМЧУК А.К., ШЕНДРИК Т.Г., БИСТРОВА Ю.В. Сорбційне концентрування свинцю (II), кадмію (II) та їх електротермічне атомно-абсорбційне визначення в суспензіях сорбентів 106
- КУЛІЧЕНКО С.А., ДОРОЩУК В.О., ФЕДОРЧУК О.І. Люфільні властивості фенол-індукованих міцелярних фаз нейонної ПАВ ОП-10 111

Органічна хімія

- СМОЛЯР М.М., ВАСИЛЕЧКО О.Б., ЛОМОВ Д.А., ГРЕСЬКО С.В., СЕМЕНОВ М.С. Синтез похідних 5-оксиімідазо[4,5-*b*]-[1,2,3]тріазоло[5,4-*b*]піридин-2-онів 117
- БЕСПАЛЬКО Ю.М., ШВЕД О.М., ЧЕПУРНА Т.А. Механізм каталітичної реакції карбонових кислот і фенолів з α -оксидами 120

До історії хімічної науки

- АНТОНОВИЧ В.П., БЕЗЛУЦЬКА І.В. До історії створення методу холодної пари — безполуменового атомно-абсорбційного визначення ртуті 125

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТАРАСЕНКО С.А., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТИМУХИН Е.В., ЖИХАРЕВА Е.А., КОВАЛЕВСКАЯ И.П. Взаимодействие и растворимость фторидов металлов в солевом расплаве NaCl—KCl	71
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЧУМАК В.В. Особенности образования пятислойных перовскитоподобных соединений $A_5B_5O_{17}$ ($A = \text{La, Ca, Sr}$, $B = \text{Ti, Fe}$) из систем совместноосажденных гидроксидоксалатов	74
СУДАВЦОВА В.С., ПОДОПРИГОРА Н.В. Термодинамические свойства расплавов двойных систем Ni—IVb-металл	79
КРУПСКАЯ Т.В., ГУНЬКО В.М., БАВВИНЧЕНКО В.Н., ТУРОВ В.В., ШУЛЬГА О.В. Взаимодействие кремнезема с клеточной поверхностью дрожжей и состояние межфазной воды в зоне их контакта	84
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е., МАКОВЕЦКИЙ В.П. Электрические свойства уротропина и его комплексов с протонодонорами	92

Электрохимия

ТЕВТУЛЬ Я.Ю., НЕЧИПОРЕНКО О.В., МАХ Н.Я., МИХАЛЕЦКАЯ О.М. Электрохимическая мембранная регенерация хлоридных растворов травления меди	97
БЫК С.В., БЕРСИРОВА О.Л., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Кинетика и механизм анодного процесса растворения—пассивации серебра в растворе дицианоаргентатного комплекса	102

Аналитическая химия

АЛЕМАСОВА А.С., БЕЛОВА Е.А., ТРОФИМЧУК А.К., ШЕНДРИК Т.Г., БЫСТРОВА Ю.В. Сорбционное концентрирование свинца (II), кадмия (II) и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензиях сорбентов	106
КУЛИЧЕНКО С.А., ДОРОЩУК В.А., ФЕДОРЧУК О.И. Лиофильные свойства фенол-индуцированных мицеллярных фаз неионного ПАВ ОП-10	111

Органическая химия

СМОЛЯР Н.Н., ВАСИЛЕЧКО А.Б., ЛОМОВ Д.А., ГРЕСЬКО С.В., СЕМЕНОВ Н.С. Синтез производных 5-оксиимидазо[4,5- <i>b</i>]-[1,2,3]триазоло[5,4- <i>b</i>]пиридин-2-онов	117
БЕСПАЛЬКО Ю.Н., ШВЕД Е.Н., ЧЕПУРНАЯ Т.А. Механизм каталитической реакции карбоновых кислот и фенолов с α -оксидами	120

К истории химической науки

АНТОНОВИЧ В.П., БЕЗЛУЦКАЯ И.В. К истории создания метода холодного пара — непламенного атомно-абсорбционного определения ртути	125
--	-----

Contents № 2

Inorganic and Physical Chemistry

TARASENKO S.O., ZINCHENKO V.F., TIMUKHIN Ye.V., ZHIKHAREVA Ye.O., KOVALEVSKAYA I.P. Interaction and solubility of fluorides of metals in the saline melt of NaCl—KCl	71
TITOV Yu.A., SLOBODJANIK N.S., CHUMAK V.V. Peculiarities of formation of five-slab perovskite-like compounds $A_5B_5O_{17}$ (A = La, Ca, Sr; B = Ti, Fe) from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates	74
SUDAVTSOVA V.S., PODOPRIGORA N.V. Thermodynamic properties of Ni—IVb-metal binary melt systems	79
KRUPSKAJA T.V., GUN'KO V.M., BARVINCHENKO V.N., TUROV V.V., SHULGA O.V. Interaction of silica with a cellular surface and the state of interphase water in a contact zone	84
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye., MAKOVETSKII V.P. Electric properties of urotropin and its complexes with proton donors	92

Electrochemistry

TEVTUL Ya.Yu., NECHIPORENKO O.V., MAKH N.Ya., MIHALETSKAYA O.M. Electrochemical membranes regeneration of chloride solutions of the copper etching process	97
BYK S.V., BERSIROVA O.L., KUBLANOVSKII V.S. The kinetic and mechanism of silver anodic behavior in solution of dicyanoargentate complex	102

Analytical Chemistry

ALEMASOVA A.S., BELOVA E.A., TROFIMCHUK A.K., SHENDRIK T.G., BISTROVA U.V. Sorption concentration of lead (II), cadmium (II) and their electrothermal atomic-absorption determination in sorbents slurries	106
KULICHENKO S.A., DOROSCHUK V.A., FEDORCHUK O.I. Lyophilic properties of the phenol-induced surfactant-rich phases of non-ionic surfactant OP-10	111

Organic Chemistry

SMOLJAR N.N., VASILECHKO A.B., LOMOV D.A., GRESKO S.V., SEMENOV N.S. Synthesis of 5-oxyimidazo[4,5- <i>b</i>][1,2,3]triazolo[5,4- <i>b</i>]pyridine-2-ones derivatives	117
BESPALKO Yu.V., SHVED Ye.N., CHEPURNAYA T.A. Mechanism of kinetic reaction of carboxylic acids and fenols with α -oxides	120

On the History of Chemical Science

ANTONOVICH V.P., BEZLUTSKAYA I.V. On the history of creation of the cold vapor method — nonflame atomic absorption mercury determination	125
--	-----

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

УДК 541.13.136

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Є.В.Тімухін, Є.О. Жихарева, І.П. Ковалевська

ВЗАЄМОДІЯ ТА РОЗЧИННІСТЬ ФТОРИДІВ МЕТАЛІВ У СОЛЬОВОМУ РОЗТОПІ NaCl—KCl

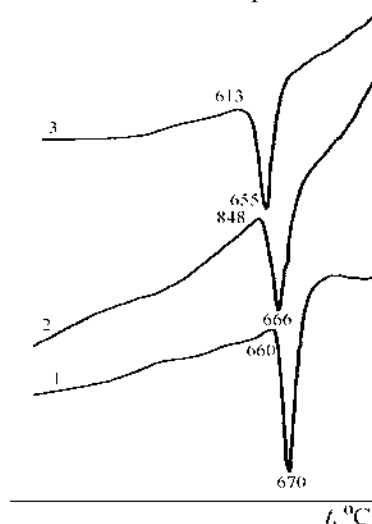
Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового аналізу (РФА) досліджено взаємодію фторидів металів складу MF_2 (М — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) з розтопом NaCl—KCl. Спостерігається закономірне зниження температури топлення NaCl—KCl під дією домішок MF_2 . Оцінено розчинність MF_2 у розтопі на основі термодинаміки обмінних реакцій. Показано, що взаємодія та розчинність у ряді CaF_2 — SrF_2 — EuF_2 — BaF_2 — PbF_2 має значно зростати. Встановлено можливість утворення комплексних сполук як у твердій фазі, так і у розтопі.

Останнім часом багато уваги приділяють сольовим розтопам, оскільки в них відбуваються цікаві з практичної точки зору хімічні реакції [1]. Найбільш суттєві переваги сольових розтопів полягають у тому, що реакції у них відбуваються з великою швидкістю і при цьому можна уникнути використання значних кількостей води. Сольові розтопи досить широко використовуються для синтезу функціональних матеріалів [2—6].

Нами розпочато вивчення процесів синтезу фтороапатитів загального складу $M_{10}(PO_4)_6F_2$ (М — Ca, Sr, Ba, Pb), а також частково заміщених на Eu^{2+} сполук у сольових розтопах [7, 8]. Для з'ясування механізму процесу нагальною є задача вивчення поведінки окремих компонентів, які входять до складу шихти, необхідної для синтезу апатитів, у розтопі еквімолярного складу NaCl—KCl. Зокрема, досліджено взаємодію фторидів металів складу MF_2 (М — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) з розтопом NaCl—KCl еквімолярного складу. Для цього речовини CaF_2 , SrF_2 , EuF_2 , BaF_2 , PbF_2 змішували з попередньо виготовленим сольовим стопом NaCl—KCl у масовому співвідношенні 50/50 % мас. (у випадку PbF_2 — 30/70 % мас.), розтирали, вміщували до муфельної печі в алундових тиглях. Термообробку проводили при температурі 700 °C протягом 2 год для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 на відкритому повітрі, а у випадку EuF_2 — для запобігання окиснення — в атмосфері гелію. Попередньо виконано термічний аналіз систем фторид металу—NaCl—KCl. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) знімали на приладі Derivatograph-1000 (МОМ, Угорщина) у режимі рівномірного нагріву на відкритому повітрі зі швидкістю 10 °C/хв. Маса зразків становила 500—1000

мг. Рентгенівський фазовий аналіз зразків виконували за допомогою апарату ДРОН-3. Дифракційні спектри отримували у мідному фільтрованому випромінюванні.

На кривій ДТА стопу NaCl—KCl (рисунок, крива 1) при температурі 660—670 °C спостерігається ендоефект, що відповідає топленню зразка. При додаванні фториду металу до сольового розтопу відбувається закономірне зниження ($\Delta t_{\text{топл}}$) температури топлення ($t_{\text{топл}}$) NaCl—KCl, що проявляється у зсуві ендоефекту у бік нижчих температур (рисунок). Температуру топлення визначали як середнє значення між температурами початку ендоефекту та температурою його піку. Найменший зсув точки топлення зразка спостерігається



Криві ДТА зразків систем: 1 — NaCl—KCl; 2 — NaCl—KCl— CaF_2 ; 3 — NaCl—KCl— SrF_2 . Трьохзначними числами під кривими позначено температуру в °C.

Результати ДТА, РФА та термодинамічної оцінки розчинності MF₂ у розтопі NaCl—KCl (700 °C)

MF ₂	t _{топл}	Δt _{топл}	ΔS _T ^o ,	ΔH _T ^o	ΔG _T ^o	-lgK _x	S _{розр}	S _{експ}	S _{експ} /S _{розр}	Фазовий склад стопу
	°C		Дж/моль·К	кДж/моль			% мол.			
CaF ₂	656	9	-4.4	100.7	105.0	5.65	0.50	0.77	1.54	NaCl, KCl, CaF ₂
SrF ₂	634	31	-11.1	62.3	73.1	3.93	1.8	2.5	1.39	NaCl, KCl, SrF ₂
EuF ₂	—	—	-17.8	42.7	60.0	3.23	3.0	—	—	NaCl, KCl, EuF ₂
BaF ₂	—	—	-18.4	17.6	35.5	1.91	7.3	9.1	1.25	„NaCl” (деформована структура NaCl), KCl, BaF ₂ , Ba ₂ ClF ₃ , BaFCl
PbF ₂	385	280	-26.0	-9.0	16.3	0.88	12.6	—	—	NaCl, KCl, NaF, PbFCl

П р и м і т к а. t_{топл} NaCl—KCl становить 665 °C.

у випадку системи CaF₂—NaCl—KCl, а найбільший — у системі PbF₂—NaCl—KCl (таблиця). Внаслідок високої здатності EuF₂ до окиснення на повітрі при підвищених температурах (починаючи з 230—260 °C) [9] дослідження впливу EuF₂ на температуру топлення NaCl—KCl за методом ДТА не проводилось. Єдиним поясненням зниження температури топлення досліджуваних систем порівняно з NaCl—KCl може бути зміна його складу за рахунок взаємодії з фторидами металів. На нашу думку, процеси взаємодії MF₂ з розтопом NaCl—KCl йдуть за обмінним механізмом [10], який можна представити схемою:



Саме він і є причиною розчинення фторидів металів у хлоридному розтопі.

Ми провели оцінку величини розчинності фторидів металів, виходячи з припущення, що реакції йдуть лише за наведеною схемою (1). При цьому розчинність (s) MF₂ визначається концентрацією MCl₂ або NaF у розтопі, тобто

$$s_{\text{MF}_2} = x_{\text{MCl}_2} = 1/2x_{\text{NaF}},$$

де x — молярна частка. Звідси можна записати вираз для константи рівноваги між осадом MF₂ та сольовим розчином—розтопом:

$$K_x = \frac{x_{\text{MCl}_2} \cdot x_{\text{NaF}}^2}{x_{\text{MF}_2} \cdot x_{\text{NaCl}}^2} \quad (2)$$

Для отримання значення K_x розраховано значення вільної енергії Гіббса (ΔG_T⁰) за відомим рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3)$$

де ΔH_T⁰, ΔS_T⁰ — стандартні значення ентальпії та ентропії реакції; T — температура, К.

Значення ΔH_T⁰, ΔS_T⁰ розраховані з використанням термодинамічних параметрів речовин, узятих з довідника [11], а у випадку EuF₂ — за даними [12]. Як впливає з наведених у таблиці даних, спостерігається різке зменшення значень ΔH_T⁰ реакції обміну при переході від CaF₂ до PbF₂, для якого процес має бути екзотермічним. У той же час значення ΔS_T⁰ є негативними (що свідчить про впорядкування системи в результаті реакції) і зростають за абсолютною величиною у зазначеному ряді фторидів. Отже, при температурі дослідження імовірність взаємодії BaF₂ і, особливо, PbF₂ з розтопом NaCl—KCl є значною.

Після підстановки розрахованої величини ΔG_T⁰ отримуємо:

$$-\lg K_x = \frac{\Delta G_T^0}{2.3RT}, \quad (4)$$

де 2,3 — перехідний коефіцієнт; R — універсальна газова стала.

Підставивши значення розчинності s=x_{MCl₂}, x_{NaF}=2x, x_{MF₂}=1, x_{NaCl}=0.5–2s, перетворимо рівняння (2) на наступне:

$$K_x = \frac{4s^3}{0.25 - 2s + 4s^2}; \quad (5)$$

$$4s^3 - 4s^2K_x + 2sK_x - 0.25K_x = 0. \quad (6)$$

Рівняння (6) вирішено із застосуванням комп'ютерної програми MathCAD, що дає значення розчинності у чисельному вигляді (таблиця). Як показує розрахунок, у ряді CaF₂—SrF₂—EuF₂—BaF₂—PbF₂ розчинність має значно зростати. Експериментальні дані в цілому підтверджують розрахунок. Розчинність SrF₂ та BaF₂ визначали шляхом ізотермічної витримки розтопу NaCl—KCl з дворазовим надлишком MF₂ протягом 2 год при 700 °C в інертній атмосфері з подальшим гравіметричним аналізом загартованих стопів. У ви-

падку CaF_2 використовували стандартний об'ємний аналіз на вміст іонів Ca^{2+} з наступним перерахунком.

При порівнянні розрахованих і експериментальних значень є помітним перевищення останніх, причому їх співвідношення падає від CaF_2 до BaF_2 (таблиця). Це пов'язано з впливом вторинних реакцій на розчинність, зокрема, і на взаємодію взагалі фторидів MF_2 з сольовим розтопом. Річ у тому, що крім реакції (1), можливі і реакції утворення комплексних сполук як у розтопі, так і у твердій фазі, наприклад, за схемами:



Як показано авторами [13], кожна з досліджуваних бінарних сполук MCl_2 може утворювати комплексні сполуки різноманітного складу. Так, CaCl_2 утворює сполуку KMCl_3 , що топиться конгруентно. Хлориди стронцію, європію, барію, свинцю можуть утворювати цілу низку комплексних сполук — K_2MCl_4 (Sr, Eu, Ba, Pb), KM_2Cl_5 (Sr, Eu, Pb), K_2SrCl_8 , K_3BaCl_5 , $\text{K}_3\text{Ba}_2\text{Cl}_7$. Утворення комплексних сполук у розтопі сприяє підвищенню розчинності фториду металу, оскільки зсуває рівновагу взаємодії MF_2 з розтопом у правий бік. Оскільки іонний радіус M^{2+} зростає від Ca^{2+} до Ba^{2+} , вплив фактору комплексоутворення на розчинність має зменшуватись, що насправді і спостерігається.

Натомість у твердій фазі можливі реакції з утворенням сполук складу MFCl [13,14] за схемою (8) що, навпаки, приводять до зниження розчинності фториду металу в сольовому розтопі, оскільки зсувають рівновагу в зворотний бік. Сполука CaFCl має інконгруентний характер топлення, у той час як хлоридофториди Sr, Ba, Pb топляться конгруентно (температури топлення становлять 950, 1010, 600 °C відповідно). Дані щодо характеру топлення EuFCl відсутні, але, скоріш за все, він є подібним до SrFCl . Отже, міцність сполук цього типу MFCl , судячи з усього, зростає в ряді $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Eu} < \text{Ba} < (\text{Pb})$. Це також підтверджується наявними експериментальними даними з ентальпій утворення, що становлять -23.2 та -31.8 кДж/моль для SrFCl та BaFCl відповідно при стандартних умовах [15]. Натомість міцність комплексних сполук, що утворюються у розтопі $\text{NaCl}—\text{KCl}$, у зазначеному вище ряді фторидів зменшується, про що свідчать діаграми стану систем $\text{MCl}_2—\text{KCl}$ [13]. Отже, розчинність фторидів, яка є результатом процесом, має проходити через

певний екстремум. В усякому разі, розчинення завдяки вторинним реакціям набуває інконгруентного характеру. Наслідком цього є те, що продукти реакції мають виявлятися в усе більшій мірі з посиленням взаємодії між MF_2 та сольовим розтопом. Факт посилення взаємодії у зазначеному ряді підтверджується даними РФА застиглих стопів (таблиця). Так, у разі CaF_2 та SrF_2 за методом РФА виявлено лише фази вихідних компонентів, а саме, CaF_2 або SrF_2 та складових стопу $\text{NaCl}—\text{KCl}$. Це свідчить про те, що при охолодженні та кристалізації розтопу рівновага цілком зсувається у бік зворотної реакції. Серед застиглих продуктів взаємодії EuF_2 з розтопом $\text{NaCl}—\text{KCl}$ (як і у випадку CaF_2 та SrF_2) виявлені тільки вихідні компоненти. Але, на відміну від механічної суміші EuF_2 зі стопом $\text{NaCl}—\text{KCl}$, у випадку продуктів їх спільного топлення спостерігається інтенсивна люмінесценція Eu (II), що, найімовірніше, пов'язано з виникненням тонкого шару EuFCl на поверхні частинок фториду в результаті взаємодії [8]. Серед продуктів взаємодії BaF_2 з розтопом $\text{NaCl}—\text{KCl}$ методом РФА виявлено фази: „NaCl” (NaCl з деформованою структурою, можливо, через вкорінення NaF), KCl , BaFCl , сполуку складу Ba_2ClF_3 , а також BaF_2 . У стопі PbCl_2 з $\text{NaCl}—\text{KCl}$ виявлено фази NaCl , KCl , PbFCl та NaF .

Таким чином, з'ясовані загальні закономірності взаємодії фторидів металів з сольовим розтопом $\text{NaCl}—\text{KCl}$. Шляхом термодинамічних розрахунків та прямим експериментом встановлено, що значення розчинності мають зростати у ряді $\text{CaF}_2—\text{SrF}_2—\text{EuF}_2—\text{BaF}_2—\text{PbF}_2$. Посилення взаємодії фторидів із сольовим розтопом при катіонній заміні на важчий аналог експериментально підтверджено даними ДТА та РФА. У випадках фторидів з більш сильною взаємодією (BaF_2 , PbF_2) виявлено утворення нових фаз — BaFCl , Ba_2ClF_3 , PbFCl , NaF , „NaCl”. Одержані дані можуть слугувати для прогнозування взаємодії в інших сольових системах.

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного (ДТА) і рентгеновського фазового аналізу (РФА) досліджено взаємодію фторидів металів складу MF_2 (М — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) з расплавом $\text{NaCl}—\text{KCl}$. Наблюдалось закономірне зниження температури плавлення $\text{NaCl}—\text{KCl}$ під дією добавок MF_2 . Оцінена розчинність MF_2 в расплаві на основі термодинаміки обмінних реакцій. Показано, що взаємодія і розчинність в ряду $\text{CaF}_2—\text{SrF}_2—\text{EuF}_2—\text{BaF}_2—\text{PbF}_2$ повинні значительно зростати. Установлена воз-

можность образования комплексных соединений как в твердой фазе, так и в расплаве.

SUMMARY. The interaction between fluorides of metals of composition MF_2 ($M = Ca, Sr, Eu, Ba, Pb$) and molten $NaCl-KCl$ was studied by the methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analysis (XPA). Regular effect of melting point decreasing of $NaCl-KCl$ under the influence of MF_2 additives was observed. Solubility of MF_2 in the melt has been evaluated on the basis of thermodynamics of the exchange reactions. It has been shown that interaction and solubility of fluorides of metals in a series of $CaF_2-SrF_2-EuF_2-BaF_2-PbF_2$ should increase considerably. The possibility of formation of complexes, both in a solid phase, and in a melt has been established.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. - Киев: Наук. думка, 1988.
2. Беляев И.Н., Евстифеев Е.Н. // Ионные расплавы. - Киев: Наук. думка, 1975. - Вып. 3. - С. 153—166.
3. Беляев И.Н., Лупейко Г.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. // Ионные расплавы и твердые электролиты. - Киев: Наук. думка, 1987. - Вып. 2. - С. 2—12.
4. Волков С.В. Малеваный С.М., Панов Э.В. // Журн.

- неорган. химии. -2002. -47, № 11. -С. 1749—1754.
5. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
 6. Пат. № 36744А України, МКІ⁷С03С3/32. -Опубл. 16.04.2001.
 7. Пат. № 72729А України МПК⁷С04В35/22. -Опубл. 15.03.2005.
 8. Зинченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2006. -7, № 3. -С. 495—500.
 9. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефрюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.
 10. Душейко В.А., Зинченко В.Ф., Мустяца О.Н. // Расплавы. -1988. -№ 1. -С. 120, 121.
 11. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
 12. Ионова Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. -М.: Наука, 1990.
 13. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. Справочник. -М.: Metallurgia, 1984.
 14. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: ГНТИХЛ, 1956.
 15. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Журн. общ. химии. -1952. -22. -Вып. 1. -С. 23—31.

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

Надійшла 16.04.2007

УДК 546.41'42'654'824'72

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ ($A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe$) ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИОКСАЛАТІВ

Визначено особливості механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe, n = 5$) із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів. Проведено їх порівняльний аналіз із відомими механізмами утворення цих сполук із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів та гідроксидів.

Серед гомологічних рядів оксидних сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd, Pb, B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc, n$ — число шарів октаєдрів BO_6 у блоці — дорівнює 2—6), переважна більшість досліджених представників якого володіють цінним комплексом електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Відомо, що механізм утворення неорганічних

сполук і деякі властивості матеріалів на їх основі залежать від способу одержання. Серед різноманітних технологій і методик отримання сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ слід виділити хімічний синтез як найбільш перспективний та енергозберігаючий [3—9]. У порівнянні із традиційною керамічною технологією він має ряд переваг, а саме: низькі температури синтезу, високу гомогенність, дисперсність і стехіометричність кінцевого продукту, можливість абсолютно рівномірного розподілу легуючих домішок, а також високу відтворюваність

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2008

властивостей одержаних зразків. Однак проведені на цей час дослідження механізмів хімічного синтезу сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ мають вибірковий, несистематичний характер, що суттєво утруднює їх порівняльний аналіз і не дає можливості встановити оптимальні умови хімічного синтезу цього класу сполук.

Аналіз відомих особливостей одержання п'ятишарових перовскітоподібних сполук $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) [10, 11] та гідроксидів (СОГ) [10] показав, що на відміну від тонкоблочної ($n \leq 4$) ШПС процес формування ШПС $A_5B_5O_{17}$ відбувається лише за двостадійним механізмом як при гідроксидному або гідроксикарбонатному типах осаджувачів.

Відомості про особливості утворення ШПС типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із систем сумісноосаджених оксалатів досить обмежені і стосуються лише синтезу чотиришарового $Sr_4Nb_4O_{14}$ [12], синтез якого включає стадію утворення проміжної сполуки $Sr_5Nb_4O_{15}$, що є членом іншого сімейства сполук із ШПС загального складу $A_nB_{n-1}O_{3n}$. Дані щодо механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із оксалатних систем у літературі відсутні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей механізму утворення п'ятишарових сполук $La_5Ti_4FeO_{17}$, $CaLa_4Ti_5O_{17}$ і $SrLa_4Ti_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) та співставлення одержаних даних з вже відомими механізмами утворення цих же сполук із систем СОГК та СОГ.

В якості вихідних у роботі використані водні розчини $La(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $TiCl_4$ марок х.ч. Сумісне осадження гідроксиоксалатів проводили за розробленою авторами методикою у метанольно-водному розчині $NH_3 \cdot H_2O$, в який одночасно вводили водний розчин $H_2C_2O_4$ і суміш розчинів неорганічних солей вихідних компонентів. Зазначена методика простіше у порівнянні з відомими гідроксикарбонатними методами осадження Са-, Sr-вмісної шихти, оскільки не вимагає дотримання вузького інтервалу рН.

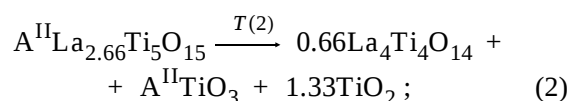
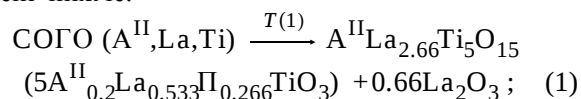
Сполуки складу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 5$ синтезували шляхом послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СОГО. Рентгенографічне дослідження полікристалічних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 ($CuK\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр), а термогравіметричні дослідження — на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey (швидкість нагрівання 10 град/хв, еталон — Al_2O_3).

Результати рентгенографічного дослідження продуктів послідовної термообробки шихти СОГО

із співвідношенням $A^{II}:La:Ti = 1:4:5$ ($A^{II} = Ca, Sr$) показали наявність оксикарбонатів лантану в зразках, прожарених при низьких (870—970 К) температурах, що обумовлено процесами дегідратації та карбонізації гідроксиоксалатної шихти. Підвищення температури термообробки до 1070 К приводить до утворення фази із структурою типу кубічного перовскіту (ПС) та La_2O_3 (табл. 1). Аналіз співвідношення металів у шихті СОГО, складів відомих дефектних перовскітних фаз у системах $Ln_{2/3}TiO_3-A^{II}TiO_3$, типу сингонії і величин періодів їх елементарних комірок, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій у структурі перовскіту [8, 13] дозволяє зробити висновок, що вищезгадана фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом, близьким до $A^{II}La_{2.66}Ti_5O_{15}$ (80 % мол. $La_{2/3}TiO_3$ і 20 % мол. $A^{II}TiO_3$) з вакансіями в А-позиції перовскіту ($A^{II}_{0.2}La_{0.533}P_{0.266}TiO_3$). Зменшення числа вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів лужно-земельного металу за схемою $2/3La \rightarrow A^{II}$ обумовлює відносно (в порівнянні з $La_{2/3}TiO_3$) підвищену термостійкість фаз $A^{II}La_{2.66}Ti_5O_{15}$.

При підвищенні температури термообробки двохфазних (ПС + La_2O_3) зразків обох складів вище 1170 К вільний оксид лантану зникає та з'являються відбиття фази із чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої дуже близькі до таких для $La_4Ti_4O_{14}$ ($a = 0.7785(4)$, $b = 2.567(1)$, $c = 0.5525(3)$ нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатofазних зразках із ростом температури зменшується у декілька разів. Поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарових сполук $CaLa_4Ti_5O_{17}$ та $SrLa_4Ti_5O_{17}$ зафіксована при 1370 К, а подальше зростання температури термообробки вище 1570 К збільшує її кількісний вміст аж до 100 %.

Аналіз наведених вище даних температурних залежностей якісного і кількісного складу продуктів послідовної термообробки та співставлення величин періодів елементарних комірок одержаних фаз (табл. 1) дає підстави для висновку, що процес утворення $CaLa_4Ti_5O_{17}$ та $SrLa_4Ti_5O_{17}$ з шихти СОГО відбувається за рівняннями, які наведені нижче:

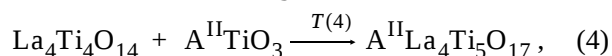
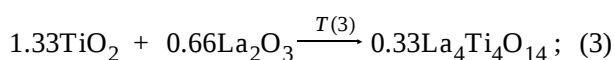


Т а б л и ц я 1

Фазовий склад продуктів та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися внаслідок послідовної термообробки шихти СОГО *

$T_{\text{оброб}}, \text{K}$ ($\tau = 2 \text{ год}$)	Співвідношення металів у шихті СОГО		
	La : Ti : Fe = 5:4:1	Ca : La : Ti = 1:4:5	Sr : La : Ti = 1:4:5
1070	ПС ($a = 0.3864(6)$)	ПС ($a = 0.3857(6)$)	ПС ($a = 0.3904(4)$)
1170	La ₂ O ₃ ПС ($a = 0.38605(2)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7769(8)$, $b = 2.571(4)$, $c = 0.5526(7)$)	La ₂ O ₃ ПС ($a = 0.38610(4)$) La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ ПС ($a = 0.39038(3)$) La ₂ O ₃
1270	La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7814(2)$, $b = 2.565(2)$, $c = 0.5542(6)$) La ₅ Ti ₄ FeO ₁₇ ($a = 0.3922(6)$, $b = 3.131(2)$, $c = 0.5533(4)$) ПС ($a = 0.3893(3)$)	La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7826(6)$, $b = 2.566(2)$, $c = 0.5536(7)$) ПС ($a = 0.3862(3)$)	ПС ($a = 0.39022(6)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7794(5)$, $b = 2.569(6)$, $c = 0.5547(4)$)
1370	La ₅ Ti ₄ FeO ₁₇ ($a = 0.3918(7)$, $b = 3.123(5)$, $c = 0.5533(6)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7797(4)$, $b = 2.578(2)$, $c = 0.5541(7)$) ПС ($a = 0.3889(3)$)	La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7774(5)$, $b = 2.558(4)$, $c = 0.5536(4)$) CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3887(4)$, $b = 3.121(4)$, $c = 0.5521(3)$) ПС ($a = 0.3864(7)$)	La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7807(3)$, $b = 2.573(3)$, $c = 0.5538(5)$) SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3921(7)$, $b = 3.139(4)$, $c = 0.5538(4)$) ПС ($a = 0.3895(3)$)
1470	La ₅ Ti ₄ FeO ₁₇ ($a = 0.3921(4)$, $b = 3.127(4)$, $c = 0.5546(4)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ (домішка)	CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3895(3)$, $b = 3.1201(6)$, $c = 0.5518(3)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ (домішка)	SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3918(2)$, $b = 3.134(2)$, $c = 0.5540(4)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ ($a = 0.7818(3)$, $b = 2.579(4)$, $c = 0.5536(5)$) ПС ($a = 0.38912(7)$)
1570	ПС (домішка) La ₅ Ti ₄ FeO ₁₇ ($a = 0.3918(5)$, $b = 3.128(7)$, $c = 0.5547(8)$)	ПС (домішка) CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3894(2)$, $b = 3.1189(5)$, $c = 0.5512(2)$)	SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3914(3)$, $b = 3.139(2)$, $c = 0.5541(3)$) La ₄ Ti ₄ O ₁₄ (домішка) ПС (домішка)
1670	La ₅ Ti ₄ FeO ₁₇ ($a = 0.3916(2)$, $b = 3.131(2)$, $c = 0.5541(3)$)	CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3892(1)$, $b = 3.1184(3)$, $c = 0.5516(3)$)	SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ ($a = 0.3909(3)$, $b = 3.137(2)$, $c = 0.5539(4)$)

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.



де $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$.

Числові значення температурних інтервалів фазових перетворень ($T(1)$ — $T(4)$) для цих рівнянь та для (5)—(8) наведені в табл. 2.

Як видно з рівнянь (1)—(4) і табл. 2, при $T > 1170 \text{ K}$ відбувається утворення чотиришарового La₄Ti₄O₁₄ внаслідок руйнування дефектного перовскіту $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (реакція (2)) та взаємодії між оксидами лантану та титану (реакція (3)), які, в свою чергу, утворилися за реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарових сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) відбувається при $T > 1270 \text{ K}$ шляхом твердофазної взаємодії (4) між чотириша-

ровим La₄Ti₄O₁₄ і $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ("дорошування" п'ятого шару перовскітом $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$).

Термогравіметричне дослідження шихти СОГО із співвідношенням La : Ti : Fe = 5:4:1 показало відсутність на дериватограмах у діапазоні температур 570—1170 K екзоефектів, які можна було б віднести до кристалізації продуктів термообробки. Проте результати рентгенофазового аналізу вказують на наявність при температурі 1070 K кристалічного первинного безкарбонатного продукту на основі кубічного перовскіту та La₂O₃ (табл. 1). На підставі наведених вище міркувань склад перовскітної фази у цьому випадку є близьким до La_{3.66}Ti₄FeO₁₅, а за своєю природою вона є твердим розчином (80 % мол. La_{2/3}TiO₃ і 20 % мол. LaFeO₃) з вакансіями в А-позиції структури перовскіту — La_{0.73}Pi_{0.27}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O₃. Решта фазови пе-

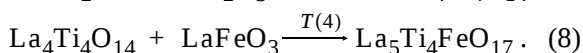
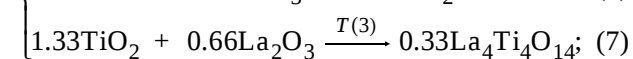
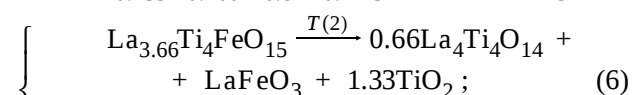
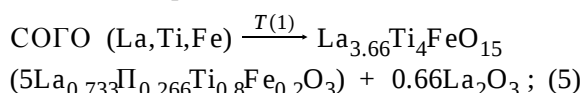
Т а б л и ц я 2

Температурні інтервали фазових перетворень ($T(1)$ — $T(4)$, К)* при синтезі $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГО і СОГК

Сполука	Шихта	$T(1)$	$T(2)$	$T(3)$	$T(4)$
$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1270$	$1070 < T < 1270$	$T > 1170$
	СОГК [14]	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1370$	$1070 < T < 1370$	$T > 1270$
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК [10]	$1070 < T < 1470$	$1370 < T < 1520$	$1370 < T < 1520$	$T > 1470$
$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК [11]	$1070 < T < 1270$	$1170 < T < 1470$	$1170 < T < 1470$	$T > 1370$

* Відповідні хімічні реакції наведені у рівняннях (1)—(8).

ретворень при синтезі $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з СОГО також виявилась аналогічною таким при синтезі $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) із СОГО (табл. 1, 2), а їх послідовність відображена рівняннями (5)—(8). При підвищенні температури до 1170 К вільний La_2O_3 зв'язується з TiO_2 (реакція (7)), що утворився внаслідок руйнування $\text{La}_{3.66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ на фази на основі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$, TiO_2 та LaFeO_3 (реакція (6)). Утворення п'ятишарової сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ починається при 1270 К шляхом взаємодії між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і LaFeO_3 (реакція (8)), а її вміст у багатофазних зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає до 100 % при 1570 К.



Співставлення отриманих даних та даних робіт [10, 11, 14] вказує на існування різних механізмів формування п'ятишарових сполук $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ із шихти сумісноосаджених компонентів.

Зокрема, механізми формування сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із шихти СОГО та СОГК мають однотипний характер і включають стадії утворення первинних кристалічних продуктів (фаза із структурою дефектного перовскіту загального складу $\text{A}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{BO}_3$ та La_2O_3), проміжних продуктів (чотиришарова сполука $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і перовскіт ABO_3) та кінцеву стадію твердофазної взаємодії проміжних продуктів із утворенням п'ятишарових сполук загального

складу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$. Таку подібність можна пояснити тим, що на початковій стадії термообробки рентгеноаморфної шихти СОГО відбувається процес її часткової карбонізації з подальшою (типовою для СОГК) послідовністю формування п'ятишарової ШПС, хоча температурні інтервали відповідних фазових перетворень при термообробці шихт СОГО і СОГК можуть суттєво відрізнятися (на сотні градусів).

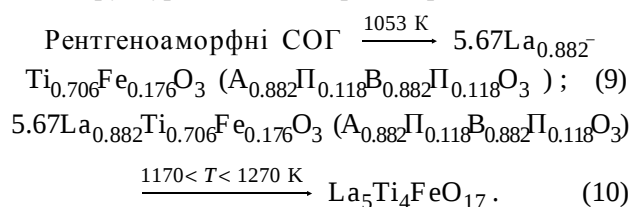
Як видно з табл. 1, 2, мінімальні температури утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із шихти СОГО досить близькі для всіх досліджуваних складів і знаходяться між 970 і 1070 К. В цьому ж інтервалі лежить мінімальна температура утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із $\text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}$ -вмісної шихти СОГК, а аналогічні температури для $\text{Ca}, \text{La}, \text{Ti}$ - і $\text{Sr}, \text{La}, \text{Ti}$ -вмісних шихт СОГК лежать в інтервалі 1070—1170 К [10, 11, 14], що дещо вище у порівнянні із шихтою СОГО. Такі термічні відмінності викликані, очевидно, більш високою термостійкістю карбонатів лужно-земельних металів у порівнянні з їх оксалатами. Низька ж термостійкість карбонатів лантану поряд із високою реакційною здатністю оксиду заліза, очевидно, обумовлюють відносно низьку мінімальну температуру утворення дефектного перовскіту $\text{La}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ із шихти СОГК (табл. 2).

Оскільки основою структури типу перовскіту є кисневооктаедричний тривимірний каркас, то одночасне розміщення різновалентних атомів у В-позиції перовскіту повинно значно сильніше ослаблювати структуру, ніж наявність таких атомів у кубооктаедричних позиціях перовскіту. Дійсно, при послідовній термообробці шихт СОГК і СОГО найвищі температури початку розкладу первинних кристалічних дефектних перовскітів зафіксовані для Ca -, Sr -вмісних зразків складу

Ca(Sr)_{0.2}La_{0.533}Pi_{0.266}TiO₃ (1170 K), а найменш термостійким виявився заліззовмісний дефектний перовскіт складу La_{0.733}Pi_{0.266}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O₃, який починає розкладатися вже при $T > 1070$ K.

Найбільш цікавим виявився факт зниження як температур початку утворення п'ятишарових сполук A^{II}La₄Ti₅O₁₇ (A^{II} = Ca, Sr) та La₅Ti₄FeO₁₇ (табл. 2), так і температур завершення синтезу A^{II}La₄Ti₅O₁₇ із систем СОГО у порівнянні із системами СОГК. Так, для одержання однофазних зразків CaLa₄Ti₅O₁₇ із СОГК та СОГО необхідні $T > 1570$ K [10] і $T > 1470$ K відповідно (табл. 1), а повнота синтезу SrLa₄Ti₅O₁₇ із шихти СОГО досягається при $1570 < T < 1670$ K (табл. 1), в той час як для одержання однофазного SrLa₄Ti₅O₁₇ шляхом послідовної термообробки СОГК необхідні температури більші 1670 K [11]. Оскільки хімічний склад проміжних продуктів, при взаємодії яких безпосередньо утворюються п'ятишарові сполуки типу A₅B₅O₁₇, незмінний для СОГО і СОГК, то можна припустити, що зазначений факт обумовлений факторами дифузійного твердофазного характеру взаємодії проміжних продуктів. Зокрема, до числа таких факторів відносяться розміри мікрочастінок проміжних продуктів, які є значно меншими у випадку використання СОГО, що, очевидно, і обумовлює більш високу активність отриманих із шихти СОГО чотиришарового La₄Ti₄O₁₄ та A^{II}TiO₃ (A^{II} = Ca, Sr) або LaFeO₃.

Крім вищеописаного, можливий принципово інший механізм утворення п'ятишарової ШПС сполук типу A₅B₅O₁₇, що має місце при термообробці аморфної системи СОГ і який вперше був досліджений на прикладі синтезу сполуки La₅Ti₄FeO₁₇ [10]. Цей механізм включає стадію „вибухової” кристалізації лише одного проміжного первинного кристалічного продукту — фази La_{0.882}Ti_{0.706}Fe_{0.176}O₃ (A_{0.882}Pi_{0.118}B_{0.882}Pi_{0.118}O₃) із структурою дефектного перовскіту, а безпосереднє утворення п'ятишарової перовскітоподібної структури сполук A₅B₅O₁₇ відбувається шляхом упорядкування дефектів у зазначеній первинній кристалічній фазі з розбивкою її перовскітної структури на п'ятишарові перовскітні блоки:



Як видно із співставлення даних, що одержані в цій роботі, та даних роботи [10], температури

утворення первинних кристалічних продуктів при синтезі La₅Ti₄FeO₁₇ із систем СОГ та СОГО(СОГК) близькі, але відмінності мають місце вже як у способі переходу рентгеноаморфної шихти у кристалічний стан („вибухова” кристалізація для шихти СОГ та поступове утворення безкарбонатних продуктів для шихт СОГО і СОГК), так і у складі первинних кристалічних продуктів (рівняння (1)—(10)). Це дає підстави для висновку про те, що послідовність фазових перетворень при синтезі п'ятишарових сполук типу A₅B₅O₁₇ із систем сумісноосаджених компонентів визначається характером низькотемпературної взаємодії продуктів сумісного осадження, який, в свою чергу, залежить від типу використаного осаджувача. Відсутність же стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів обумовлює низькі кінцеві температури синтезу La₅Ti₄FeO₁₇ із СОГ.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити основні риси механізму синтезу п'ятишарових сполук La₅Ti₄FeO₁₇, CaLa₄Ti₅O₁₇ і SrLa₄Ti₅O₁₇ із систем СОГО. Аналіз одержаних даних та даних про особливості синтезу зазначених сполук із систем СОГК та СОГ показав можливість реалізації (навіть для однієї і тієї ж сполуки) двох суттєво різних механізмів формування п'ятишарової перовскітоподібної структури із шихти сумісноосаджених компонентів, вибір між якими визначається хімічною природою осаджувача.

РЕЗЮМЕ. Установлены особенности механизмов образования пятислойных перовскитоподобных соединений типа A_nB_nO_{3n+2} (A = La, Ca, Sr; B = Ti, Fe; n=5) из систем совместноосажденных гидроксооксалатов. Проведен их сопоставительный анализ с известными механизмами образования этих соединений из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов и гидроксидов.

SUMMARY. Peculiarities of formation mechanisms of five-slab perovskite-like compounds A₅B₅O₁₇ (A = La, Ca, Sr; B = Ti, Fe) from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates has been determined. Their comparative analysis with known mechanisms of formation of these compounds from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates and hydroxides is carried out.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
2. Hwang D.W., Kim H.G., Kim J. et al. // J. catal. -2000. -193, № 1. -P. 40—48.
3. Щербакowa Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -48, № 3. -С. 423—447.
4. Titov Y.A., Sych A.M., Kapshuk A.A. // Inorg. Mate-

rials. -1998. -34, № 5. -P. 496—498.
 5. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -22, № 1. -С. 68—74.
 6. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al. // J. Alloys and Compounds. -1996. -242, № 1–2. -P. 6—10.
 7. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S. // J. Materials Res. -1995. -10, № 3. -P. 704—707.
 8. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // Ibid. -1992. -7, № 10. -P. 2859—2863.
 9. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -75, № 10. -P. 2697—2701.

10. Титов Ю.А., Слободяник Н.С. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 6. -С. 357—361.
 11. Титов Ю.О., Чумак В.В., Слободяник М.С. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 1. -С. 19—23.
 12. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -186, № 1–4. -P. 137—140.
 13. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А. // Неорган. материалы. -1999. -35, № 8. -С. 953—955.
 14. Титов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В. // Укр. хім. журн. -2007. -72, № 1. -С. 9—14.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.03.2007

УДК 541.122

В.С. Судавацова, Н.В. Подопрігора

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ Ni—IVb-МЕТАЛ

Методом калориметрії в ізоперіболічному режимі визначені інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ni—Zr (Hf) при 1770 ± 5 К. Встановлено, що рідкі Ni—Zr (Hf) сплави утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Аналіз власних та літературних даних дозволив встановити температурну залежність ентальпії змішування подвійних розплавів Ni—Zr та Ni—Hf. З використанням рівняння Шредера уточнені активності компонентів Ni—Ti (Zr, Hf) розплавів із координат ліній ліквідуса діаграм стану даних систем. Показано, що для розплавів Ni—Zr спостерігається кількісне, а для Ni—Ti (Hf) — якісне узгодження між експериментальними та розрахованими активностями компонентів. Розраховані ΔG та ΔS розплавів систем Ni—IVb-метал.

Нікелевим суперсплавам властива висока корозійна стійкість, жароміцність, жаростійкість, ефект запам'ятовування форми та комплекс інших цінних властивостей [1—4]. Для удосконалення методів отримання та визначення оптимальних умов експлуатації сплавів необхідно знати їх термодинамічні властивості. В зв'язку з цим метою даної роботи було дослідження термохімічних властивостей розплавів подвійних систем Ni—Zr (Hf) методом ізоперіболічної калориметрії при 1770 ± 5 К, оцінка активностей компонентів та розрахунок ΔG і ΔS розплавів Ni—IVb-метал.

Методика проведення дослідів та обробки результатів описана в роботі [5]. Для проведення дослідів використовували нікель електролітичний (99.9 %), титан та цирконій йодидні (99.9 %). Нікель знаходився в футерованому Y_2O_3 корундовому тиглі, який ставили в масивний молибденовий блок. Калориметр калібрували на початку дослідів нікелем, а в кінці — вольфрамом марки А-2. Калориметр перед проведенням дослідів прогрівали з постійною відкачкою повітря фор- та дифнасосами до температури 1473 К. Після цього

робочу камеру заповнювали очищеним аргоном. Відносна похибка отриманих парціальних та інтегральних ентальпій змішування розплавів складає ± 10 та ± 2 % відповідно. Відтворюваність даних від дослідів до дослідів лежить в межах 3 %. У ході експерименту фіксували зміну температури, що відбувається при введенні в рідкий нікель з барабанного дозатора твердих зразків цирконію або гафнію, які знаходились при 298 К. Швидкість нагрівання комірки лімітується відкачуванням повітря за допомогою фор- і дифнасосів. Зміну температури в ході експерименту записували на діаграмній стрічці самописця, а значення теплових ефектів визначали "ваговим" методом.

Отримані парціальні для цирконію (гафнію) та інтегральні ентальпії змішування подвійних систем Ni—Zr (Hf) наведені на рис. 1.

Ентальпії змішування розплавів системи Ni—Ti вивчені в широкому інтервалі температур різними варіантами методу калориметрії [6—12], в тому числі при температурі, близькій до температури наших досліджень. В роботі [13] також визначені ентальпії утворення нікелідів

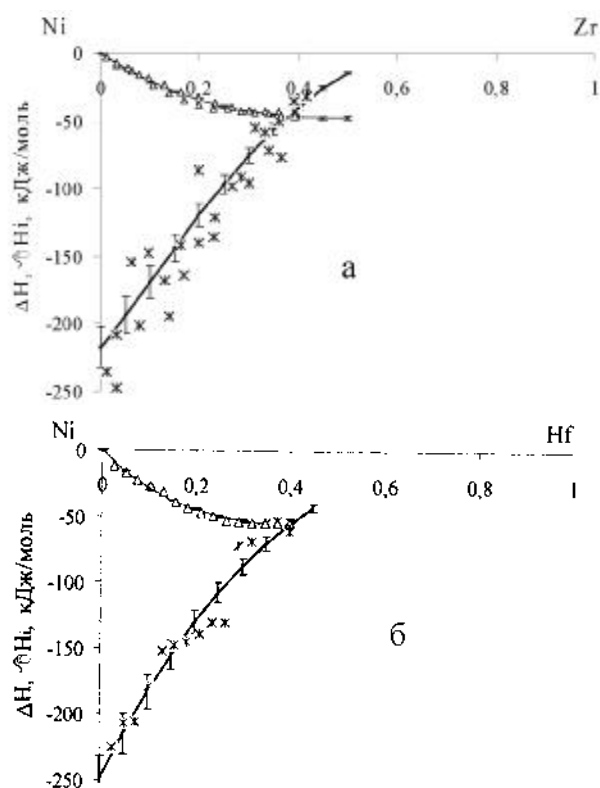


Рис. 1. Інтегральні та парціальні ентальпії змішування розплавів подвійних систем Ni—Zr (а), Ni—Hf (б) при температурі 1770 ± 5 К.

Т а б л и ц я 1

Ентальпії утворення деяких нікелідів [13] при 298 К

Сполука	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Сполука	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
NiTi	33.1 ± 1.1	Ni ₇ Zr ₂	40.6 ± 0.7
Ni ₃ Ti	42.2 ± 1.2	NiHf	48.3 ± 1.0
NiZr	50.5 ± 1.15	Ni ₇ Hf ₂	44.1 ± 1.5
NiZr ₂	31.2 ± 0.9		

IVb-металів (табл. 1).

Ентальпії змішування розплавів Ni—Ti, отримані різними авторами [6—12], та ентальпії утворення нікелідів титану [13] співставлені на рис. 2. Видно, що спостерігається задовільна кореляція між даними [6—13]. Саме тому не було необхідності проводити додаткове дослідження даної системи.

Для системи Ni—Zr досліджені нами ентальпії змішування розплавів порівняні з відомими з літератури [11, 13—19] на рис. 3. Видно, що для розплавів даної системи спостерігається незначна температурна залежність ентальпії змішування, оскільки всі представлені дані в межах експеримен-

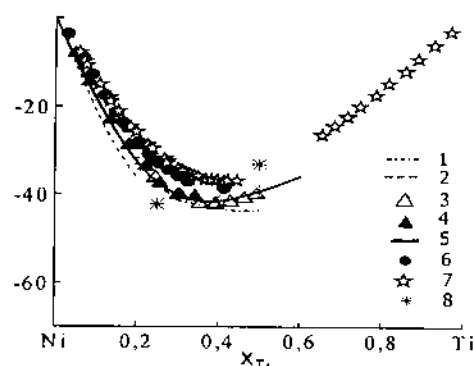


Рис. 2. Ентальпії утворення рідких сплавів системи Ni—Ti та нікелідів титану. $\Delta_m H$: 1 — [7], 2000 К; 2 — [8], 1786—1803 К; 3 — [9], 1741 К; 4 — [9], 1838 К; 5 — [11], 1873 К; 6 — [12], 1800 К; 7 — [12], 1980 К; $\Delta_f H$: 8 — [13].

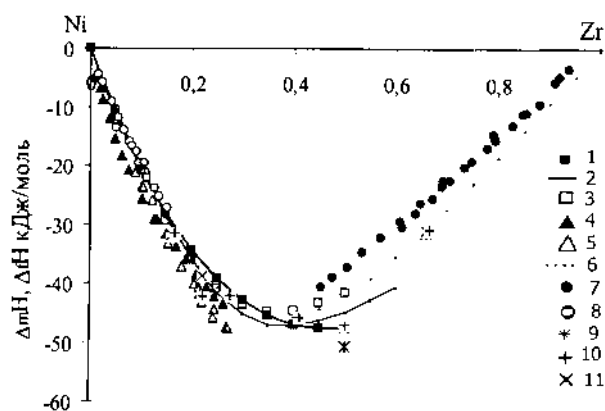


Рис. 3. Ентальпії утворення рідких сплавів та інтерметалідів системи Ni—Zr. $\Delta_m H$: 1 — наші дані, 1770 К; 2 — [11], 1873 К; 3 — [14], 1963 К; 4 — [15], 1838 К; 5 — [15], 1740 К; 6 — [16], 1565 К; 7 — [17], 2270 К; 8 — [17], 1916 К; $\Delta_f H$: 9 — [13], 298 К; 10 — [18], 298 К; 11 — [19], 298 К.

тальних похибок узгоджуються між собою (крім ентальпій змішування, отриманих при 2270 К [17], що є, як і слід було очікувати, менш екзотермічними). В табл. 2 приведені $\Delta_f H$ інтерметалідів системи Ni—Zr. Співставлення ентальпій утворення розплавів та нікелідів цирконію показало, що вони близькі між собою. Це обумовлено тугоплавікістю нікелідів цирконію та їх конгруентним характером плавлення.

Для подвійної системи Ni—Hf відомі ентальпії утворення нікелідів гафнію, визначені різними методами [13, 22, 24, 25] (табл. 3).

Порівняння ентальпій утворення розплавів системи Ni—Hf, відомих з літератури [11, 22, 23] та отриманих нами, і нікелідів гафнію виконано на рис. 4. Як видно з рисунку, ентальпії змішування розплавів Ni—Hf, визначені при 1873—1877 К

Т а б л и ц я 2

Ентальпії утворення нікелідів цирконію [13, 18–21]

Фаза	x_{Ni}	$-\Delta_f H$, кДж/моль				
		[18]	[13]	[19]	[20]	[21]
1/6Ni ₅ Zr	0.833	31.4 ± 3.0		31.8 ± 3.0	34.98 ± 6.70	
1/9Ni ₇ Zr ₂	0.778	42.1 ± 3.0	40.6	38.6 ± 0.5	45.94 ± 3.48	
1/29Ni ₂₁ Zr ₈	0.724	42.0 ± 2.5				45.0 ± 4.0
1/17Ni ₁₀ Zr ₇	0.588	45.7 ± 2.5			52.17 ± 5.0	48.0 ± 4.0
1/2NiZr	0.5	46.7 ± 2.5	50.5	47.4 ± 2.0	48.53 ± 2.47	
1/3NiZr ₂	0.333	30.7 ± 2.0	31.2	30.8 ± 1.0	37.24 ± 6.11	

Т а б л и ц я 3

Ентальпії утворення нікелідів гафнію за [13, 22, 24, 25] (кДж/моль)

Сполука	[13], метод калориметрії	[22], метод калориметрії	[24], метод Кнудсена	[25], метод калориметрії
NiHf ₂	—	-36.7	-33.8 ± 0.9	—
NiHf	-48.3 ± 1.0	-47.9	-48.3 ± 1.0	-59.0 ± 2.5
Ni ₁₁ Hf ₉	—	-54.5	-46.5 ± 2.7	—
Ni ₁₀ Hf ₇	—	—	-45.2 ± 3.7	—
Ni ₇ Hf ₃	—	—	-39.4 ± 2.9	—
Ni ₂₁ Hf ₈	—	—	-41.8 ± 3.9	—
Ni ₃ Hf	—	—	-42.7 ± 5.3	—
Ni ₇ Hf ₂	-44.1 ± 1.5	-50.7	-36.7 ± 5.2	—
Ni ₅ Hf	—	-37.0	-25.0 ± 6.6	—

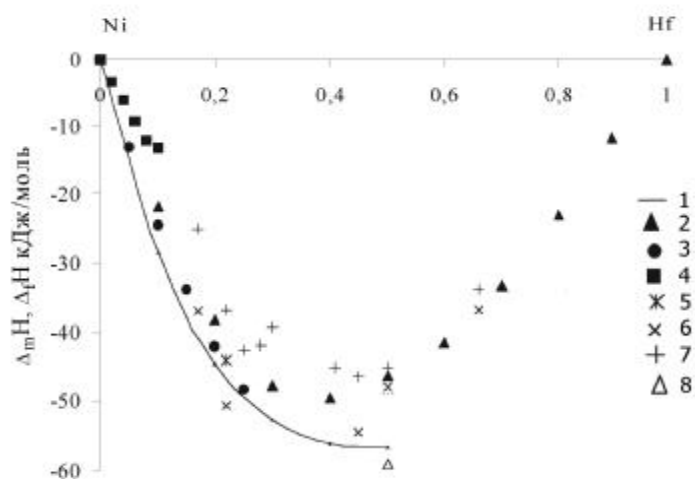


Рис. 4. Ентальпії утворення рідких сплавів та інтерметалідів системи Ni—Hf. $\Delta_m H$: 1 – дана робота, 1770 К; 2 – [11], 1873 К; 3 – [22], 1743 К; 4 – [23], 1877 К; $\Delta_f H$: 5 – [15], 298 К; 6 – [23], 298 К; 7 – [24], 298 К; 8 – [25], 298 К.

[11, 23], менш екзотермічні, ніж наші, а дані роботи [22] при 1743 К в межах похибок співпадають з нашими. Це свідчить про температурну залежність ентальпій змішування цих розплавів. Саме така температурна залежність — більш екзотермічні ентальпії змішування при нижчій температурі — характерна для металічних бінарних розплавів з сильною взаємодією між різноіменними атомами. Всі ці дані не дуже добре узгоджуються між собою, з урахуванням того, що вони встанов-

лені як прямими, так і непрямыми методами. Варто відмітити, що всі вони, в межах експериментальних похибок, корелюють з ентальпіями змішування розплавів подвійної системи Ni—Hf.

Для встановлення закономірностей в ентальпіях змішування розплавів Ni—IVb-метал ми виконали порівняння перших парціальних для тугоплавких металів та мінімумів інтегральних ентальпій змішування досліджених розплавів подвійних систем із розташуванням IVb-металів у Періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва (рис. 5, а, б, рис. 6). Видно, що парціальні ентальпії змішування IVb-металів (рис. 5, б, рис. 6) та ΔH розплавів Ni—IVb-метал (рис. 5, а, рис. 6) підпорядковуються такій закономірності — спостерігається збільшення їх екзотермічності при переході від титану до гафнію (значення ентальпій змішування для системи Ni—Ti взято із [10]). На рис. 6 представлені перші парціальні та мінімуми інтегральних ентальпій змішування розплавів вивчених систем (у даній роботі мінімум інтегральної ентальпії змішування сплавів Ni—Hf -56.7 кДж/моль при $x_{\text{Hf}} = 0.48$ визначений екстраполяцією). Подібна зміна ентальпій змішування вказує на збільшення взаємодії між різноіменними атомами при переході від нікель-титанових до нікель-гафнієвих сплавів (Ni—Ti → Ni—Zr → Ni—Hf). Видно, що $\Delta_m H_i$ досліджених розплавів суттєво відрізняються лише в області розведених розчинів. Це вказує на їх подібність при взаємодії з нікелем в області концентрованих розчинів.

Для розширення уявлень про природу

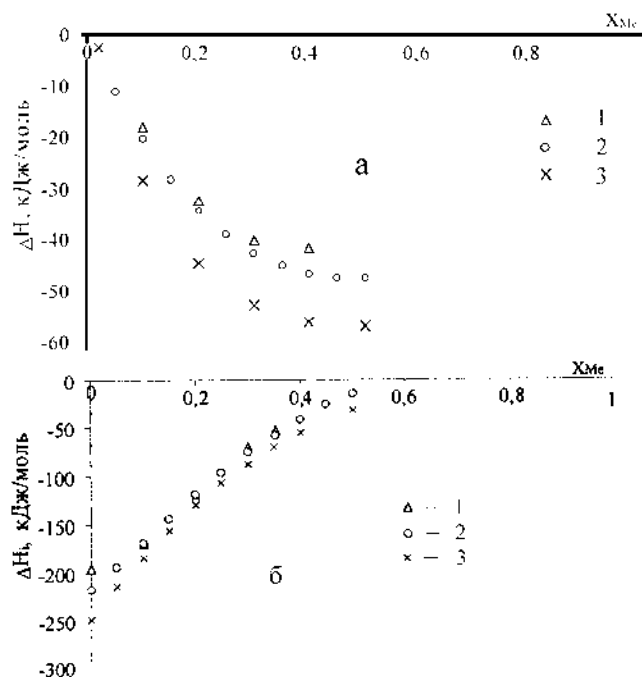


Рис. 5. Концентраційні залежності інтегральних (а) та парціальних (б) ентальпій змішування тугоплавких металів розплавів систем Ni—IVb-метал: 1 – Ni—Ti [9], 1741 К; 2 – Ni—Zr, дана робота, 1770 К; 3 – Ni—Hf, дана робота, 1770 К.

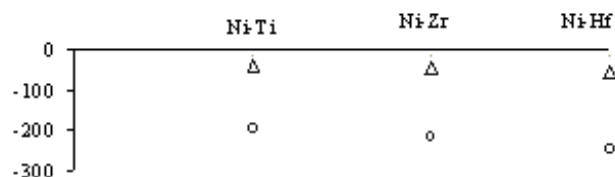


Рис. 6. Залежність перших парціальних ентальпій змішування IVb-металів (о) та мінімальних значень мольних інтегральних ентальпій змішування (Δ) розплавів Ni—IVb-метал.

розплавів подвійних систем ми прогнозували активності компонентів подвійних нікелевих сплавів. Оскільки активності компонентів подвійних розплавів Ni—IVb-метал визначені ефузійним методом по одному разу різними авторами [26, 27, 24], ми розрахували їх із координат ліквідуса діаграм стану розглянутих систем за рівнянням Шредера. Перерахунок одержаних a_i на температуру 1770 К виконано з використанням достовірних парціальних ентальпій змішування нікелю, титану, цирконію та гафнію в подвійних розплавах систем Ni—Ti (Zr, Hf) (рис. 7).

Видно, що вони характеризуються великими від'ємними відхиленнями від закону Рауля, що свідчить про сильну міжчасткову взаємодію. Ясно

також, що тільки для розплавів Ni—Zr розраховані експериментальні активності нікелю і цирконію добре узгоджуються між собою. Вважаємо, що для рідких сплавів системи Ni—Hf перевагу слід надати розрахованим a_{Ni} і a_{Hf} оскільки їх дослідження проведено, в основному, для твердих і твердо-рідких сплавів. Крім того, вони визначені з великими експериментальними похибками (± 7 — 10%) [24]. Так як активності компонентів в розплавах Ni—Ti визначені експериментально в широкому інтервалі концентрацій і температур (рис. 7) і вони непогано корелюють із оціне-

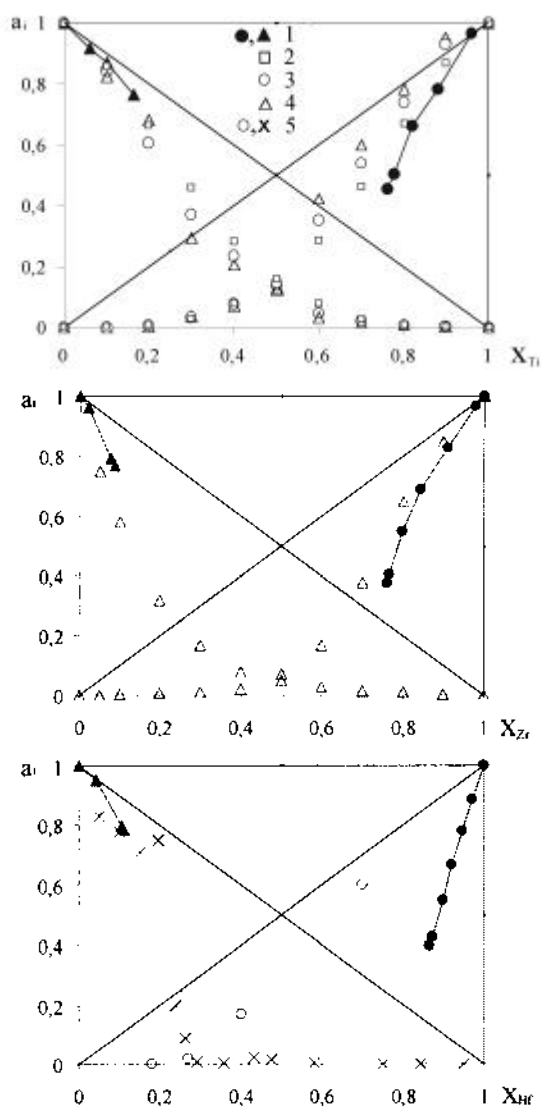


Рис. 7. Активності компонентів у рідких сплавах подвійних систем Ni—IVb-метал, змодельовані із діаграм стану (1) та визначені в роботах [26, 27, 24]. Ni—Ti – дані [26]: 2 – 1773 К, 3 – 1873 К, 4 – 1973 К; Ni—Zr: 4 – [27], 1823 К; Ni—Hf: 5 – [24], 1523 К.

Т а б л и ц я 4

Енергії Гіббса та ентропії змішування розплавів подвійних систем Ni(Al)—IVb-метал (в кДж/моль та Дж/моль·К)

x_{Me}	Ni—Ti		Ni—Zr		Ni—Hf	
	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta S$
0.1	13.2	2.9	15.8	2.4	23.3	2.9
0.2	22.0	5.9	27.6	4.7	33.3	6.4
0.3	27.2	7.4	38.6	3.6	34.8	10.1
0.4	29.5	6.9	45.3	3.3	36.4	11.1
0.5	30.3	5.1	41.6	2.7	39.3	9.8
0.6	27.8	4.6	36.3	2.3	43.8	8.4
0.7	23.3	2.2	28.5	0.8	38.2	7.3
0.8	17.3	0.7	18.6	0.5	31.4	6.6
0.9	9.5	0.04	10.7	0.4	20.4	3.5

ними нами, то для цих розплавів експериментальні та оцінені з діаграм стану активності нікелю та титану усереднили.

Із достовірних ентальпій змішування та встановлених активностей компонентів розплавів Ni—IVb-метал ми розрахували їх енергії Гіббса та ентропії змішування (табл. 4).

Видно, що ΔS і ΔG розглянутих розплавів, як і слід було сподіватися, є від'ємними. Встановлено, що енергії змішування Гіббса вивчених систем є менш екзотермічними, ніж ентальпії змішування. Цього слід було очікувати, оскільки ентропії змішування сплавів з сильною взаємодією між різноіменними атомами є частіше всього від'ємними.

Отже, в ході роботи уточнені ентальпії утворення рідких розчинів подвійних систем Ni—Zr (Hf) при 1770 ± 5 К. Встановлено, що отримані значення корелюють з найбільш достовірними літературними даними. Для розплавів Ni—Zr (Hf) встановлена температурна залежність інтегральних ентальпій змішування — з підвищенням температури ентальпії змішування розплавів цих систем виявляються менш екзотермічними. З'ясовано, що ентальпії утворення розплавів та інтерметалідів подвійних систем Ni—IVb-метал корелюють між собою, так як більшість сполук цих систем є тугоплавкими і такими, що плавляться конгруентно.

Розраховано активності компонентів в рідких сплавах подвійних систем Ni—Ti (Zr, Hf) із координат ліній ліквідуса діаграм стану за рівнянням Шредера. Встановлено, що активності компонентів в цих розплавах характеризуються велики-

ми від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів. Показано, що для розплавів Ni—Zr спостерігається кількісне, а для Ni—Ti (Hf) — якісне узгодження між експериментальними та розрахованими даними.

РЕЗЮМЕ. Методом калориметрії в ізоперіболическом режиме определены интегральные и парциальные энтальпии смешения расплавов двойных систем Ni—Zr (Hf) при 1770 ± 5 К. Установлено, что жидкие сплавы Ni—Zr (Hf) образуются с выделением большого количества теплоты. Анализ собственных и литературных данных позволил установить температурную зависимость энтальпий смешения двойных расплавов Ni—Zr и Ni—Hf. С использованием уравнения Шредера уточнены активности компонентов расплавов Ni—Ti (Zr, Hf) из координат линий ликвидуса диаграмм состояния данных систем. Показано, что для расплавов Ni—Zr наблюдается количественное, а для Ni—Ti (Hf) — качественное соответствие между экспериментальными и расчетными активностями компонентов. Рассчитаны ΔG и ΔS расплавов Ni—IVb-металл.

SUMMARY. Integral and partial mixing enthalpies of Ni—Zr (Hf) binary melt systems have been measured by isoperibolic calorimetry at 1770 ± 5 K. Liquid Ni—Zr (Hf) alloys are characterized by exothermic heat effect. By means of analysis of property and literature data the temperature dependence of mixing enthalpies of binary melts Ni—Zr and Ni—Hf were determined. By Shreder equation the activities of components of Ni—Ti (Zr, Hf) melts has been found. It was shown that for Ni—Zr melts quantitative and for Ni—Ti (Hf) — qualitative agreement between experimental and calculated activities are observed. ΔG and ΔS of Ni—IVb melts systems has been calculated.

1. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. // Металловедение. -1997. -№ 4. -С. 32—39.
2. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. // Металлы. -2001. -№ 2. -С. 63—73.
3. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. -М.: Машиностроение, 1988.
4. Dorolia R., Lahrman D.F., Field R.D. // Superalloys / Ed. S. Reichman. -Publ. Met. Soc., 1988.
5. Судавцова В.С., Кудин В.Г. // Неорг. материалы. -2001. -37, № 4. -С. 396—398.
6. Дюбанов В.Г., Стомахин А.Я., Филиппов А.Ф. // Изв. вузов. Черная металлургия. -1975. -№ 3. -С. 5—7.
7. Есин Ю.О., Валиев М.Г., Ермаков А.Ф. и др. // Журн. физ. химии. -1981. -55, № 3. -С. 753, 754.
8. Николаенко И.В., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // Журн. физ. химии. -1987. -61, № 2. -С. 492—494.
9. Luck R., Arpschoten I., Predel B., Smith J.F. // Thermochim. Acta. -1988. -131. -Р. 171—181.
10. Турчанин М.А., Белокопченко И.В., Агравал П.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 53—60.

11. *Агравал П.Г.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 2004.
12. *Thiedermann U., Rosner-Kuhn M., Drewes K. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. -1999. -**250-252**. -P. 329—335.
13. *Guo Qiti, Kleppa O.J.* // J. Alloys Comp. -1998. -**269**, № 1-2. -P. 181—186.
14. *Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В.* // Расплавы. -1988. -№ 3. -С. 9—11.
15. *Arpshofen I., Luck R., Predel B., Smith J.F.* // J. Phase Equilibria. -1991. -**12**, № 2. -P. 141—147.
16. *Witusiewicz V.T., Sommer F.* // Metal. Trans. B. -2000. -**31**, № 4. -P. 277—284.
17. *Rosher-Kuhn M., Qin J., Schaeffers K. et al.* // Int. J. Thermophys. -1996. -**17**, № 4. -P. 959—966.
18. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Журн. неорганической химии. -2003. -**48**, № 2. -С. 313—319.
19. *Gachon J.C., Hertz J.* // CALPHAD. -1983. -**7**, № 1. -P. 1—12.
20. *Henaff M.P., Colinet C., Pasturel A.* // J. Appl. Phys. -1984. -**56**, № 2. -P. 307—310.
21. *Spit F.H.M., Drijver J.W., Radelaar S.* // Scripta Metallurgica. -1980. -**14**, № 10. -P. 1071—1076.
22. *Selhaoui N., Gachon J.-C., Hertz J.* // Metal. Trans. -1992. -**23B**, № 12. -P. 815—819.
23. *Судацова В.С., Шаркина Н.О.* // Неорганические материалы. -1998. -**34**, № 12. -С. 1459, 1460.
24. *Bencze L., Hilpert K.* // Metall. Trans. -1996. -**27A**. -P. 3576—3589.
25. *Topor L., Kleppa O.J.* // High. Temp. Sci. -1988. -**25**, № 3. -P. 163—174.
26. *German R.M., Pierre G.R.St.* // Metal. Trans. -1972. -**3**, № 11. -P. 2819—2823.
27. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 12. -С. 2126—2139.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

Надійшла 12.02.2007

УДК 541.183

Т.В. Крупская, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, О.В. Шульга

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕЗЕМА С КЛЕТОЧНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДРОЖЖЕЙ И СОСТОЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ВОДЫ В ЗОНЕ ИХ КОНТАКТА

Методами ^1H ЯМР спектроскопии, атомной силовой микроскопии, термогравиметрии исследовано взаимодействие поверхности частиц кремнезема с клеточной поверхностью дрожжей. Определено влияние межфазной границы дрожжевые клетки—частицы ВДК на формирование слоев связанной воды в условиях низкой гидратированности системы и установлены соответствующие структурные характеристики на основе уравнения Гиббса–Томсона.

Вопрос о влиянии наночастиц высокодисперсного кремнезема (ВДК) на процессы жизнедеятельности клеточных культур неоднократно обсуждался в литературе [1—6]. Исследования показали, что в широком концентрационном диапазоне ВДК может способствовать увеличению скорости накопления биомассы [5, 6]. В случае взаимодействия ВДК с репродуктивными клетками наблюдается изменение параметров их движения, свидетельствующее об активизации жизненных процессов [4]. Взаимодействие клеток с ВДК (особенно при больших его концентрациях) может приводить к их инактивации. Например, многие наноматериалы, в том числе и ВДК, обладают высокой гемолитической активностью [7]. Ингибирующее действие твердых наночастиц может быть обусловлено необратимой адсорбцией с участием гликокаликса и интегральных белков поверхности клеток [8]. Специфически взаимодействуя с мембранными белко-

выми молекулами, частицы ВДК при определенных условиях могут нарушить систему клеточных рецепторов и целостность мембраны, тем самым изменяя клеточный гомеостаз или полностью инактивируя клетки. Механизм стимулирующего действия наночастиц на клетки может быть весьма сложным и менее понятным. Положительное влияние может обуславливаться несколькими факторами: 1) адсорбция на наночастицах токсинов и метаболитов, ингибирующих жизнедеятельность клеток; 2) увеличение скорости переноса питательных веществ в клетки [1]; 3) увеличение скорости удаления продуктов, выделяющихся из клеток; 4) изменение состояния среды. Все эти факторы в той или иной степени предполагают стимуляцию массопереноса в зоне контакта клетка/частица. Появление вблизи клеточной поверхности большого количества наночастиц может приводить к локальному изменению вязкости среды (например, вследствие адсорбции орга-

© Т.В. Крупская, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, О.В. Шульга, 2008

нических соединений), а, следовательно, к изменению параметров диффузионных процессов. Ускорение массопереноса может быть обусловлено формированием на границе клеток и твердых частиц межфазных слоев воды, проницаемость которых для веществ разной химической природы повышается в виду изменения структуры самой воды. Ранее [9—11], при изучении гидратированных порошков исходного и модифицированного кремнеземов в среде слабополярных органических растворителей было обнаружено, что значительная часть межфазной воды может переходить в так называемое слабоассоциированное состояние, характеризующееся малым числом водородных связей, которое каждая молекулы воды образует со своими соседями. Большое количество слабоассоциированной (кластеризованной) воды обнаружено также в частично дегидратированных дрожжевых клетках [12] и в костях, где общее количество такой воды может достигать 20 % общей массы ткани [13]. Следует отметить, что слабоассоциированная вода может появляться только в наноразмерных полостях, ограниченных стенками с определенными гидрофобно-гидрофильными свойствами или в присутствии слабополярных органических молекул (слабополярных фрагментов макромолекул). В соответствии с предположением, высказанным в [9, 10], если в зоне контакта клеток с наночастицами появляется большое количество слабоассоциированной воды, то такие слои могут быть одинаково проницаемы как для воды, так и для слабополярных органических веществ, что может быть одним из факторов, ответственных за биологическую активность высокодисперсных материалов.

Для исследования характеристик межфазных слоев воды был разработан метод послойного вымораживания жидкой фазы с ^1H ЯМР регистрацией сигнала незамерзшей воды [14—16]. С помощью этого метода термодинамические характеристики межфазных слоев воды могут быть определены по изменению температуры их замерзания. Применение уравнения Гиббса–Томсона [17], которое связывает температуру замерзания воды (или иной жидкости) с размерами пор, в которых она адсорбирована, и параметрами взаимодействия жидкости с твердым телом, позволяет рассчитать размер полостей, заполненных водой и находящихся внутри биологических объектов, или зазоров между наночастицами. В то же время по величине химического сдвига соответствующей фракции воды можно судить о степени ее ассоциированности [16].

Цель настоящей работы — определение влияния межфазной границы дрожжевые клетки—час-

тицы ВДК на формирование слоев связанной воды в условиях низкой гидратированности и определение соответствующих структурных характеристик системы на основе уравнения Гиббса–Томсона.

В качестве твердой фазы использовали пиро-генный ВДК А-300 (ГОСТ 1422-77) (производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности НАН Украины) с удельной поверхностью около $300 \text{ м}^2/\text{г}$, средним размером первичных частиц около 9 нм и размерами агрегатов первичных частиц — 50–1000 нм и агломератов агрегатов — более 1 мкм.

В исследованиях использовали хлебопекарские дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Дрожжи культивировали в питательной среде (8 %-й раствор глюкозы) при температуре 20°C . При анализе их роста подсчитывали количество клеток и измеряли параметры [18], зависящие от числа клеток: мутность раствора и выделение углекислого газа. Кинетические константы рассчитывали по методике, подробно описанной ранее [18, 19].

Спектры ЯМР записывали на спектрометрах высокого разрешения Bruker WP-100 SY (Германия) и Varian 400 Mercury (США). Для получения ^1H ЯМР спектров использовался 90° -й зондирующий импульс. Температуру образца регулировали с помощью термopриставки Bruker VT-1000. Погрешность измерений составляла $\pm 10\%$ по интенсивности ^1H ЯМР сигнала и $\pm 1 \text{ K}$ — по температуре. Для предотвращения переохлаждения изучаемых систем концентрацию незамерзающей воды измеряли после предварительного охлаждения образца до 190–200 K [9, 10, 14]. Сигнал от молекул воды, входящих в состав льда (также, как и протонов макромолекул), не давал вклада в регистрируемый ^1H ЯМР сигнал подвижной воды вследствие малых времен ($\sim 10^{-6} \text{ с}$) поперечной релаксации протонов в твердых телах.

Измерение химических сдвигов протонов внутриклеточной воды проводили на воздухе (с использованием внешнего стандарта CHCl_3 , $\delta_{\text{H}} = 7.26 \text{ м.д.}$) или в среде CDCl_3 . В хлороформе растворяется относительно небольшое количество воды ($< 0.6\%$ мас. при $T < 295 \text{ K}$). Поэтому можно полагать, что вода, растворенная в хлороформе, не вносит существенного вклада в общий сигнал ^1H ЯМР. Следует отметить, что использование CDCl_3 позволяет более точно определять химический сдвиг протонного резонанса (δ_{H}) связанной воды, устранить неоднородное уширение сигнала ЯМР и замедлить молекулярный обмен между кластерами воды, связанными с разными активными центрами [9—14].

Замерзание внутриклеточной воды или воды

на межфазной границе твердое тело/жидкость происходит при равенстве свободных энергий Гиббса этой воды и льда. Понижение температуры замерзания структурированной воды ($T_f < 273.15$ K) обусловлено уменьшением свободной энергии Гиббса вследствие действия поверхности ($\Delta G = G - G_0 < 0$, где G_0 — свободная энергия льда при 273.15 K), которое приводит к возмущениям сетки водородных связей граничной воды. Изменение свободной энергии Гиббса льда с температурой описывает соотношение:

$$\Delta G_{ice} = -0.036 \cdot (273.15 - T). \quad (1)$$

Для граничной воды $T_f < 273.15$ K, поскольку ее свободная энергия Гиббса ниже, чем для объемной воды или объемного льда:

$$G_w^i < G_{ice}. \quad (2)$$

Дальнейшее понижение температуры смещает это неравенство к точке T_c в которой замерзает некоторая фракция связанной воды:

$$\Delta G_w = \Delta G_{ice}, \quad (3)$$

где

$$\Delta G_w^i = G_w^i(T) - G_w^0 \quad (4)$$

(G_w^0 соответствует свободной энергии Гиббса невозмущенной объемной воды при 273.15 K, а индекс i показывает, что величина относится к межфазной границе) и

$$\Delta G_{ice} = G_{ice}(T) - G_{ice}^0, \quad (5)$$

G_{ice}^0 — свободная энергия Гиббса льда при 273.15 K.

В первом приближении можно предположить, что ΔG_{ice} не зависит от присутствия твердой поверхности. Таким образом, можно определить температурную зависимость концентрации незамерзшей граничной воды $C_{uw}(T)$. Температурные зависимости $\Delta G(T)$ и $C_{uw}(T)$ легко могут быть преобразованы в соотношение между ΔG и C_{uw} . Площадь, ограниченная кривой $\Delta G(C_{uw})$, определяет суммарное изменение свободной энергии Гиббса для внутриклеточной или межфазной воды:

$$\gamma_s = K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (6)$$

где $C_{uw}^{\max}$ — общее количество незамерзающей воды при $T \rightarrow 273$ K, а K — константа, зависящая от размерности используемых в уравнении параметров [9—14]. Параметры сильно- и слабо- связанной воды могут быть рассчитаны с использованием графика зависимости $\Delta G(C_{uw})$, поскольку соответствующие участки кривой $\Delta G(C_{uw})$ могут быть аппроксимированы прямыми с различным

наклоном. Слабосвязанная вода соответствует той части незамерзающей воды (малая величина $d(\Delta G)/dC_{uw}$), для которой свободная энергия лишь незначительно понижена межмолекулярными взаимодействиями с твердой поверхностью или молекулами биополимеров. Она замерзает при температуре вблизи 273 K. Сильно-связанная вода может находиться в незамерзшем состоянии при значительном понижении температуры (большая величина $d(\Delta G)/dC_{uw}$). Для гидрофильной поверхности она соответствует слою воды, максимально возмущенному в результате взаимодействия с поверхностью [9—14]. Объем слоя каждого типа связанной воды (C_{uw}^s и C_{uw}^w для сильно- и слабо- связанной воды соответственно) и максимальное понижение свободной энергии в этих слоях воды (ΔG_s и ΔG_w) могут быть оценены с использованием линейной экстраполяции участков зависимости $\Delta G(C_{uw})$, отвечающих этим слоям, к осям координат. Следует отметить, что используются две величины для определения количества воды — вода, оставшаяся незамерзшей при температуре измерений (C_{uw}) и общая величина воды в образце (C_{H_2O}), обычно относимые к единице массы твердого вещества. Часть незамерзающей воды, отвечающая $\Delta G > -0.8$ кДж/моль, может быть отнесена к слабо-связанной воде.

В более узких порах вода замерзает при более низких температурах, что описывается уравнением Гиббса–Томсона [17]:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (7)$$

где $T_m(R)$ — температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R ; $T_{m,\infty}$ — температура плавления объемного льда; ρ — плотность твердой фазы; σ_{sl} — энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и ΔH_f — объемная энтальпия плавления. Это уравнение может быть использовано для вычисления распределения пор по размерам из температурной зависимости величины C_{uw} , полученной на основе метода ^1H ЯМР спектроскопии с послойным вымораживанием воды, для водных суспензий твердых тел или гидратированных биологических объектов, когда применение других методов анализа пористой структуры затруднительно. Для расчета распределения пор по размерам использовали уравнение [20]:

$$f(R) = \frac{10^3 k}{2\pi(RT_{m,\infty} - k)^2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{I_{0,i}}{\sigma_i} \exp \left[- \left(\frac{10^3 R - X_{ci}(RT_{m,\infty} - k)}{\sqrt{2\sigma_i(RT_{m,\infty} - k)}} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где $X = 10^3/T$, X_{ci} — нормализованная обратная температура замерзания фазы i ; $I_{0,i}$ и σ_i — интенсивность и полуширина температурной зависимости вымораживания i -той фазы. Следует отметить, что мы использовали различные методы определения функций распределения пор по размерам на основании неинтегрального (уравнения (7) и (8)) и интегрального уравнения Гиббса–Томсона [9, 10, 13, 21, 22]. В целом эти уравнения дают согласованные и достаточно близкие результаты, поэтому в данной работе мы ограничились расчетами $f(R)$ только по уравнению (8).

Исследования с помощью атомносиловой микроскопии (АСМ) проводили на приборе Nanoscope III (Digital Instruments, USA). Суспензию кремнезема или смеси кремнезема с дрожжевыми клетками тщательно размешивали, помещали в чашку Петри и сушили при комнатной температуре до образования вязкой пластичной массы, которую помещали на плоскую подложку и сушили до равновесного состояния. Для измерений выбирали наиболее гладкий участок образца.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе Q-1500D (Paulik–Paulik–Erdey, MOM, Budapest). Скорость изменения температуры была постоянной и составляла 10 град/мин во всем температурном диапазоне.

Клетки *Saccharomyces cerevisiae* имеют эллипсоидальную форму с размерами малой и большой осей 2.5–10 и 4.5–21 мкм соответственно. На рис. 1 приведены АСМ-изображения высушенных суспензий дрожжевых клеток с пироженным кремнеземом при соотношениях компонент 7:1 и 1:1 соответственно. Как видно из рисунка, под влиянием кремнезема наблюдается заметная деформация поверхности клеток, что может свидетельствовать о биоактивности частиц кремнезема в контактных взаимодействиях с клетками.

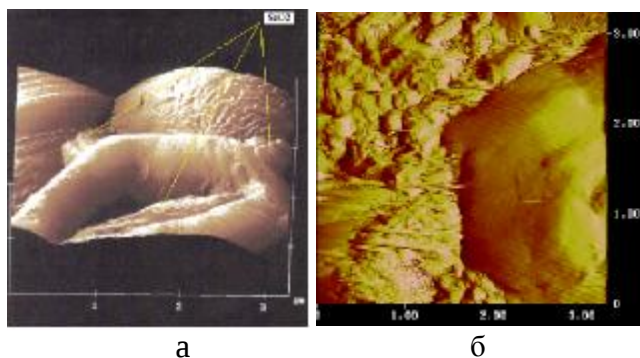


Рис. 1. АСМ-изображение дрожжевых клеток после высушивания суспензий, включающих ВДК, при соотношениях концентраций клетки: А-300 = 7:1 (а) и 1:1 (б).

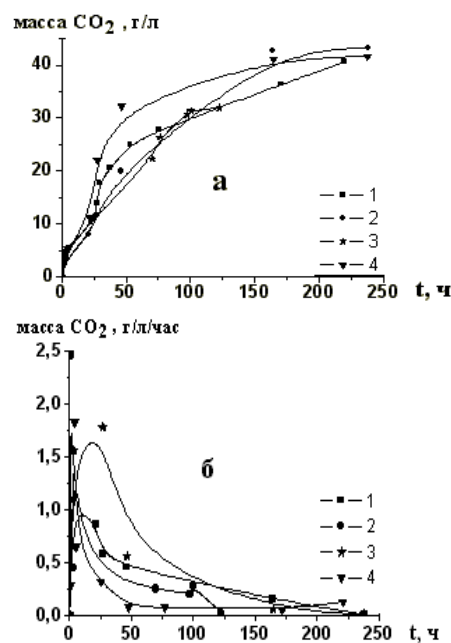


Рис. 2. Динамика выделения углекислого газа в процессе брожения дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*: 1 — чистые дрожжи; разное количество кремнезема (%): 2 — 0.034; 3 — 0.06; 4 — 0.1.

Для определения степени влияния кремнезема на жизнедеятельность дрожжевых клеток (в соответствии с методикой, изложенной в [19]) были определены абсолютные величины и динамика выделения углекислого газа в процессе брожения дрожжей в питательной среде, включающей глюкозу, при использовании чистой суспензии дрожжей и суспензий, содержащих добавки 0.034, 0.06 и 0.1 % мас. кремнезема (рис. 2, а). Из рисунка видно, что газовыделению соответствует кривая с насыщением, что характерно для процесса брожения [19]. На начальной стадии брожения происходит активный процесс деления клеток при условии достаточного количества питательных веществ. Со временем в растворе накапливаются продукты жизнедеятельности, а количество глюкозы уменьшается. Это приводит к замедлению процессов деления клеток и газовыделения.

Наиболее наглядно влияние добавок кремнезема на дыхательную активность дрожжей видно из графика зависимости массы углекислого газа, который образуется в результате брожения, отнесенной к единице времени (рис. 2, б). Как следует из этого рисунка, присутствие кремнезема приводит к существенному росту газовыделения, что свидетельствует об активирующем влиянии кремнезема на процессы жизнедеятельности клеток. Приведенный

результат хорошо согласуется с данными, полученными другими исследователями, в соответствии с которыми существует широкий диапазон концентраций ВДК, в котором наночастицы кремнезема положительно влияют на клеточные объекты [1, 4—6]. Одной из причин такого влияния может быть образование на межфазной границе клетка/кремнезем условий для формирования слоя воды, свойства которого существенно отличаются от объемных.

На рис. 3 приведены спектры ^1H ЯМР воды в частично дегидратированных дрожжевых клетках (рис. 3, *а, б*, образцы 1,2), в порошке кремнезема, полученном путем высушивания его водной суспензии, содержащем 4 % мас. адсорбированной воды (рис. 3, *в*, образец 3) и в композите, состоящем из высушенной смеси 2:1 дрожжевых клеток и кремнезема, содержащем разное количество связанной воды (рис. 3, *г–е*, образцы 4–6). Измерения проводили в среде слабополярного дейтерохлороформа, присутствие которого существенно уменьшало ширину сигналов ЯМР, позволяло точно определять

химический сдвиг связанной воды и, отчасти, стабилизировало состояние воды на межфазной границе дрожжевых клеток и частиц высокодисперсного кремнезема. Концентрацию связанной воды в частично обезвоженных дрожжевых клетках (рис. 3, *а, б*) определяли по изменению интенсивности ЯМР сигнала воды после добавления определенного количества воды, а в порошке SiO_2 и композитах (рис. 3, *г–е*) — методом термогравиметрии, по уменьшению массы образца в процессе нагревания (рис. 4). Как видно из рис. 4, основная масса воды удаляется при $T < 120^\circ\text{C}$. При более высокой температуре происходит удаление воды, диффузия которой к поверхности частиц затруднена или она образуется в результате ассоциативной десорбции. Деструкция (окисление кислородом воздуха) клеточных структур начинается при 250°C (рис. 4).

Сигнал воды в дрожжевых клетках (рис. 3, *а, б*), содержащих 11—27 % мас. связанной воды, наблюдается в виде одиночного сигнала с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} \approx 1.3$ м.д. Следовательно, вся внутриклеточная вода является слабоассоцииро-

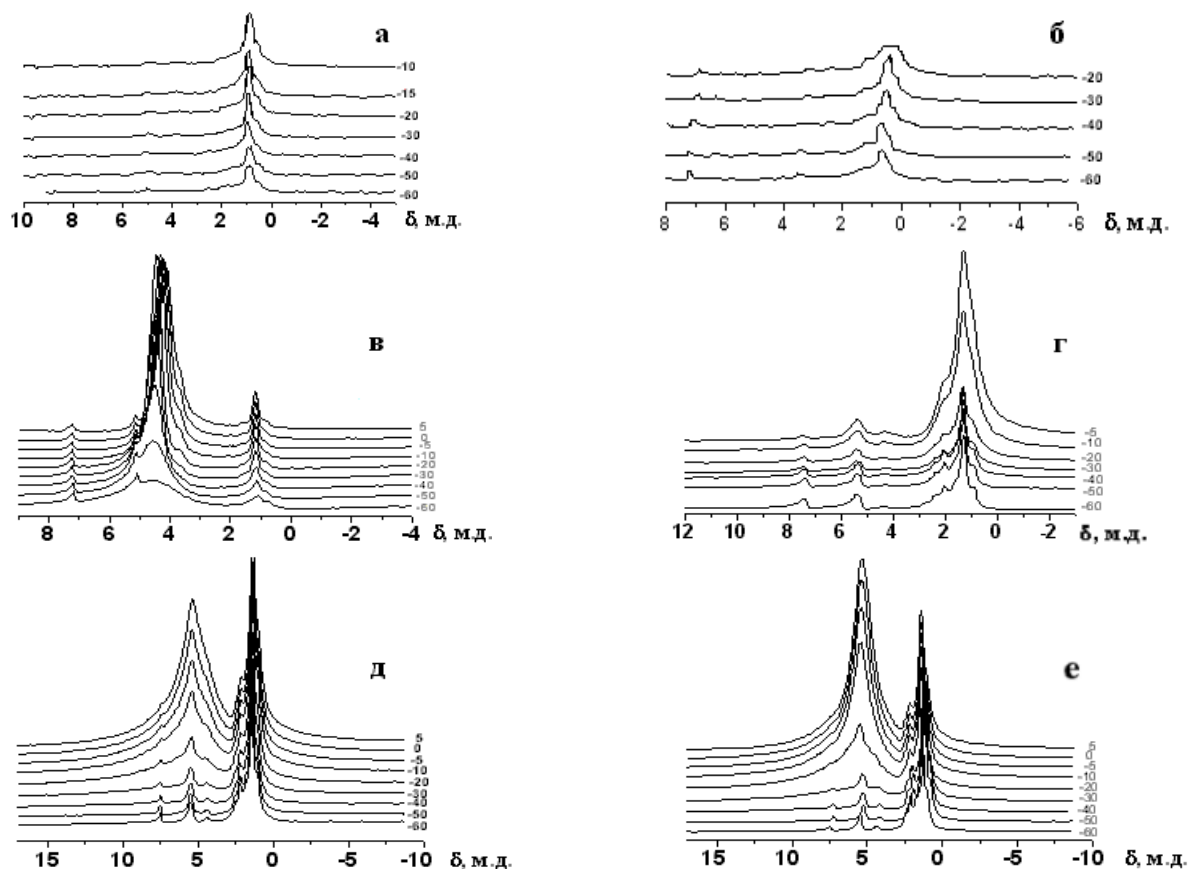


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР воды, связанной в частично дегидратированных дрожжевых клетках (*а* — 11 %, *б* — 27 % H_2O); порошке кремнезема, приготовленном путем высушивания суспензии А-300 (*в*); композитах клеточной массы с кремнеземом (2:1), содержащих разное количество воды (*г–е*), при различных температурах.

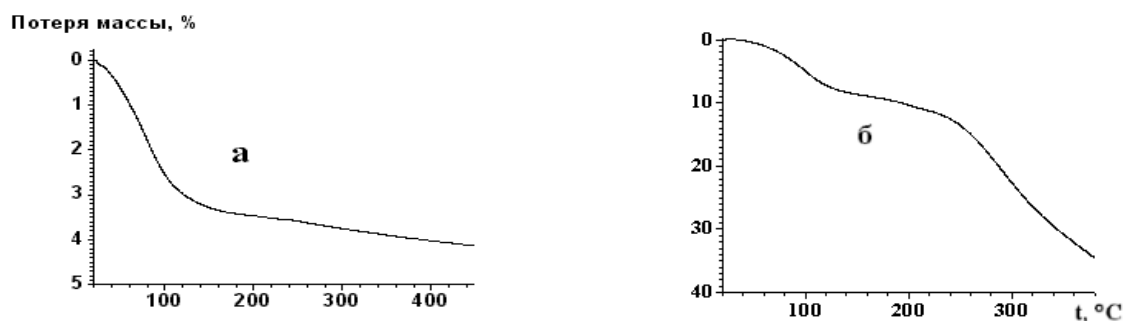


Рис. 4. Кривые дифференциального термического анализа: а – кремнезема; б – дрожжей.

ванной. В спектрах ^1H ЯМР порошка кремнезема, содержащего около 4 % мас. воды, фиксируется несколько сигналов. Наиболее интенсивным является сигнал сильноассоциированной воды, адсорбированной на поверхности кремнезема, с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} = 4.2\text{--}4.8$ м.д. Кроме него в спектрах наблюдаются сигналы: 1) СН-групп хлороформа (недейтерированная фракция составляет около 0.2 % мас.); 2) неассоциированной воды, растворенной в хлороформе ($\delta \approx 1.3$ м.д.); 3) воды, растворенной в хлороформе в виде нанокapель ($\delta = 5$ м.д.); 4) слабоинтенсивный сигнал слабоассоциированной воды на межфазной границе кремнезем/хлороформ, химический сдвиг которого близок к химическому сдвигу сигнала воды, растворенной в хлороформе. Интенсивность этого сигнала не определяли вследствие трудности его отделения от сигнала воды, растворенной в хлороформе.

Для композитных систем, содержащих клеточную массу и кремнезем (рис. 3, з–е), высушенную в тех же условиях, что и суспензию кремнезема (спектр, которой приведен на рис. 3, в) при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 12$ % мас. более 90 % общего количества связанной воды относится к слабоассоциированной. Однако в отличие от образца 1 (таблица) при добавлении фиксированных порций воды к образцу 3

интенсивный сигнал сильноассоциированной воды регистрируется при значительно меньшей концентрации связанной воды, чем это имело место для частично дегидратированной клеточной массы (рис. 3, б, д, е). В образце 5 (рис. 3, д) к слабоассоциированной относится примерно 30 % воды, а в образце 6 (рис. 3, е) — примерно 20 % от общего количества связанной воды.

На рис. 5 приведены графики зависимостей $\Delta G(C_{uw})$, построенные на основе соответствующих температурных зависимостей концентраций слабо- и сильноассоциированной воды, рассчитанные в соответствии с уравнением (1). Характеристики слоев связанной воды суммированы в таблице.

Из приведенных результатов следует, что гидратация композитного материала происходит иначе, чем его компонентов — клеточной массы и высокодисперсного кремнезема в отдельности. В присутствии кремнезема с ростом гидратированности системы наблюдается сильное уменьшение количества слабоассоциированной воды и рост концентрации сильноассоциированной воды. Причем последний эффект вдвое больше: при переходе от образца 4 к образцу 6 количество слабоассоциированной воды уменьшается на 55 мг/г, в то время как сильноассоциированной — возрастает на

Характеристики слоев связанной воды в частично дегидратированных дрожжевых клетках, порошке кремнезема и композитных материалах, содержащих клеточную массу и кремнезем

Образец	Содержание воды, % мас.	Слабоассоциированная вода				Сильноассоциированная вода			
		ΔG^s , кДж/моль	C_{uw}^s , мг/г	ΔG^w , кДж/моль	C_{uw}^w , мг/г	ΔG^s , кДж/моль	C_{uw}^s , мг/г	ΔG^w , кДж/моль	C_{uw}^w , мг/г
1	11	–3	110	—	—	—	—	—	—
2	27	–4	270	—	—	—	—	—	—
3	4	—	—	—	—	–3.5	40	—	—
4	12	< –5	35	–1	75	< –5	10	—	—
5	17	–4	70	—	—	–4	20	–1.5	80
6	21	< –5	55	—	—	–3.5	35	–1.5	125

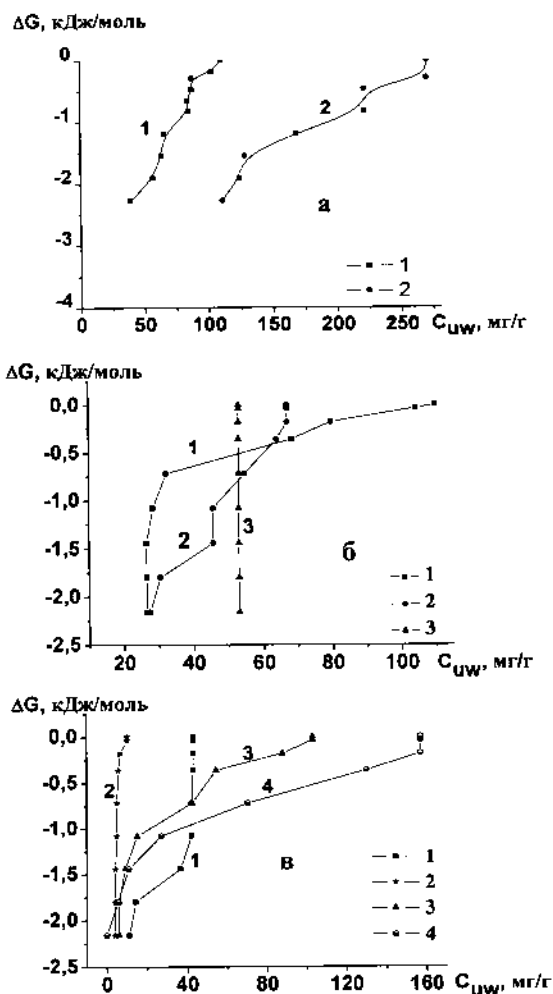


Рис. 5. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от концентрации слабоассоциированной (а, б) и сильноассоциированной (в) воды в частично дегидратированной клеточной массе, порошке кремнезема, полученном путем высушивания его водной суспензии, и композитном материале, полученном высушиванием суспензии 2:1 дрожжевых клеток и ВДК: а: 1 – 110 мг/г H_2O , 2 – 270 мг/г H_2O ; б: 1 – (Dr+SiO₂) 12 % H_2O , 2 – (Dr+SiO₂) 17 % H_2O , 3 – (Dr+SiO₂) 21 % H_2O ; в: 1 – A-300, 2 – (Dr+SiO₂) 12 % H_2O , 3 – (Dr+SiO₂) 17 % H_2O , 4 – (Dr+SiO₂) 21 % H_2O .

160 мг/г. Интересной особенностью изученных систем является то, что в отличие от ранее изученных материалов [9–12] слабоассоциированная вода может быть не только сильносвязанной, но и слабосвязанной (рис. 5, б и таблица, образец 5). Для сильноассоциированной воды (рис. 5, в) увеличение гидратированности сопровождается появлением и значительным ростом концентрации слабосвязанной воды. Поскольку при аналогичных условиях вся внутриклеточная вода в образцах 1, 2 является

сильносвязанной но слабоассоциированной, можно заключить, что наблюдаемые закономерности относятся к воде, сосредоточенной на межфазной границе клетки—кремнезем. Тот факт, что для образца 6, содержащего максимальное количество воды, вся слабоассоциированная вода становится сильносвязанной, может быть обусловлен зависимостью проницаемости клеточных мембран от гидратированности межфазного слоя и, как следствие, проникновением части воды из зоны контакта клетки—частицы внутрь клеток, где она становится слабоассоциированной.

Расчеты распределений пор по размерам (рис. 6) по уравнению (8) (при $k = 40$ –67 К·нм для разных систем) показывают, что наблюдается тенденция смещения максимума $f(R)$ для сильноассоциированной воды в сторону больших значений. В присутствии кремнезема сдвиг максимума при увеличении гидратированности происходит в противоположную сторону по сравнению с индивидуальными клетками (рис. 6, а). Это указывает на су-

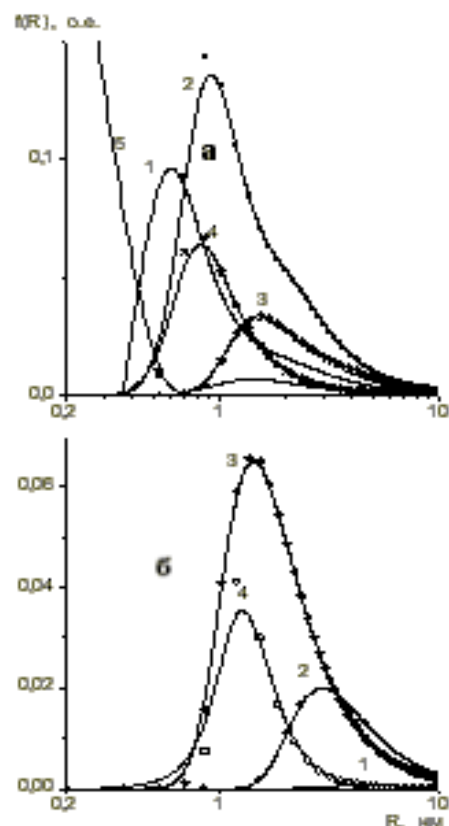


Рис. 6. Распределение по размерам пор, заполненных структурированной, слабоассоциированной (а) и сильноассоциированной (б) водой. а – клетки (CH_2O , г/г): 1 – 0.11, 2 – 0.27; клетки—A-300: 3 – 0.12, 4 – 0.17, 5 – 0.21; б – клетки—A-300, CH_2O , г/г: 1 – 0.12, 2 – 0.17, 3 – 0.21, 4 – A-300 ($C_{A-300} = 4.3$ %).

ществное влияние кремнезема на внутриклеточную воду, которое, вероятно, проявляется и в видимых изменениях формы клеток, регистрируемое методом АСМ (рис. 1).

Таким образом, ВДК оказывает существенное влияние на степень гидратированности клеток. При контакте поверхности частиц кремнезема с клеточной поверхностью происходит частичное вытеснение межфазной воды (рис. 5, в). Оставшаяся вода переходит из сильноассоциированного (рис. 4, в) в слабоассоциированного (рис. 4, г) состояние. В диапазоне гидратированности композитного материала, в котором вся внутриклеточная вода в отсутствие кремнезема была сильносвязанной и слабоассоциированной, часть воды локализуется на границе клетка—кремнезем, то есть частицы кремнезема вызывают некоторую дегидратацию клеток, которая происходит вследствие массопереноса части внутриклеточной воды на границу клетка/кремнезем. Эта вода может быть как в сильноассоциированном, так и в слабоассоциированном состоянии. Если общая концентрация воды достигает 20 % мас., то часть воды с границы раздела клетка/кремнезем может переноситься внутрь клеток, где она становится слабоассоциированной и сильносвязанной. Следовательно, частицы кремнезема, располагаясь на поверхности клеток, оказывают существенное воздействие на проницаемость клеточных мембран. Поскольку значительная часть межфазной воды в зоне контакта находится в слабоассоциированном состоянии (это та вода, которая на рис. 5, в идентифицируется как слабосвязанная), контактная область может обладать повышенной проницаемостью для питательных веществ и продуктов клеточного метаболизма, что активизирует жизнедеятельность клеток и приводит к усилению газовыделения и росту биомассы, что и наблюдается экспериментально.

РЕЗЮМЕ. Методами ^1H ЯМР спектроскопії, атомної силової мікроскопії, термогравіметрії досліджено взаємодію поверхні часточок кремнезему з клітинною поверхнею. Визначено вплив міжфазної границі дріжджові клітини — часточки ВДК на формування шарів зв'язаної води в умовах низької гідратованості системи і визначення відповідних структурних характеристик на основі рівняння Гіббса–Томсона.

SUMMARY. Interaction of silica particles with a cellular surface was investigated by ^1H NMR spectroscopy, atomic force microscopy and thermogravimetry methods.

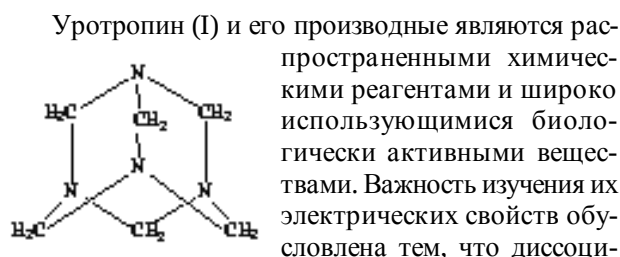
The influence of the interphases of yeast cells-silica nanoparticles on the characteristics of bound water layers was studied for lowly hydrated systems. The corresponding structural characteristics were determined using Gibbs–Thomson equation.

1. Курдиш И.К., Чуйко А.А. // Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
2. Depasse J., Warlus J. // J. Colloid and Interface Sci. -1976. -56, № 3. -P. 618—621.
3. Gerashchenko B.I., Gerashchenko I.I., Bogomaz V.I. // Cytometry. -1994. -23. -P. 174.
4. Галаган Н.П. // Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев; Ставрополь, 1993. -С. 212—233.
5. Цимберг Е.А., Титова Л.В., Курдиш И.К. // Микробиол. журн. -1991. -53, № 4. -С. 55—58.
6. Курдиш И.К., Цимберг Е.А., Быхтунов В.Л. и др. // Там же. -1991. -53, № 2. -С. 41—44.
7. Harley J.D., Margolis J. // Nature. -1961. -189. -P. 1010, 1011.
8. Bell G.I., Dembo M., Bongrad P. // Biophys. J. -1984. -45. -P. 1051—1064.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. -2005. -118. -P. 125—172.
10. Гунько В.М., Туранская С.П., Нечипор О.В. и др. // Химия, физика и технология поверхности. -2006. -С. 397—430.
11. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications / Ed. H.E. Bergna. -Salisbury: Taylor and Francis LLC, 2005. -P. 499—530.
12. Turov V.V., Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -283, № 2. -P. 329—343.
13. Turov V.V., Gun'ko V.M., Zarko V.I. et al. // Colloids and Surfaces. -2006. -48. -P. 167—175.
14. Turov V.V., Leboda R. // Adv. in Colloid and Interface Sci. -1999. -79. -P. 173—211.
15. Turov V.V., Barvinchenko V.N. // Colloids Surf. -1997. -8. -P. 125—132.
16. Gun'ko V.M., Turov V.V. // Langmuir. -1999. -15 -P. 6405—6415.
17. Gallegos D.P., Munn K., Smith D.M., Stermer D.L. // J. Colloid Interface Sci. -1986. -119. -P. 127—140.
18. Большой практикум по микробиологии / Под ред. Г.Л. Селибера. -М.: Высш. шк., 1962.
19. Практикум по микробиологии / Под ред. Н.С. Егорова. -М.: МГУ, 1976.
20. Aksnes D.W., Kimtys L. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. -2004. -25. -P. 146—152.
21. Mikhalovska L.I., Gun'ko V.M., Turov V.V. et al. // Biomaterials. -2006. -27, № 19. -P. 3599—3607.
22. Gun'ko V.M., Turov V.V., Shpilko A.P. et al. // Colloids Surf. B. -2006. -53. -P. 29—36.

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРОТРОПИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПРОТОНОДОНОРАМИ

Уротропин (гексаметилентетрамин) в разных кристаллических модификациях имеет небольшую электронную электропроводность. Энергия термической генерации пар заряженных частиц в невозмущенном веществе обычно близка к 1.2 эВ. Быстрые изменения температуры вещества часто надолго выводят его из состояния структурного равновесия, могут привести к лавинообразным выбросам зарядов. Твердые комплексы уротропина с протонодонорами могут иметь как электронную, так и ионную электропроводности. В 0.1 М водных растворах комплексы с водой, фенолом и уксусной кислотой в основном находятся в молекулярной форме; комплексы с бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в значительной мере диссоциированы на ионы. В хлористом метиле электролитическая диссоциация комплексов при указанной концентрации практически отсутствует.



Образцы уротропина, пришедшие в равновесие с окружающей средой, часто имели нехарактерную для неполярных соединений высокую диэлектрическую проницаемость, достигающую 30. Это явление мы в основном связываем с сорбцией

ей твердым веществом паров воды и образованием (см. [5]) на поверхности кристаллов упорядоченных водородосвязанных структур. При 70 °С сорбированные газы из вещества практически полностью удалялись за 0.5 ч, его κ и ϵ при этом резко уменьшались. Выдерживание таблеток в переменном электрическом поле ($f = 1$ кГц, пиковая напряженность ~ 7 В/см) тоже приводило к частичной десорбции из соединения I газов, сопровождавшейся неравномерным разрушением указанных структур. Подобно [2] это приводило к чередованиям на зависимостях κ и ϵ от времени прямых и экспоненциальных участков.

Электропроводность неотожженного уротропина при фиксированной температуре устанавливалась очень медленно, наблюдалась слабая электродная поляризация, что типично для ионной электропроводности [1]. Напротив, к отожженным образцам I по тем же признакам соответствовала электронно-дырочной (электронной) электропроводности. Ниже этот вывод подтверждается спектральными данными. После быстрого нагревания образцов от температуры ~ 19 °С до температур 26—35 °С в них развивались лавинообразные выбросы зарядов, сопровождавшиеся увеличением величины κ на 1.5—4 порядка. Нет сомнений в том, что это может оказать существенное влияние на протекание некоторых твердофазных химических реакций. Через 5—20 мин становилась ощутимой рекомбинация носителей зарядов, электропроводность начинала уменьшаться. На рис. 1 приведены два примера. Кривую 1 можно связать с последовательным прохождением трех реакций, кривую 2 — с последовательным прохождением двух реакций рекомбинации. При этом первые из них описываются уравнениями реакций нулевого порядка. Ранее [2] четко выраженную ступен-

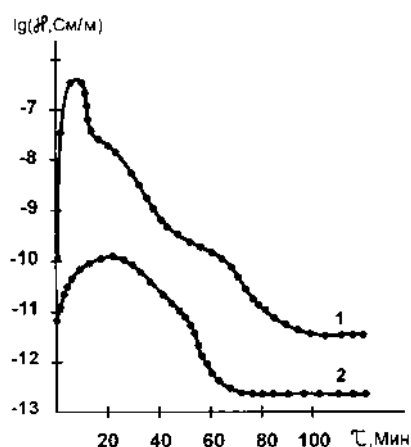


Рис. 1. Изменения электропроводности образцов уротропина после их быстрого нагревания: 1 — от 20 до 35 °С (неотожженный образец); 2 — от 18 до 28 °С (частично отожженный образец).

частоту рекомбинации в идентичных опытах мы наблюдали у комплексов пиридина с иодистым цинком.

Дальнейшее изучение температурной зависимости электропроводности твердого уротропина показало, что зарядовые равновесия в веществе обычно успевают установиться при изменении его температуры со стандартной скоростью (1 °С/2 мин). Быстрое охлаждение вещества от температур, превышающих 50 °С до ~20 °С, на много суток выводят его из состояния структурного равновесия. Такие случаи не единичны. Например, электропроводность нафталина в подобных опытах устанавливалась лишь через сутки [6], электропроводность одного из комплексов пиридина не установилась за два месяца [7]. Многие диаграммы электропроводности, полученные в трех десятках опытов с восьмью образцами соединения I, мы в настоящее время интерпретировать затрудняемся. Эти данные мы рассчитываем опубликовать позже.

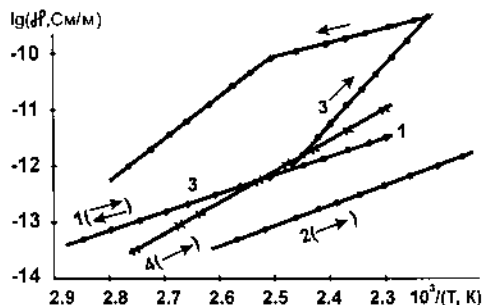


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма удельной электропроводности уротропина. Обозначения — в тексте.

В шести впервые проведенных опытов с образцами вещества, кристаллизованного из обоих растворителей, мы получили результаты, описываемые приведенной на рис. 2 прямой 1. Рассчитанная по преобразованному нами [8] стандартному уравнению

$$W_3, \text{эВ} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha$$

(α — угол наклона зависимости к оси абсцисс) энергия (W_3) термической генерации электронно-дырочных пар получена близкой к 1.2 эВ, экстраполированная на 50 °С удельная электропроводность равнялась $\sim 10^{-14}$ См/м ($\sim 10^{-16}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). В двух опытах получены несколько большие величины W_3 — 1.35 эВ и значения κ^{50} на порядок меньшие (прямая 2). Данные различия характера ионизации уротропина и величин κ , по-видимому, определяли реализующиеся на начальных этапах нагревания бифуркации [9]. Длительная выдержка вещества при повышенных температурах приводила к появлению в межэлектродном пространстве некоторого количества сублимированной “игольчатой” фазы, а на диаграммах логарифма электропроводности — “излома” (зависимость 3). Уротропин в этой фазе характеризовался величиной $W_3 = 4.4$ эВ и величиной κ^{50} порядка 10^{-19} См/м. При последующем охлаждении вещества рекомбинация носителей зарядов в представленном опыте первоначально осуществлялась через промежуточные центры — [1] сравни с прямой 1, где этого не наблюдалось. Рассчитанные по разности $\text{tg} \alpha$ глубины двух задействованных ловушек зарядов равнялись 1.3 и 2.9 эВ.

Опыты с веществом, выведенным из состояния равновесия, как и следовало ожидать, характеризовались посредственной воспроизводимостью результатов. Наряду с зависимостями 1—3 реализовались зависимости или их отрезки, отвечающие величинам $W_3 = 2.3$ эВ (прямая 4), 5.1 эВ. Наблюдались зависимости, в которых при охлаждении прямые шли под большим углом наклона к оси абсцисс, чем при нагревании. Спектроскопическое исследование твердых пленок соединения I показало, что все полученные значения W_3 не случайны. Каждому из них в соответствии с основами теории [1] отвечает длинноволновый край одной из полос поглощения (рис. 3). Наибольшие значения W_3 сопряжены с полосами поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -электронных переходов в молекуле соединения I [10]. Значение $W_3 = 2.3$ эВ, по всей вероятности, связано с ионизацией молекул I, деформированных дефектами кристаллической решетки. Их влияние на генерацию электропроводности

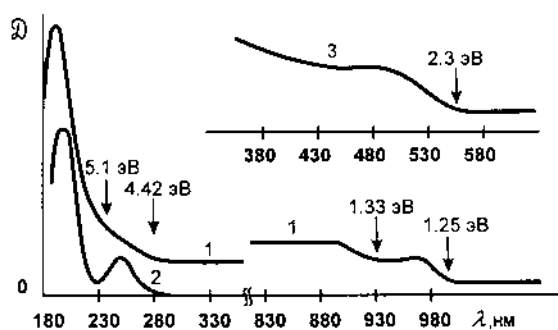


Рис. 3. Фрагменты оптических спектров уротропина: 1 — твердая пленка из 1,4-диоксана; 2 — водный раствор; 3 — твердая пленка из хлороформа. Масштаб по оси ординат условный.

ти одним из первых изучил автор книги [11]. Значения W_3 , 1.35 и 1.2 эВ, как следует из данных, полученных в отделе цвета и строения ИОХ НАНУ, сопряжены с вторыми обертонами колебаний $\nu(\text{CH})$.

В живых организмах лишь малая часть молекул I может находиться в свободном состоянии. Основная их часть должна находиться в различных комплексносвязанных состояниях. Поэтому в дополнение к рассмотренным данным мы исследовали ряд особенностей поведения эквимольных комплексов уротропина с водой, фенолом, уксусной, бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами.

Кристаллы твердого комплекса $\text{I} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ имели форму шестиугольных пластин. Согласно полученным спектральным данным он мало термически диссоциирован, большинство его молекул находится в ионной форме. При переходе от соединения I к этому комплексу наблюдается резкое

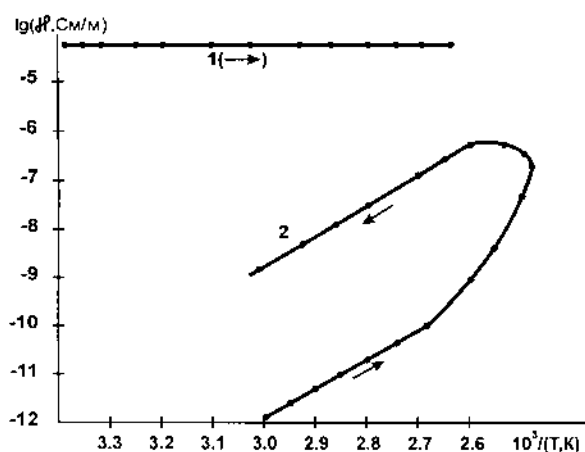


Рис. 4. Температурные зависимости логарифма удельной электропроводности комплексов уротропина с трихлоруксусной (1) и бензойной (2) кислотами.

повышение электропроводности (сравни данные рис. 2 и 4), на постоянном токе ощущалась поляризация электродов, на частоте 1 кГц проявлялся связанный с диффузией ионов электрохимический импеданс Варбурга. Эти признаки указывают на изменение механизма электропроводности, у данного комплекса она уже является преимущественно ионной. Этому способствует его довольно высокая диэлектрическая проницаемость, облегчающая диссоциацию ионных пар. Измеренная на частоте 350 кГц, она равнялась при 20 °С 8.1, статическая диэлектрическая проницаемость должна быть значительно большей. Для сравнения статическая проницаемость прессованного уротропина при той же температуре равнялась 3.4. Из рис. 4 также видно, что электропроводность комплекса является практически безактивационной. В водородносвязанных системах это чаще всего наблюдается при ее туннельном механизме. При температурах, больших 110 °С, наблюдалось постепенное улетучивание кислоты.

Твердый комплекс $\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ при 20 °С был примерно на треть термически диссоциированным и характеризовался выраженными признаками предплавления, кристаллы имели форму пластин. Его электропроводность была существенно больше электропроводности твердой кислоты, как и в предшествующем случае, мало зависела от температуры и тоже была близкой к 10^{-4} См/м. На частоте 1 кГц четко проявлялся импеданс Варбурга. Подобно предшествующему комплексу это указывает на безактивационный и преимущественно ионный механизм электропроводности образовавшейся реакционной смеси.

У выделенного из спиртового раствора твердого комплекса $\text{I} \cdot \text{PhCOOH}$ кристаллы тоже имели форму пластин. После нагревания вещества выше 100 °С в нем появлялось некоторое количество кристаллов, имеющих форму призм. В преобладающей модификации комплекс менее термически диссоциирован, чем комплекс $\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$. Одна из полученных температурных зависимостей $\lg \kappa$ приведена на рис. 4. При 50 °С электропроводность комплекса на 8 порядков меньше электропроводности предшествующих комплексов и по порядку величины соответствует к многим комплексам с электронным механизмом проводимости [1]. Линейным участкам на диаграмме отвечает $W_3 = 2.3$ эВ. Искривление зависимости при высоких температурах обусловлено прогрессирующим возрастанием ϵ вещества, влияющей на величины κ [12]. При указанной наибольшей температуре ϵ превысила 35. “Гистерезис” $\lg \kappa$ свя-

зан с намного меньшей скоростью установления равновесий в кристаллической решетке вещества при охлаждении, чем при нагревании. К гистерезису может также привести [9] наличие у соединения в охваченном температурном интервале нескольких положений равновесия.

Кристаллы комплекса $I \cdot CH_3COOH$ имели форму утолщенных шестигранных пластин. Комплекс был более стабилен, чем комплекс $I \cdot CH_2ClCOOH$, и обладал повышенной способностью сорбировать активные газы. С увеличением температуры их десорбция проходила ступенчато, на диаграммах $\lg k (1/T)$ появлялись перегибы. После отжига при температуре $100^\circ C$ $\lg k$ был близок к -9.3 . Реализовавшимся при охлаждении $tg\alpha$ в разных опытах отвечала рассчитанная по уравнению

$$W_i, \text{ эВ} = 1.98 \cdot 10^{-4} tg\alpha$$

энергия генерации ионов проводимости (W_i) 0.45 — 0.8 эВ. Это согласуется с величиной среднестатистической энергии ионизации водородных связей $N \dots NO$ в неполярных растворителях: ~ 50 кДж/моль (0.52 эВ) [13].

Твердый комплекс $I \cdot C_6H_5OH$ согласно полученным спектральным данным, как и предшествующий комплекс, при $20^\circ C$ достаточно стабилен. Величина $\lg k$ при этой температуре обычно была близкой к -10 , диэлектрическая проницаемость после термической десорбции газов при $70^\circ C$ — к 45 . Такая ее величина не соответствует вероятной величине ϵ вещества при хаотической либо наиболее частой антипараллельной ориентации диполей комплексов в кристаллах [14]. Можно говорить о существовании в них образований с параллельной либо близкой к ней ориентацией диполей. Этот вывод не является неожиданным. Сегнетоэлектрические образования более распространены в природе, чем это считалось ранее. Недавно была получена сегнетоэлектрическая модификация твердой воды [15]. С изменением температуры k и ϵ комплекса изменялись сложным образом, определить величину W_i не представилось возможным.

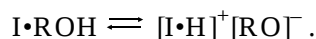
Наряду с твердым состоянием было исследовано поведение комплексов в водных растворах и в растворах хлористого метилена. Полученные значения k приведены в таблице. Из нее следует, что при избранной концентрации комплексы $I \cdot nH_2O$, гидратированные комплексы $I \cdot C_6H_5OH$ и $I \cdot CH_3COOH$ практически не диссоциируют на ионы. Гидратированные комплексы с бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в значительной мере диссоциированы на ионы. С исполь-

Удельная электропроводность (k) 0.1 М растворов уротропина и его комплексов в воде (В) и хлористом метиле (М) при $20^\circ C^*$

Вещество	k , См/м (В)	$10^6 k$, См/м (М)
I	0.00044	7.3
$I \cdot C_6H_5OH$	0.00061	14.8
$I \cdot CH_3COOH$	0.0078	70
$I \cdot C_6H_5COOH$	0.30	86
$I \cdot CH_2ClCOOH$	0.45	—
$I \cdot CCl_3COOH$	0.51	392**

* k воды 0.00011 , хлористого метилена — $1.1 \cdot 10^{-6}$ См/м; ** концентрация 0.02 М.

зованием табличных значений подвижностей ионов было получено, что величина k при полной электролитической диссоциации в данных случаях была бы близкой к 0.9 См/м. В хлористом метиле содержание свободных ионов во всех случаях очень мало. Для комплекса с бензойной кислотой оно составляет, к примеру, $\sim 0.004\%$. Малой электролитической диссоциации комплексов в этом растворителе способствует его низкая диэлектрическая проницаемость (9.14 при $20^\circ C$; для сравнения, ϵ воды при этой температуре равна 80.3). Снижению величин k в хлористом метиле обусловлено также тем, что его низкая ϵ способствует сдвигу таутомерных равновесий влево:



РЕЗЮМЕ. Уротропін (гексаметилентетрамін) у різних кристалічних модифікаціях має невелику електронну електропровідність. Енергія термічної генерації пар заряджених часток у незбуреній сполуці звичайно наближається до 1.2 еВ. Швидка зміна температури речовини часто надовго виводить її із стану структурної рівноваги, може привести до лавиноподібних викидів зарядів. Тверді комплекси уротропіну з протонодонорами можуть мати як електронну, так і йонну електропровідність. При концентрації 0.1 М у водних розчинах комплекси із водою, фенолом і оцтовою кислотою в основному знаходяться в молекулярній формі; комплекси з бензойною, монохлороцтовою та трихлороцтовою кислотами значною мірою дисоційовані на йони. У хлористому метилені електролітична дисоціація комплексів при вказаній концентрації практично відсутня.

SUMMARY. Urotropin (hexamethylentetramin) in different crystal modification has small electronic electroconductivity. Energy of thermal generation of the charged particles in nonexite (indignant) substance is usually close

to 1.2 eV. The rapid changing of temperature of substance often remove its from structure balance on a long time, can lead to avalanche emissions of charge. The hard (solid) complexes of urotropin with protondonors can have both electronic and ionic electro-conductivities. At concentration 0.1 M in water solutions complexes with water, phenol and an acetic acid basically are in the molecular form, complexes with benzoic, monochloroacetic and trichloroacetic acids are appreciably dissociated on ions. In chloride methylene electrolytic dissociation complexes practically is absent.

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
2. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
3. Справочник химика. -Л.: Химия, 1964. -Т. 2.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем.

-Киев: Наук. думка, 1977.

6. Браун Г.П., Афтергут С. // Органические полупроводники. -М.: Мир, 1965. -С. 98—110.
7. Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. // Журн. неорган. химии. -1997. -42, № 2. -С. 283—286.
8. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 2. -С. 205—210.
9. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
10. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.
11. Волькенштейн Ф.Ф. Электропроводность полупроводников. -М.;Л.: ОГИЗ, ГИТТЛ, 1947.
12. Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П., Боровиков Ю.Я. // Журн. физ. химии. -1995. -69, № 12. -С. 2207—2211.
13. Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. -М.: Мир, 1984. -С. 11—49.
14. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -К.: Наук. думка, 1987.
15. Iedema M.J., Dresser M.J., Doering D.L. et al. // J. Phys. Chem. (B). -1998. -102, № 46. -P. 9203—9214.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 12.03.2007

УДК 544.654.2

Я.Ю. Тевтуль, О.В. Нечипоренко, Н.Я. Мах, О.М. Михалецька

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МЕМБРАННА РЕГЕНЕРАЦІЯ ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНІВ
ТРАВЛЕННЯ МІДІ ***

Досліджено деякі закономірності електрохімічного відновлення йонів купруму з відпрацьованого хлоридно-кислого розчину травлення міді. Використано методи вольтамперометрії, гальваностатичного осадження міді і кулонометрії. Розглянуто можливість електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів і створення екологічно безпечного процесу травлення міді.

Сучасний розвиток науки та техніки спрямований на переорієнтацію промислових процесів, які сприятимуть зменшенню навантаження на навколишнє природне середовище та підвищенню ефективності промислового виробництва. Впровадження екологічно безпечних технологій забезпечить створення нешкідливих для довкілля підприємств і більш ефективне використання сировини.

Це стосується, зокрема, процесів травлення міді і її сплавів, після яких залишаються розчини, що містять досить велику кількість сполук купруму. На виробництві використовують розчини травлення міді різноманітного складу [1]. Їх основу складають окисники (йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ або H_2O_2), комплексоутворювачі (йони Cl^- , Br^- або аміни) та розчинники (вода, водно-органічне середовище). Існуючі методи обробки відпрацьованих розчинів травлення міді та її сплавів переважно марнотратні, адже при цьому витрачається велика кількість реагентів і практично втрачаються сполуки купруму, які входять до складу гальванічних шламів.

Описано низку методів вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих технологічних розчинів. Найчастіше застосовують реагенти, які дозволяють знешкоджувати йони важких металів, переводячи їх у нерозчинні сполуки [2, 3]. Використання цих методів вимагає великих витрат реагентів, зумовлює втрату цінних компонентів та створює ряд проблем, пов'язаних із переробкою чи захороненням шламів. З огляду на це актуальними є питання створення екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологічних процесів. Це стосується і хіміко-технологічної обробки поверхні ко-

льорових металів та їх сплавів. Цього можна досягти шляхом регенерації відпрацьованих розчинів, утилізації їх цінних компонентів, створення замкнутих циклів з використанням робочих розчинів. Особливої уваги заслуговують відпрацьовані хлоридні розчини, які використовують для травлення поверхні металів і сплавів, хімічного і електрохімічного осадження металів та їх полірування. Для реалізації таких ідей необхідна інформація про процеси регенерації відпрацьованих технологічних розчинів.

Мета роботи — дослідження закономірностей електрохімічного відновлення йонів купруму з купрум-хлоридно-кислих розчинів травлення міді і регенерації відпрацьованих розчинів травлення міді.

Для дослідження процесу електрохімічного відновлення йонів купруму з хлоридно-кислих розчинів травлення міді застосовано методи вольтамперометрії (ВА), кулонометрії і гальваностатичний.

У роботі використано свіжоприготовлені розчини [1], склади яких відображені у табл. 1. Після

Т а б л и ц я 1

Склади свіжоприготовлених купрум-хлоридно-кислих робочих розчинів (г/л)

Елект-роліт	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	HCl	KCl
1	160	59.88	9.0	250
2	180	67.37	10.5	275
3	200	74.55	12.0	300

* Робота виконана за фінансової підтримки ДФФД МОН України, проект Ф19.4/002 (2006 р.).

травлення міді у цих розчинах, отримали відпрацьовані розчини із вмістом йонів купруму, г/л: 4 — 69.88; 5 — 83.25 і 6 — 90.56.

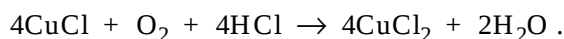
У свіжоприготовленому розчині травлення купрум знаходиться у стані комплексної сполуки Cu (II). Склади хлоридних комплексів Cu (II) вивчалися багатьма дослідниками [4—7], проте деякі сторони питання утворення комплексів у системі Cu^{2+} —Cl— H_2O висвітлені недостатньо. Немає єдиної думки щодо складу, стійкості та будови комплексних сполук у хлоридно-кислих розчинах.

Відомо, що у розчинах полярних розчинників координаційне число купруму (II) рівне шести. Описано [4] склади комплексів, які утворюються в системі CuCl_2 —HCl— H_2O . Показано, що в залежності від співвідношення HCl— H_2O утворюються сполуки складу $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ і $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

В інтервалі концентрацій HCl від 4 до 17 % (ваг.) у системі присутні комплексні сполуки $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, відносний вміст яких залишається незмінним. У діапазоні концентрацій HCl від 17 до 19 % (ваг.) відбуваються зміни вмісту сполук Cu (II): концентрації $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ різко зменшуються (сполуки $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зникають при 17 % (ваг.) HCl), а концентрації $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ і $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ значно зростають. Процес ступеневого комплексоутворення в системі CuCl_2 —HCl— H_2O виявили в інтервалі концентрацій 19—36 % (ваг.) HCl [4].

З огляду на літературні дані можна зробити висновок, що у свіжоприготовлених розчинах травлення міститься суміш аква-хлоридних комплексів купруму (II): $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

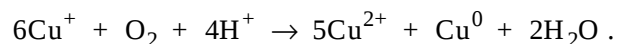
Розчинення міді в купрум-хлоридно-кислом розчині травлення описують реакцією диспропорціонування з утворенням купрум (I) хлориду [1, 5], який є нерозчинним, проте у присутності йонів хлору, у складі HCl, NH_4Cl , NaCl чи KCl утворюються добре розчинні комплекси. Частково купрум (I) хлорид окиснюється киснем повітря в кислому середовищі [1]:



Деякі автори процес розчинення міді в купрум-хлоридних розчинах описують рівнянням реакції $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 + 4\text{KCl} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CuCl}_3$. Йони CuCl_3^{2-} поступово окиснюються до комплексних сполук йонів Cu (II) [8].

Описано [8] кінетику та механізм утворення комплексних йонів купруму (I) в системі Cu^0 — CuCl_2

—KCl— H_2O . Показано, що при контакті міді з йонами Cu^{2+} у 2 М розчині калій хлориду утворюються комплексні аніони $[\text{CuCl}_2]^-$ і $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Купрум (I) таких аніонів, за участі кисню, перетворюється у Cu^{2+} та Cu^0 [3]:



Отже, відпрацьований купрум-хлоридно-кислий розчин травлення міді може містити комплексні сполуки як купруму (I), так і купруму (II).

Для прогнозу параметрів процесу вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів травлення міді в гальваностатичному режимі проведено вольт-амперні (ВА) вимірювання.

Для ВА-досліджень використовували трьохелектродну комірку з термостатованим катодним простором. Для зняття вольт-амперних кривих (ВАК) застосували програматор ПР-8, потенціостат ПИ-50-1.1, самописець ЛКД4-003; використано мікродисковий платиновий електрод площею $1.88 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, електрод порівняння — хлорсрібний насичений. Потенціодинамічні криві записували при швидкостях розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$.

ВА-вимірювання проводили в діапазоні потенціалів (+600)—(–800) мВ. У цьому інтервалі потенціалів спостерігали дві хвилі (рис. 1), які звичайно пояснюють [8—11] двостадійністю електровідновлення йонів купруму (II) з хлоридних розчинів. Перша хвиля відновлення Cu^{2+} до Cu^{1+} важко відтворювана (рис. 1, криві 2,3). В роботі здійснили опис другої хвилі відновлення Cu^{1+} до Cu^0 .

Значення деяких параметрів ВАК другої стадії процесу відновлення йонів купруму подано у табл. 2. Аналіз отриманих ВАК процесів відновлення йонів купруму з розчинів 1—6 при одній

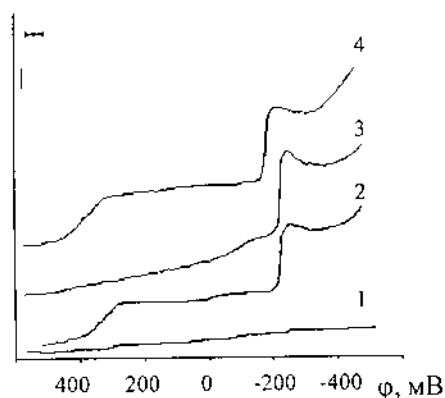


Рис. 1. Вольт-амперні криві фонового розчину (1), відновлення йонів купруму із свіжоприготованого 1 (2, 3) та відпрацьованого 4 (4) розчинів травлення міді; масштабна одиниця струму [I] — 0.05 мА/см.

Т а б л и ц я 2

Значення параметрів ВАК досліджуваних розчинів *

v	$-\varphi_{\text{поч}}$	$-\varphi_{\text{пik}}$	$i_{\text{пik}}$	$-\varphi_{\text{поч}}$	$-\varphi_{\text{пik}}$	$i_{\text{пik}}$	$-\varphi_{\text{поч}}$	$-\varphi_{\text{пik}}$	$i_{\text{пik}}$
	Розчин 1			Розчин 2			Розчин 3		
$1 \cdot 10^{-2}$	0.180	0.200	0.079	0.170	0.200	0.087	0.170	0.230	0.104
$2 \cdot 10^{-2}$	0.170	0.200	0.122	0.180	0.210	0.126	0.180	0.230	0.131
$5 \cdot 10^{-2}$	0.170	0.210	0.175	0.170	0.210	0.181	0.194	0.222	0.199
$2 \cdot 10^{-1}$	0.170	0.250	0.273	0.160	0.250	0.292	0.175	0.265	0.303
	Розчин 4			Розчин 5			Розчин 6		
$1 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.180	0.109	0.170	0.210	0.122	0.170	0.200	0.133
$2 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.190	0.132	0.170	0.220	0.165	0.170	0.200	0.175
$5 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.200	0.190	0.180	0.220	0.223	0.175	0.215	0.250
$2 \cdot 10^{-1}$	0.160	0.230	0.330	0.170	0.240	0.356	0.160	0.267	0.375

* v — Швидкість розгортки потенціалу, В/с; $\varphi_{\text{поч}}$ та $\varphi_{\text{пik}}$ — потенціали початку та піку ВАК, В; $i_{\text{пik}}$ — густина струму піку ВАК, А/см².

швидкості розгортки потенціалу дозволяє говорити, що склад використаних розчинів суттєво не впливає на потенціали початку та піку ВАК. Потенціал піку ВАК відновлення йонів купруму з відпрацьованого розчину 4 дещо зміщений у бік менш негативних значень потенціалів, порівняно з потенціалом піку ВАК, отриманих з використанням розчину 1. Підвищення концентрації розчинів відобразилося на збільшенні величин густини струму піків ВАК.

Результати обробки ВАК використано для розрахунку коефіцієнтів рівнянь залежності густини струму піку ВАК ($i_{\text{пik}}$, А/см²) від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу ($v^{1/2}$). Такі залежності лінійні і це дозволяє припустити, що електродний процес контролюється або швидкістю дифузії йонів до електроду або швидкістю переносення заряду [12]. Залежності $i_{\text{пik}} \sim v^{1/2}$ в області швидкостей розгортки потенціалів $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ В/с описуються рівняннями:

$$i_{\text{пik}} = 0.577 \cdot v^{1/2} + 0.054; \quad (1)$$

$$i_{\text{пik}} = 0.541 \cdot v^{1/2} + 0.046; \quad (2)$$

$$i_{\text{пik}} = 0.709 \cdot v^{1/2} + 0.078; \quad (3)$$

$$i_{\text{пik}} = 0.633 \cdot v^{1/2} + 0.078. \quad (4)$$

Згідно з теоретичними уявленнями для $v^{1/2} = 0$ значення $i_{\text{пik}}$ повинно дорівнювати нулеві. Рівняння залежності $i_{\text{пik}} \sim v^{1/2}$, на основі експериментальних залежностей, для інтервалу швидкостей розгортки $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ В/с мають такий вигляд:

$$i_{\text{пik}} = 0.840 \cdot v^{1/2}; \quad (5)$$

$$i_{\text{пik}} = 1.127 \cdot v^{1/2}; \quad (6)$$

$$i_{\text{пik}} = 0.848 \cdot v^{1/2}; \quad (7)$$

$$i_{\text{пik}} = 1.746 \cdot v^{1/2}. \quad (8)$$

Відмінність значень кутових коефіцієнтів залежностей $i_{\text{пik}} \sim v^{1/2}$ для свіжоприготованих 2 (рівняння (5)) і 3 (рівняння (6)) та відпрацьованих 4 (рівняння (7)) і 5 (рівняння (8)) розчинів може бути зумовлена різною концентрацією йонів купруму в розчинах.

Здійснено ВА-дослідження свіжоприготованих та відпрацьованих розчинів при різних температурах. Залежність густини струму піку ($i_{\text{пik}}$) від температури (T) свіжоприготовленого розчину 3 описується рівнянням $i_{\text{пik}} = 0.002 \cdot T + 0.089$, а для відпрацьованого розчину 6 — $i_{\text{пik}} = 0.004 \cdot T + 0.052$.

Розраховано енергію активації $E_{\text{акт}}$ процесу відновлення йонів купруму з розчинів травлення. Для свіжоприготованого розчину 3 $E_{\text{акт}} = 9.5$ кДж/моль, для відпрацьованого розчину 6 $E_{\text{акт}} = 13.4$ кДж/моль. Різниця значень $E_{\text{акт}}$ може бути обумовлена наявністю комплексних сполук Cu (I) у відпрацьованому розчині 6, який відрізняється за складом від комплексів Cu (II) у розчині 3.

Хоча ВА-дослідження проводили в потенціодинамічному режимі, для визначення рівняння, яким описуються ВАК і характеристики процесів, що супроводжують осадження міді, розраховано та порівняно коефіцієнти B і D рівнянь $\varphi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пik}} - I)$, $\varphi = D + C \cdot \ln(I_{\text{пik}} - I)$ з потенціалами середини ($\varphi_{1/2}$) ВАК (табл. 3). Таке порівняння дозволяє говорити, що лінійні ділянки ВАК опи-

Т а б л и ц я 3

Значення коефіцієнтів А, В, С, D рівнянь, потенціалів середини вольтамперограм ($\phi_{1/2}$), отриманих для процесу електроосадження міді з електролітів травлення різного складу

Розчин	$\phi = D + C \cdot \ln(I_{\text{пик}} - I)$			$\phi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пик}} - I)$		
	C	D	$\phi_{1/2}$, В	A	B	$\phi_{1/2}$, В
1	0,0276	-0.168	-0.210	-0.0127	-0.217	-0.210
2	0.0633	-0.212	-0.240	-0.0329	-0.241	-0.240
3	0.0283	-0.180	-0.225	-0.0168	-0.221	-0.225
4	0.0223	-0.169	-0.190	-0.0144	-0.197	-0.190
5	0.0414	-0.186	-0.230	-0.0255	-0.235	-0.230
6	0.0368	-0.167	-0.213	-0.0199	-0.213	-0.213

суються рівнянням $\phi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пик}} - I)$, яке відповідає незворотному електродному процесу, коли швидкість електрохімічної реакції не дуже велика і практично співмірна зі швидкістю дифузії [12]. Згідно з [12] можна говорити, що швидкість дисоціації комплексних йонів велика і не буде впливати на загальну швидкість процесу електрохімічного відновлення йонів купруму.

Для електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення використано двокамерний електролізер; аноліт (10 %-й розчин натрій сульфату) і католіт (відпрацьований розчин травлення міді) розділені катіонобмінною мембраною МК-40; анод нерозчинний — ОРТА, катод мідний [13].

Регенерацію відпрацьованих розчинів травлення міді 4, 5 та 6 проведено при густинах струму 1—25 А/дм².

При невеликих густинах струму (1—5 А/дм²) після процесу електролізу відбувалося зменшення маси катоду електролізера. Це, на нашу думку, зумовлено тим, що швидкість хімічного розчинення міді у розчині травлення перевищує швидкість електрохімічного осадження міді. Подальше збільшення густини струму приводить до зростання маси осадженої міді. Світлі, щільні, добре зчеплені з основою осадки отримували при густинах струму 6—8 А/дм². Вкраплення темних кристалів утворювалися в діапазоні густин струму 8—9 А/дм². При густинах струму 10—12 А/дм² спостерігалось утворення дендритів. Порошкові осадки, погано зчеплені з основою, які змиваються водою при промиванні електроду, отримували в межах 12—25 А/дм².

Розраховано кількісні параметри процесу вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів. Залежність виходу за струмом (ВС) міді для

процесу осадження металу з відпрацьованого розчину травлення 6 від густини струму (i) зображено на рис. 2.

Збільшення густини струму до 12 А/дм² приводить до зростання виходу за струмом міді, при подальшому збільшенні густини струму вихід за струмом зменшується. Це пов'язано з початком утворення порошкових осадів металу, які погано зчеплені з основою та осипаються під час електролізу. Залежність швидкості осадження міді (K , г/хв·см²) від густини струму показано на рис. 3.

Для процесу осадження міді з відпрацьованого розчину травлення 6 збільшення виходу за струмом від 19 до 68 % корелює зі зменшенням питомої витрати електроенергії. Кореляція між виходом за струмом металу і питомою витратою електроенергії відома [14].

В результаті регенерації відпрацьованих розчинів травлення при $i = 12$ —25 А/дм² отримали порошкові осадки міді. Для визначення розміру частинок порошку міді використано седиментаційний аналіз. Його проводили із застосуванням водного розчину гліцерину (43.5 % мас.). Розміри частинок міді змінюються у межах від 50 до 200 мкм. Такий широкий діапазон розмірів частинок міді

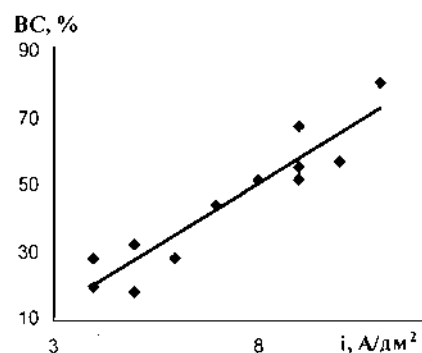


Рис. 2. Залежність виходу за струмом (ВС) міді від густини струму (i); відпрацьований розчин травлення 6.

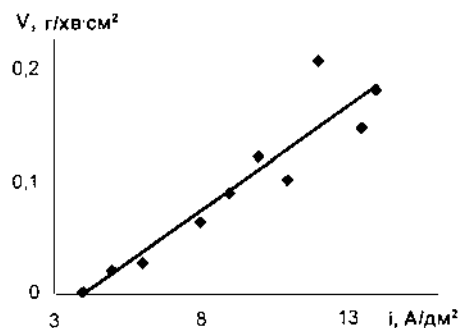


Рис. 3. Залежність швидкості осадження (K) міді з відпрацьованого розчину травлення 6 від густини струму (i).

пов'язаний із різними густинами струму, при яких регенерували розчини.

Після вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів 5 та 6 отримано регеновані розчини 8, з концентрацією йонів купруму 37.07 г/л, та 9 — 53.82 г/л, які використано для травлення міді. Швидкість травлення міді (S , г/хв·см²) залежить від концентрації (C , г/л) йонів купруму (рис. 4). Із зростанням концентрації йонів купруму в розчині до 61 г/л спостерігається збільшення швидкості розчинення металу. Це може бути зумовлено тим, що збільшення концентрації йонів купруму (II) приводить до збільшення швидкості реакції диспропорціонування [5] та зміщення рівноваги в сторону утворення йонів купруму (I). При подальшому травленні та збільшенні вмісту йонів купруму (I) у розчині спостерігається поступове зменшення швидкості травлення металу, яке, очевидно, зумовлене зменшенням концентрації йонів купруму (II) у розчині.

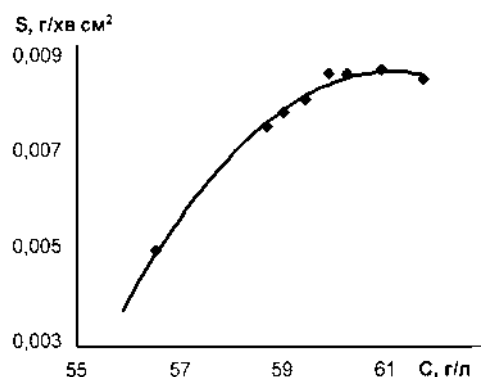


Рис. 4. Залежність швидкості травлення (S) міді в хлоридних розчинах від вмісту (C) йонів купруму (II).

Середня швидкість травлення міді у розчині 2 дорівнює 0.0049 г/хв·см², а у регенованому розчині 8 — 0.0048 г/хв·см². Порівняння швидкостей травлення міді у свіжоприготованому (2) і регенованому (8) розчинах травлення дозволяє говорити, що ці величини одного порядку і відпрацьований розчин травлення міді, після електрохімічного вилучення йонів купруму, в подальшому придатний до використання.

Впровадження регенерації відпрацьованого розчину травлення міді сприятиме створенню ре-

сурсозберігаючого та екологічно безпечного процесу травлення міді.

РЕЗЮМЕ. Исследованы некоторые закономерности электрохимического восстановления ионов купрума из хлоридно-кислых растворов травления меди. Использованы методы вольтамперометрии, гальваностатического осаждения меди и кулонометрии. Рассмотрена возможность электрохимической регенерации отработанных растворов и создания экологически безопасного процесса травления меди.

SUMMARY. Several regularities of electrochemical reduction of copper ions out of chloride-sour copper etching solution have been studied. Voltammetry methods as well as electroplating copper and coulometry were used. The possibility of electrochemical regeneration of used solutions and formation of ecologically safe copper etching process was studied.

1. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. -Л.: Машиностроение, 1984.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочеников Н.С. Техника охраны окружающей среды. -М.: Химия, 1989.
3. Голицын А.Н. Основы промышленной экологии. -М.: ИРПО; Издательский центр "Академия", 2002.
4. Ларин Г.М., Минин В.В., Левин Б.В., Буслаев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1989. -№ 6. -С. 1223—1228.
5. Козин В.Ф., Омельчук А.А., Буряк Н.И. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 1. -С. 12—16.
6. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Антипова-Каратаева И.И., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. -1990. -35, вып. 11. -С. 2955—2960.
7. Сухова Т.Г., Темкин О.Н., Флид Р.М., Каля Т.К. // Там же. -1968. -13, вып. 8. -С. 2073—2079.
8. Бялзор С.Г. // Электрохимия. -1968. -6, вып. 5. -С. 581—583.
9. Балагуров Т.А., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. // Журн. прикл. химии. -1973. -№ 2. -С. 324—328.
10. Чернобаев И.П., Касаткина Л.А. // Там же. -1975. -№ 2. -С. 345—349.
11. Шапник М.С., Петрова Т.П. // Электродные процессы в водных растворах. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1979. -С. 44—78.
12. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярграфия на твердых электродах. -Киев: Техніка, 1970.
13. Декларац. пат. на корисну модель № 11856, Україна, 11856 МПК (2006) G01N 25/20 C25D 17/00. -Опубл. 16.01.2006; Бюл. № 1.
14. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. -М.: Металлургиздат, 1963.

С.В. Бик, О.Л. Берсірова, В.С. Кублановський

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ-ПАСИВАЦІЇ СРІБЛА У РОЗЧИНІ ДИЦІАНОАРГЕНТАТНОГО КОМПЛЕКСУ

Досліджено кінетику та механізм анодної поведінки срібла у розчині диціаноаргентату калію в умовах формування оксиду срібла (I). Проведено аналіз стаціонарних та нестаціонарних поляризаційних кривих, отримано основні кінетичні параметри та описано вірогідний механізм та кінетику процесу розчинення та пасивації срібла.

Оскільки останнім часом велика увага приділяється екологічно безпечним електролітам, однією з перспективних замінь ціаністих електролітів є боратно-фосфатно-карбонатний (БФК) електроліт на основі диціаноаргентатного комплексу, що не містить солей ціанідів. Робота такого електроліту є стабільною завдяки високій буферній ємності, йонній силі розчину, що забезпечує стійкість комплексних йонів срібла в об'ємі електроліту і у прикатодному шарі при електролізі.

Але незважаючи на переваги такого електроліту недоліком є пасивація срібних анодів, що є характерним і для інших електролітів на основі ціаноаргентатних комплексів [1, 4].

Метою цієї роботи було встановлення кінетики та механізму процесів анодного розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію, що є основою електроліту. При дослідженні використовували потенціостатичний та гальваностатичний методи; хроновольтамперометрію та циклічну вольтамперометрію.

Вивчення кінетики анодних процесів на сріблі проводили у розчинах диціаноаргентату калію. Вихідні розчини містили $K[Ag(CN)_2]$, моль·л⁻¹: 0.015, 0.125, 0.25, 0.50. Величина рН складала 8.5 ± 0.1 , температура розчину 20 °С.

Стаціонарні та нестаціонарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПІ-50-1 із програматором ПР-8 у термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двокоординатного самописця ПДА-1.

Робочим електродом при знятті стаціонарних кривих була срібна пластинка площею 1 см², на яку попередньо наносили шар електролітично осадженого срібла. Для отримання нестаціонарних поляризаційних кривих в якості робочого електроду застосовували платиновий дріт діаметром 1 мм, запаятий у скло, так само попередньо покритий шаром електролітичного срібла. Нестаціонарні поляризаційні залежності отримували у діапазоні швидкостей розгортки потенціалу від

$1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ В·с⁻¹. Як допоміжний електрод використовувалася платина. Всі вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорид-срібного електроду порівняння.

Механізм анодної поведінки срібла досліджували шляхом аналізу стаціонарних поляризаційних кривих у координатах електрохімічної кінетики ($\eta - f(\lg j_a)$). Графічним методом були визначені кінетичні параметри анодних процесів: тафеліві нахили лінійних ділянок поляризаційних кривих (b_a), величини потенціалів і струмів, що характеризують кінетику реакцій, які протікають на границі поділу метал—розчин.

Як було встановлено нами раніше [1], у розчині диціаноаргентатного комплексу і відповідно у БФК електроліті сріблення спостерігається повна пасивація срібних анодів з утворенням світло-коричневого осаду. Пасивація срібла у розчині може мати фазову оксидну, сольову чи адсорбційну природу. Нами встановлено, що відсутність на сріблі явища перепасивації у розчині комплексної солі зумовлена утворенням тонкого, суцільного пасивуючого оксидного шару одновалентного срібла (Ag_2O) з напівпровідниковими властивостями, пори якого при анодній поляризації звільняються від електроліту внаслідок електроосмотичного ефекту. Через відсутність електроліту в порах плівка для анодного струму стає майже непровідною. У розчині комплексу при подальшій поляризації не спостерігається утворення вищих оксидів чи виділення кисню [1].

Для більш повного уявлення процесів, що протікають на срібному електроді у розчині $KAg(CN)_2$, визначення кінетичних параметрів та встановлення механізмів процесів розчинення-пасивації срібла, що мають місце у диціаноаргентатних розчинах, нами були отримані стаціонарні і нестаціонарні поляризаційні криві, на основі яких визначені основні кінетичні параметри.

На рис. 1, а наведено стаціонарні поляризаційні криві срібла, отримані у розчинах $KAg(CN)_2$, в залежності від концентрації комплексу. На кри-

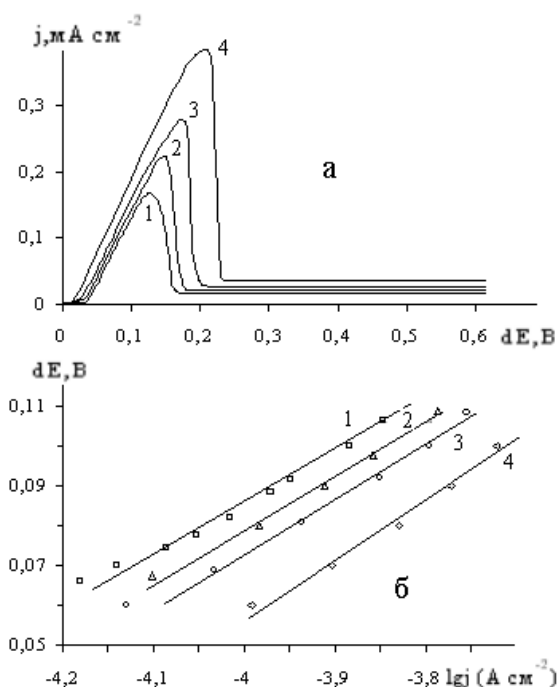


Рис. 1. Стаціонарні анодні криві на сріблі у розчині диціаноаргентату калію (а) та перебудовані у координатах електрохімічної кінетики (б). Концентрація, моль л^{-1} : 1 — 0.015; 2 — 0.125; 3 — 0.25; 4 — 0.5.

вих чітко видно ділянку активного розчинення срібла з подальшою пасивацією, причому процесу виділення кисню не спостерігається.

Початкові ділянки стаціонарних поляризаційних кривих у тафелевих координатах дали прямі лінії, з нахилів яких були розраховані коефіцієнти переносу та струми обміну (рис. 1, б).

Результати розрахунків наведено в таблиці.

Кінетичні параметри процесу розчинення срібла в розчині диціаноаргентату калію в залежності від концентрації комплексу

C , моль $\cdot \text{л}^{-1}$	a_a	b_a	β	i_0 , $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.015	0.54	0.118	0.50	$2.65 \cdot 10^{-5}$
0.125	0.60	0.121	0.49	$1.10 \cdot 10^{-5}$
0.250	0.58	0.123	0.48	$1.90 \cdot 10^{-5}$
0.500	0.58	0.121	0.49	$1.77 \cdot 10^{-5}$

Аналізуючи отримані значення струмів обміну, тафелевих нахилів, можна зробити висновки, що згідно з роботою [3] процес лімітується переносом першого електрона.

Коефіцієнт дифузії розраховували із рівняння стаціонарної дифузії:

$$i_{\text{гр}} = \frac{nFDC_0}{\delta}, \quad (1)$$

де $i_{\text{гр}}$ — граничний струм; n — кількість електронів, що приймає участь у реакції; F — постійна Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; C_0 — концентрація активного компонента в об'ємі розчину, моль $\cdot \text{л}^{-1}$; $\delta = \sqrt{\pi D t}$ — ефективна товщина дифузійного шару. Розрахований коефіцієнт дифузії склав $D = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Таке значення коефіцієнту дифузії відповідає дифузії йонів срібла через утворену плівку.

Залежність граничних струмів від концентрації комплексу срібла наведено на рис. 2. Як видно з рисунку, граничні струми змінюються прямопропорційно збільшенню концентрації комплексу срібла. Залежність $j_{\text{гр}} - C_k$ не проходить через початок координат і має вигляд прямої. Відрізок, що відсікається на осі струмів, відповідає струму розчинення срібла в умовах відсутності йонів комплексу срібла.

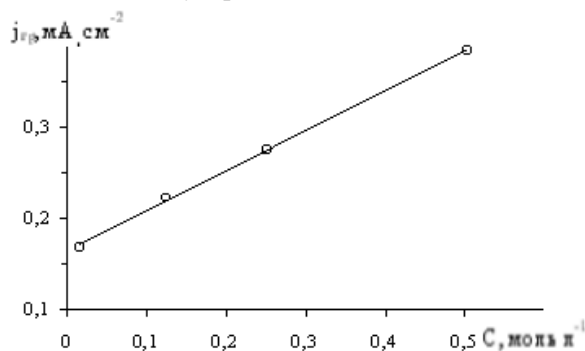


Рис. 2. Залежність густини граничного струму від концентрації комплексної солі.

Хроновольтамперограми, отримані при різних швидкостях задачі потенціалу (від $1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$) для концентрацій 0.25 та 0.5 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, наведені на рис. 3.

На всіх кривих чітко видно один пік струму розчинення. Потенціал піку із зростанням швидкості розгортки зсувається в додатний бік та залежить від швидкості розгортки, що свідчить про незворотність анодного процесу.

Значення струмів піку також збільшується із зростанням швидкості розгортки. Висота максимуму лінійно залежить від корня квадратного від швидкості розгортки потенціалу, що свідчить про дифузійну природу процесів, що його спричиняють. Аналіз залежностей $j_p - \sqrt{v}$ (рис. 4) дозволяє зробити висновок про відсутність попередньої специфічної адсорбції (оскільки залежність прямує до нуля) [3].

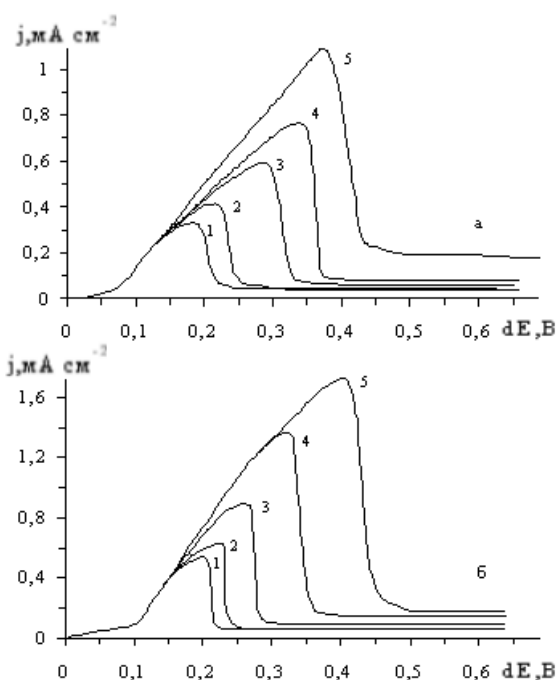


Рис. 3. Хроновольтамперограми, отримані на сріблі у 0.25 (а) та 0.5 М KAg(CN)_2 (б). Швидкість розгортки, $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20.

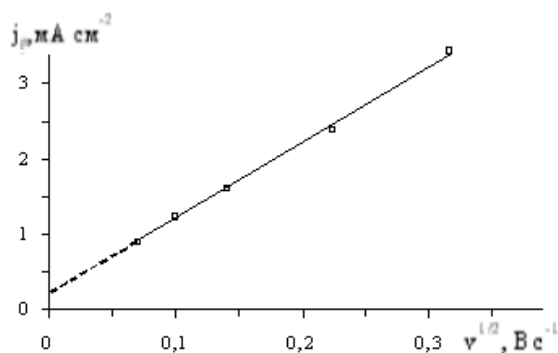


Рис. 4. Залежність густини струму піку від кореня швидкості задачі потенціалу. Концентрація KAg(CN)_2 0.5 моль·л⁻¹.

Із нахилу наведеної залежності розраховане значення коефіцієнту дифузії за рівнянням для незворотних процесів з утворенням нерозчинного продукту [3]:

$$j_p = 3.67 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c_0. \quad (2)$$

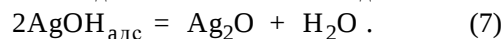
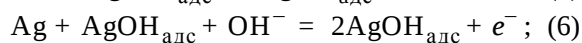
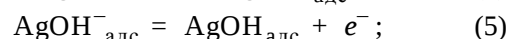
Отримано значення величини коефіцієнту дифузії йонів $[\text{Ag(CN)}_2]^-$, що дифундують з об'єму розчину $D = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Нами було проаналізовано (швидкісний) діагностичний критерій, так званий критерій Семерано:

$$X_v = \left(\frac{\Delta \lg i_p}{\Delta \lg v} \right)_{C,T}. \quad (3)$$

Для цього з логарифмічної залежності $j_p - v$ розраховували тангенс кута нахилу, що і являє собою швидкісний критерій Семерано. Для нашого випадку значення $X_v = 0.5$, що може свідчити про незворотність анодного процесу [3].

На основі проведених досліджень механізм анодного процесу розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію може бути представлений таким чином:



Тобто він містить наступні стадії: передуюча швидка хімічна стадія адсорбції — утворення адсорбційного шару йонів $\text{AgOH}_{\text{адс}}^-$, електрохімічна стадія йонізації з утворенням $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, електрохімічна десорбція та стадія розкладу з утворенням оксиду срібла (І).

Товщина проміжного адсорбційного шару AgOH не перевищує 3—4 моношарів. Формування фазової напівпровідникової плівки оксиду одновалентного срібла у слабколужному розчині диціаноаргентату калію відбувається без подальшого утворення AgO . Це доведено у нашій попередній роботі [1], де показано, що у розчині KAg(CN)_2 на циклічних вольтамперограмах відсутній пік утворення оксиду двовалентного срібла, на противагу спостереженню цього явища у розчині луку KOH [5].

Встановлено, що пасивація срібла в розчині диціаноаргентату зумовлена утворенням осаду одновалентного срібла. Розраховано кінетичні параметри процесу: коефіцієнти переносу, струми обміну, розраховано коефіцієнти дифузії йонів з об'єму електроліту та крізь оксидну плівку. Доведено, що анодний процес лімітується переносом першого електрону.

На основі проведених досліджень запропоновано вірогідний механізм розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика и механизм анодного поведения серебра в растворе дицианоаргентата калия в условиях формирования оксида серебра (I). Проведен анализ стационарных и нестационарных поляризационных кривых, получены основные кинетические параметры и описан предполагаемый механизм и кинетика процесса растворения и пассивации серебра.

SUMMARY. The kinetic and mechanism of silver anodic behavior in solution of potassium dicyanoargentate at conditions of silver (I) oxide formation was investigated. The analysis of stationary and no stationary polarization curves was provided. The main kinetic parameters was obtained. The silver dissolution and passivation process mechanism and kinetic was described.

1. Бьк С.В., Берсирова О.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 72—74.

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

2. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Пер. с англ. -М.: Мир, 1990.
3. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
4. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1979.
5. Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н. // Докл. АН СССР. -1962. -142. -С. 109—112.

Надійшла 01.06.2007

УДК: 543.544:543.253

О.Ю. Наджафова, Т.С. Рожанчук, В.Н. Зайцев, В.В. Шевченко

**ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Мо (VI)
С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕСИТАЛЛОВОГО ЭЛЕКТРОДА**

Исследованы вольт-амперометрические (ВА) характеристики углеситаллового электрода (УЭ), модифицированного композитным покрытием на основе диоксида кремния и органических полиэлектролитов (УЭ SiO₂–ПЭ) — полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДА), а также катионоактивного олигоуретансемикарбазида разветвленного строения (ОУТС). Наилучшими токопроводящими и массообменными свойствами обладает композитное покрытие, полученное в присутствии 0.15 моль/л неионогенного ПАВ Tween 20 при объемном соотношении SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Модифицированный электрод активно сорбирует азокраситель люмогаллион (ЛГ). Показана возможность дальнейшего использования УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ для вольт-амперометрического определения Мо (VI) в диапазоне 2—100 мкмоль/л в отсутствие ртути.

Одной из актуальных проблем аналитической химии является разработка чувствительных элементов электрохимических сенсоров для определения микроколичеств металлов. Большинство электрохимических методик определения следов металлов разработано на основе метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для ртутных электродов, что не удовлетворяет требованию экобезопасности анализа. Использование электродов на основе углеродных материалов, модифицированных неорганическими или органическими веществами, дает возможность избежать использования ртути в анализе. Такие электроды являются перспективными в качестве чувствительных элементов химических сенсоров [1, 2].

Одним из наиболее удобных и перспективных методов модифицирования поверхности электродов является получение тонкой пленки на основе диоксида кремния по золь–гель технологии (SiO₂). Такой подход дает возможность получать материалы с заранее определенными сорбционными свойствами, изменяя условия золь–гель синтеза. Так, например, введение ПАВ различной природы в золь SiO₂ в качестве темплатов позволяет получать материалы с более упорядоченной и развитой структурой пор, большей механической стабильностью [2—4]. Одними из перспективных направлений улучшения сорбционных свойств оксидных покрытий является применение неионогенных ПАВ (НПАВ) неразветвленного строения типа полиоксиэтилированных эфиров алкилфенолов (Triton X), а также разветвленного строения на основе эфиров сорбитана, Tween [3, 5, 6].

Введение на стадии синтеза тонких покрытий из SiO₂ органических полиэлектролитов (ПЭ) анионообменной природы (например, полидиаллилдиметиламмоний хлорида — ПДМДА) дает возможность получать композитные пленочные покрытия с улучшенными токопроводящими, а также ионообменными свойствами [6, 7]. В частности, нами было показано, что пленка на основе SiO₂, содержащая полимерный анионообменник, может быть модифицирована азокрасителем люмогаллионом (ЛГ) и использована для сорбционно-спектрофотометрического определения алюминия [8].

Молибден является биологически активным элементом и входит в состав растительных, животных и бактериальных ферментов [9]. В то же время избыток молибдена может вызывать разнообразные заболевания живых организмов [10]. В литературе описан ряд методик определения молибдена (VI) на ртутном электроде в виде комплексов с азореагентами [11—14]. Показано, что электроактивным компонентом является азогруппа красителя, величина тока восстановления которого пропорциональна концентрации металла в растворе. Одним из перспективных азореагентов является ЛГ, который используется в вольт-амперометрических и спектрофотометрических методиках определения Мо (VI).

Цель данной работы — исследование влияния природы и концентрации НПАВ, модификаторов (ПЭ) кремнийоксидного композитного покрытия, а также условий его нанесения на поверхность углеситаллового электрода (УЭ) на массообменные и вольт-амперометрические характери-

стики модифицированного электрода; применение модифицированного композитным покрытием УЭ для вольт-амперометрического определения молибдена в форме его комплекса с ЛГ без использования ртути.

В работе применялись реактивы квалификации ос.ч. и х.ч. и тридистиллят. Для приготовления золь-гель модифицированного электрода использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) Aldrich, НПАВ Triton X-100 Sigma или Tween 20 Merck, а также 4 %-е водные растворы ПЭ: ПДМДА Aldrich, $M_r = 150.000$ и олигоуретансемикарбазид разветвленного строения с тремя концевыми пиридиновыми хлоридными группами (ОУТС), $M_r = 4060$ [15].

Для вольт-амперометрических измерений применяли аналитический вольтамперметр АВА-2 (НВП Буревестник, Санкт-Петербург, Россия) с линейной разверткой потенциала. Использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из рабочего углесталлового электрода (УЭ), хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

Золь SiO_2 получали кислотным гидролизом ТЭОС по методике [3, 16] в присутствии НПАВ Triton X-100 или Tween 20. Затем золь смешивали с растворами ПЭ (ПДМДА и ОУТС) в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{ПДМДА} : \text{ОУТС} = 1:1:0.125$ и еще перемешивали смесь в течение 40 мин на магнитной мешалке. С помощью микропипетки 1 мкл золя SiO_2 или золя SiO_2 -ПЭ наносили на УЭ, который затем вращали со скоростью 1000 об/с в течение 30 с для получения равномерного тонкого покрытия на поверхности по стандартной процедуре "spin coating". Модифицированные электроды УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ высушивали при комнатной температуре сутки, а перед дальнейшей работой выдерживали в растворе NaCl (0.1 моль/л) в течение 60 мин для вымывания НПАВ и несвязанного ПЭ из пленки SiO_2 [17]. Для модифицирования ЛГ электрод УЭ SiO_2 -ПЭ опускали в $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор красителя при pH 6.0 на 5–30 мин, промывали водой. Получали модифицированный электрод (УЭ SiO_2 -ПЭ-ЛГ). Для регенерации такой электрод опускали на 30 мин в 0.1 моль/л раствор NaCl и промывали водой.

Поскольку исследуемые ПЭ являются анионообменниками, в качестве модельной системы был выбран феррицианид ион, образующий легко обратимую электрохимическую пару $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которая является универсальной индикаторной системой для исследования характеристик модифицированных электродов [2, 18]. При

контакте немодифицированного УЭ с $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствором феррицианида на вольтамперограмме наблюдается полностью обратимая катодная волна при $E_{1/2} = 0.30$ В (рис. 1), в дальнейшем аналитический сигнал (АС). Для УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ аналогичная волна наблюдается при более электроотрицательных потенциалах: $E_{1/2} = 0.18$ В и $E_{1/2} = 0.13$ соответственно. При одинаковой концентрации феррицианида в растворе катодная волна для УЭ SiO_2 заметно ниже, чем для УЭ, тогда как для УЭ SiO_2 -ПЭ она в 2 раза выше по сравнению с УЭ (рис. 1).

Для немодифицированного электрода АС не меняется во времени. Для электродов УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ постоянная максимальная величина АС достигается через 30 и 3 мин их контакта с раствором феррицианида соответственно. Наблюдаемые особенности объясняются локальным концентрированием электроактивных анионов из раствора на поверхности УЭ SiO_2 -ПЭ за счет ионообменного взаимодействия с ПЭ.

Таким образом, композитное покрытие, с одной стороны, ухудшает кинетические характеристики УЭ из-за замедления массообмена, а с другой, может повышать его чувствительность за счет концентрирования ионов.

Для минимизации негативного влияния композитного покрытия на кинетические характеристики электрода состав покрытия оптимизировался по зависимости АС от времени контакта модифицированного электрода с раствором феррицианида. Показано, что АС индикаторной системы зависит от объемного соотношения золя SiO_2 и ПЭ в пленке-модификаторе, ОУТС понижает АС, но

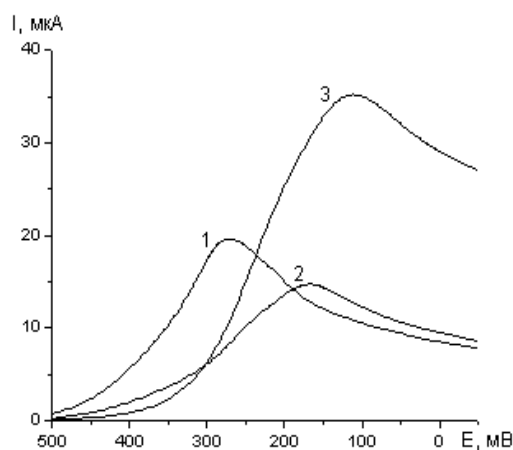


Рис. 1. Вольтамперограммы восстановления $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л на УЭ (1), УЭ SiO_2 (2) и УЭ SiO_2 -ПЭ (3) на фоне 0.05 моль/л NaNO_3 , скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

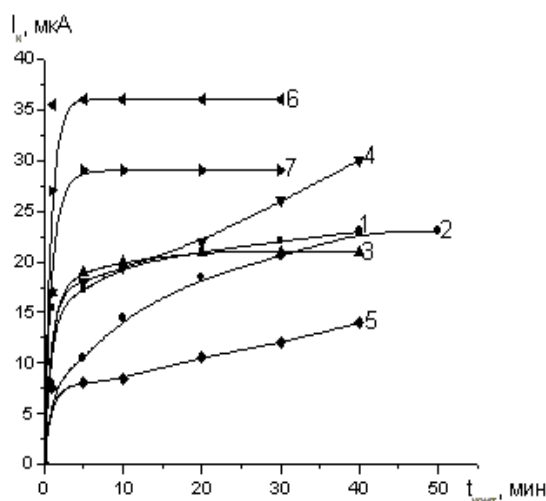


Рис. 2. Зависимость высоты катодного максимума волны Fe (III)/Fe (II) от времени контакта УЭ SiO₂-ПЭ с 2·10⁻³ моль/л K₃[Fe(CN)₆]. Состав покрытия-модификатора, в объемных соотношениях: SiO₂ (1); SiO₂: ПДМДА = 1:0.8 (2), 1:1 (3), 1:1.5 (4); SiO₂: ОУТС = 1:1 (5); SiO₂: ПДМДА: ОУТС = 1:1:0.125 (6), 1:1:0.250 (7). C_{Tween 20} в золе 0.15 моль/л; фон 0.05 моль/л NaNO₃.

улучшает механическую стойкость покрытия (рис. 2). Значительно повышают АС модифицированного электрода добавки ПДМДА в золь SiO₂. В дальнейшей работе использовался электрод, модифицированный композитной пленкой на основе SiO₂ и смеси ПЭ, взятых в объемном соотношении SiO₂: ПДМДА: ОУТС = 1:1:0.125.

Исследовано влияние концентрации НПАВ Triton X-100 и Tween 20 в исходном золе SiO₂ на свойства модифицированных электродов. Установлено, что для обоих видов НПАВ при увеличении их концентрации от 0.08 до 0.10 моль/л для Triton X-100 и от 0.05 до 0.15 моль/л для Tween 20 наблюдается увеличение интенсивности АС. При дальнейшем росте концентрации НПАВ отмечено частичное разрушение покрытия на поверхности электрода. Очевидно, данные зависимости связаны с изменениями структуры мицелл ПАВ в золе, что приводит к образованию различных по морфологии и пористости пленочных покрытий [4, 18].

Для композитных покрытий, полученных в присутствии 0.10 моль/л Triton X-100 или 0.15 моль/л Tween 20, величины АС модифицированных электродов УЭ SiO₂-ПЭ идентичны. Однако при использовании покрытий, полученных в присутствии Tween 20, время достижения постоянного значения АС составляет 3 мин, в то время как для Triton X-100 — 30 мин. Это может быть связано с тем, что Tween 20 имеет более разветвленную структуру молекулы, а, следовательно, влияет в

большей степени на пористость пленки после его удаления, что приводит к увеличению скорости проникновения электроактивного вещества к поверхности электрода. В дальнейшем для золь-гель синтеза использовали ПАВ Tween 20 с концентрацией в золе 0.15 моль/л.

На величину АС также влияет толщина пленки-модификатора на электроде, которую можно изменять, задавая время и скорость вращения электрода при нанесении покрытия по процедуре "spin coating". Скорость вращения больше 1500 об/с приводит к образованию тонких и неустойчивых покрытий. При скорости вращения меньше 1000 об/с получаются покрытия с плохими массообменными характеристиками, которые быстро растрескиваются при высыхании. Максимальное значение АС для УЭ SiO₂-ПЭ было получено при вращении электрода со скоростью 1000 об/с в течение 30 с. При вращении электрода с заданной скоростью 10 и 90 с величина АС в обоих случаях была почти в 2 раз меньше.

В дальнейшей работе использовали электрод УЭ SiO₂-ПЭ, модифицированный композитным покрытием, полученным при оптимальных концентрациях Tween 20 и ПЭ в золе SiO₂ и условиях нанесения пленки на электрод.

После погружения УЭ SiO₂-ПЭ в раствор ЛГ на вольтамперограмме модифицированного электрода в фоновом растворе 0.01 моль/л HCl, не содержащем ЛГ, появляется пик при потенциале -0.2 В (рис. 3, кривая 1), в дальнейшем — АС, который соответствует потенциалу восстановления ЛГ в растворе на УЭ, покрытом слоем ртуты, а

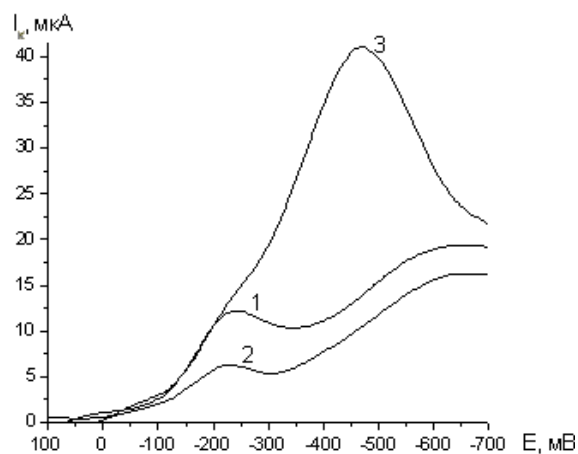


Рис. 3. Вольтамперограммы на УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ до (1) и после (2,3) контакта с раствором Mo (VI). C_{Mo} = 1·10⁻⁶ (2) и 1·10⁻⁵ (3) моль/л, t_{конт} = 10 мин, E_п = -0.2 (1,2), E_п = -0.5 В (3), фон — 0.01 моль/л HCl, скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

также на поверхности ртутного капаящего электрода (РКЭ) [12]. Постоянная величина катодного тока ЛГ достигается через 5 мин контакта УЭ SiO₂–ПЭ с раствором ЛГ. Для немодифицированного УЭ в аналогичных условиях пика не наблюдалось. Полученные данные свидетельствуют о том, что ЛГ сорбируется поверхностью УЭ SiO₂–ПЭ и является электроактивным. На величину тока восстановления ЛГ на УЭ SiO₂–ПЭ не влияют растворы неорганических электролитов (Cl[–], NO₃[–], SO₄^{2–}) и ЭДТА, при их содержании в растворе не более 0.01 моль/л, тогда как растворы с концентрацией электролитов 0.1 моль/л снижают интенсивность катодного пика при $E_{\text{п}} = -0.2$ В. Это указывает на ионообменное закрепление ЛГ на поверхности УЭ SiO₂–ПЭ.

При увеличении pH фонового электролита от 1 до 3 величина тока восстановления ЛГ на поверхности УЭ SiO₂–ПЭ уменьшается, а потенциал полуволны восстановления ЛГ сдвигается в сторону более электроотрицательных величин (рис. 4). Это соответствует данным литературы и свиде-

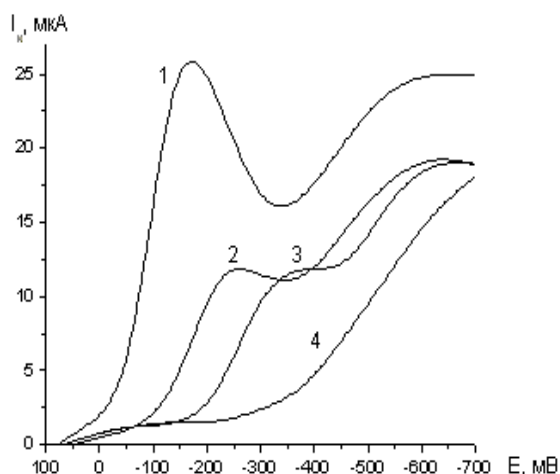


Рис. 4. Вольтамперограммы на УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ при pH 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) на фоне HCl и 0.05 моль/л NaNO₃.

лствует об участии протонов в восстановлении азогруппы красителя [19, 20]. При pH ≥ 4 аналитический сигнал красителя практически исчезает. Зависимость интенсивности АС от pH описывается уравнением прямой: $E_{1/2} = -0.003 - 0.084 \cdot \text{pH}$ ($r = 0.99$).

Катодный ток восстановления ЛГ на УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ линейно зависит от скорости развертки потенциала в диапазоне 10 ч 100 мВ/с: $I_{\text{к}} = 3.45 + 0.17 \cdot v$ ($r = 0.99$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ток контролируется адсорбцией. Это характерно для электродов, модифицированных тонкими пленками [11].

Из полученных данных рассчитано максимальное количество электроактивного вещества, сорбированного на единицу площади поверхности электрода (Γ_{∞}), по формуле [1]:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{i}{9.4 \cdot 10^5 A n^2 v},$$

где i — величина тока, мкА; A — площадь поверхности электрода (0.166 см²); n — количество электронов, принимающих участие в электрохимическом превращении (принято 2, [19, 20]); v — скорость развертки потенциала, мВ/с.

Расчет показал, что максимальное количество электроактивного ЛГ на поверхности УЭ SiO₂–ПЭ составляет $(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$ моль/см².

При контакте УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ с раствором, содержащим молибден (VI) в диапазоне его концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, пик ЛГ при $E_{\text{п}} = -0.2$ В уменьшается. С увеличением концентрации Мо (VI) от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л на вольтамперограмме появляется новый пик при $E_{\text{п}} = -0.5$ В (рис. 3, кривые 2,3). Аналогичные результаты получены нами при использовании УЭ, покрытого слоем ртути и погруженного в раствор комплекса ЛГ–Мо (VI), а также были описаны ранее на РКЭ [11–14] и соответствуют потенциалу восстановления ЛГ, связанного в комплекс с Мо (VI). Величина потенциала восстановления комплекса на РКЭ сдвинута в более электроположительную область и составляет –0.3 В [12]. На вольтамперограмме УЭ SiO₂–ПЭ, погруженного в раствор Мо (VI) концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, изменений не обнаружено. Следовательно, в условиях эксперимента электроактивным является не Мо (VI), а его комплекс с ЛГ.

Оптимальное время контакта УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ с растворами Мо (VI) концентрации $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, при котором достигается постоянный катодный ток, составляет 10 мин.

Максимальная величина тока восстановления для раствора с содержанием Мо (VI) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л наблюдается при pH 2, что согласуется с литературными данными об оптимальном pH комплексообразования Мо (VI) с ЛГ [21]. С увеличением pH раствора от 1 до 3 потенциал полуволны УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ, погруженного в раствор Мо (VI), сдвигается в сторону более электроотрицательных значений и описывается уравнением прямой: $E_{1/2} = -0.121 - 0.112 \cdot \text{pH}$ ($r = 0.96$), что свидетельствует об участии протонов в электрохимическом превращении, как и в случае несвязанного в комплекс красителя.

Катодный ток УЭ SiO₂–ПЭ–ЛГ при $E_{\text{п}} = -0.5$

В, погруженного в раствор Мо (VI) концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линейно зависит от скорости развертки потенциала в диапазоне 10—500 мВ и описывается уравнением $I_k = 5.63 + 0.18 \cdot v$ ($r = 0.9999$). Это характерно для систем, в которых ток контролируется адсорбцией и подтверждает факт, что электрохимический процесс проходит в тонкой пленке на поверхности электрода. С учетом того, что два электрона принимают участие в процессе восстановления комплекса [19, 20], рассчитанная величина максимального количества электроактивного вещества на единицу поверхности электрода составила $\Gamma_{\infty} = 2.9 \cdot 10^{-7}$ моль/см². Полученные данные близки к рассчитанной величине Γ_{∞} электроактивного ЛГ для УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ и подтверждают образование комплекса состава Мо : ЛГ = 1:1 на поверхности, установленного ранее для растворов исследуемого комплекса спектрофотометрически [21].

Процесс восстановления ЛГ не является обратимым, что подтверждает критерий Томеша [1]. Поэтому нами была исследована возможность регенерации электрода УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ после контакта с раствором Мо (VI) растворами электролитов. Было установлено, что после 20 мин контакта УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ с раствором NaCl концентрации 0.1 моль/л пик ЛГ на вольтамперограмме фона исчезает, после чего электрод можно повторно модифицировать ЛГ и использовать в дальнейшей работе.

Величина тока УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ при $E_{\text{н}} = -0.5$ В зависит от концентрации Мо (VI) в растворе. Полученная зависимость линейна в диапазоне концентраций Мо (VI) $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $I_k = (0.02 \pm 0.33) + (0.86 \pm 0.01) \cdot C_{\text{Мо}} \cdot 10^6$ ($r = 0.99$), предел обнаружения по 3S-критерию $1.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Изучено влияние мешающих веществ на определение в растворе $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л Мо (VI) с использованием УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ. Сорокакратные избытки Fe (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), а также хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы и ЭДТА в количестве 0.01 моль/л не мешают определению Мо (VI) при pH 2 (таблица). Ионы Cu (II) при равных с молибденом количествах мешают определению. Результаты определения Мо (VI) в модельных растворах приведены в таблице. Данные характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью. Хотя чувствительность определения Мо (VI) с помощью УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ не превышает чувствительности методик ИВА [12—14], преимущество предложенной методики является то, что она не требует введения реагентов в раствор, нагрева

Результаты определения добавок Мо (VI) в дистиллированной воде (1) и модельных растворах (2,3) с использованием УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ ($P=0.95$, $n=3$)

Раствор	Мо (VI), 10^{-6} моль/л		S_r
	Введено	Найдено	
1	5.0	5.0 ± 0.3	0.02
2*	2.0	2.0 ± 0.2	0.04
3**	5.0	5.2 ± 0.3	0.02

* Состав модельного раствора: Fe (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), $C_{\text{м}} = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ** состав модельного раствора — Cu (II), $C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

пробы и использования ртути, что делает определение более простым, экспрессным а также экологически безопасным.

Повышение селективности и чувствительности определения Мо (VI) с помощью разработанного модифицированного электрода является дальнейшей перспективой работы.

Таким образом, нами показана возможность модифицирования углеситаллового электрода композитной пленкой на основе SiO₂ и полимерных анионообменников. Природа и концентрация ПАВ, вводимого в золь SiO₂, играет важную роль в оптимизации условий получения пленочных покрытий. Показано, что наилучшими массообменными свойствами обладает композитное покрытие, полученное в присутствии 0.15 моль/л НПАВ Tween 20 при объемном соотношении SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Разработанная методика определения Мо (VI) с применением УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ позволяет определять металл без использования ртути, характеризуется удовлетворительной воспроизводимостью и правильностью. Возможность регенерации модифицированного электрода и его повторное использование свидетельствует о перспективности данного подхода для разработки чувствительных покрытий электрохимических сенсоров.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вольтамперометричні (ВА) характеристики вуглеситаллового електроду (ВЕ), модифікованого композитним покриттям на основі діоксиду силіцію та органічних поліелектролітів (ВЕ SiO₂-ПЕ) — полідиметилдіаліламоній хлориду (ПДМДА), а також катіоноактивного олігоуретансемикарбазиду розгалуженої структури (ОУТС). Найкращі провідникові і масообмінні властивості має композитне покриття, одержане в присутності 0.15 моль/л нейоногенної ПАВ Tween 20 при об'ємному співвідношенні SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Модифікований електрод активно сорбує азобарвник люмогаліон (ЛГ). Показано мож-

ливість подальшого використання BE SiO₂-ПЕ-ЛГ для ВА визначення Мо (VI) в діапазоні 2—100 мкмоль/л без використання ртуті.

SUMMARY. Voltammetric (VA) characteristics of carbon electrode (CE) modified with composite coating based on silica and organic polyelectrolytes (CE SiO₂-PE): poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDMDA) and branched structure cation-active oligourethanesemicarbazide (OUTS) were investigated. The composite coating obtained in the presence of 0.15 mol/l nonionic surfactant Tween 20 with volume ratio SiO₂ : PDMDA : OUTS = 1:1:0.125 possessed the best conducting and mass transfer properties. Modified electrode adsorbs azo-dye lumogallion (LG). It was shown the possibility to apply CE SiO₂-PE-LG for VA determination of Mo (VI) in the range 2—100 μmol/l without mercury.

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003.
2. Walcarius A. // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 10. -P. 3351—3372.
3. Brinker C.I., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
4. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. -1996. -**8**. -P. 1682—1701.
5. Bearzotti A., Bertolo J.M., Innocenzi P. et al. // J. Europ. Ceramic Soc. -2004. -**24**. -P. 1969—1972.
6. Lev O., Wu Z., Bharathi S. et al. // Chem. Mater. -1997. -**9**. -P. 2354—2375.

7. Shi Yi., Seliscar K.J. // Ibid. -1997. -**9**. -P. 821—829.
8. Nadzhafova O.Yu., Zaporozhets O.A., Rachinska I.V. et al. // Talanta. -2005. -**67**. -P. 767—772.
9. Неорганическая химия биологических процессов / Пер. с англ. -М. Хьюз. -М.: Мир, 1983.
10. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. -М.: Недра, 1996. -Кн. 5: Экогеохимия редких d-элементов.
11. Wang J. Electroanalytical chemistry. -New-York: John Wiley & Sons, Inc., Publ., 1999.
12. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Кочелаева Г.А. // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 7. -С. 745—749.
13. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. // Там же. -2001. -**56**, № 8. -С. 860—866.
14. Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. // Там же. -2002. -**57**, № 9. -С. 902—917.
15. Lipatov Yu.S., Shevchenko V.V., Feinerman A.E. // Ukr. Polymer J. -1993. -**2**, № 2. -P. 85—97.
16. Неймарк И.Е., Мейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. -Киев: Наук. думка, 1973.
17. Shi Yi., Slaterberck A.F., Seliscar C.J. et al. // Anal. Chem. -1997. -**69**. -P. 3679—3686.
18. Walcarius A., Etienne M., Sayen S. et al. // Electroanalysis. -2003. -**15**, № 5—6. -P. 414—421.
19. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
20. Xu G., O'Dea J.J., Osteryoung J.G. // Dyes and Pigments. -1996. -**30**, № 3. -P. 201—223.
21. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 26.01.2007

УДК 543.422.3; 543.645.9

Ж.О. Кормош, І.П. Гунька, Я.Р. Базель

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ З ВИКОРИСТАННЯМ АСТРАФЛОКСИНУ *

Встановлено оптимальні умови утворення та екстракції йонних асоціатів диклофенаку з поліметиновим барвником астрафлосином. Розроблено екстракційно-фотометричну методику визначення диклофенаку, яка апробована на препаратах різних фірм-виробників (похибка становить 0.27—4.04 %, $n = 5$, $p = 0.95$).

Сучасна фармацевтична промисловість вимагає нових ефективних методів контролю якості лікарських препаратів. Особливо потрібними є ме-

тодики аналізу, які дозволяють проводити експресне визначення речовин без попередніх стадій пробопідготовки. В той же час чимало методик,

* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці міністерств освіти і науки України (грант № М/177-2006) і Словацької Республіки (грант № APVV SK-UA-00806) та Grant Agency VEGA SR (Project № 1/4450/07).

що затверджені Державною Фармакопеею України [1], такими властивостями не володіють.

Відкритий у 1971 році диклофенак (ДК) признають на даний час “золотим стандартом” ревматології, з яким порівнюють нові лікарські препарати. ДК має виражену протизапальну, анальгетичну та антипіретичну активність [2]. Серед найбільш ефективних нестероїдних протизапальних засобів він є кращим по співвідношенню вираженості протизапальної та знеболювальної дії і переносності пацієнтами. Безумовно перевагою диклофенаку є різноманітність його лікарських форм — ін’єкції, капсули, таблетки, гелі і т.п.

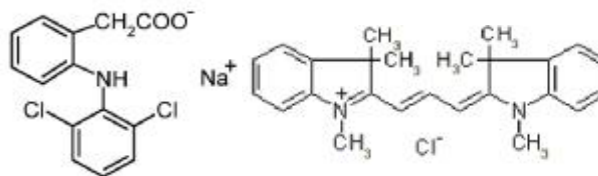
Для визначення диклофенаку відомі гравіметричні [3], потенціометричні [4–6], хроматографічні [7–8], флуориметричні [9–12] та спектрофотометричні [11, 13–21] методи. Переваги останніх добре відомі — вони дозволяють визначати мікрокомпоненти зразків з достатньо високою точністю, не потребують дорогого обладнання і тому широко використовуються в лабораторній аналітичній практиці. Раніше [22, 23] нами показана ефективність використання нових аналітичних форм на основі катіонних поліметинових барвників для спектрофотометричного визначення багатьох неорганічних аналітів. Однак сполуки такого типу практично не застосовувались для визначення мікрокомпонентів органічних речовин. Хоча відомо, що аніони деяких органічних кислот здатні утворювати з катіонами основних барвників сполуки типу іонних асоціатів, що може служити основою для їх спектрофотометричного визначення [24–26].

Метою даної роботи є розробка нової ефективної методики фотометричного визначення диклофенаку та проведення її апробування на лікарських формах (розчини для ін’єкцій, капсули, мазі) різних фірм виробників.

Для проведення експерименту готували вихідний стандартний розчин диклофенаку з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для цього точну наважку натрієвої солі диклофенаку (Sigma–Aldrich) розчиняли у бідистильованій воді. Робочі розчини ДК $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у бідистильованій воді в день експерименту. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [27] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично іонометром И-160 М зі скляним електродом.

Водний розчин реагенту астрафлосину (АФ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки його хлоридної солі, попередньо перекристалізованої з метанолу, а розчини

з меншою концентрацією — послідовним розведенням вихідного розчину АФ в день експерименту. Структурні формули ДК та АФ наводимо нижче:



Екстракцію проводили при температурі 18–20 °С в пробірках з притертими пробками. Порядок додавання реактивів наступний: в пробірки вводили 0.5 мл буферного розчину із значенням рН 8.55, 0.1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину диклофенаку, 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину основного барвника АФ та доводили об’єм водної фази до 5 мл. Приливали 5 мл органічного розчинника і проводили екстракцію протягом 1 хв. Паралельно робили контрольний дослід (без компоненту, що визначався). Після розділення фаз екстракти відділяли, центрифугували та вимірювали оптичну густину за допомогою спектрофотометра СФ-2000 (ЛОМО, Росія). Фотометрували розчини в кварцевих кюветах ($l = 0.3$ см) при відповідній довжині хвилі, розчином порівняння була дистильована вода.

Для встановлення оптимальних умов утворення та екстракції ІА диклофенаку з АФ досліджували вплив кислотності середовища, концентрації барвника, природи розчинника, часу екстракції та інших факторів.

Одним із визначальних факторів процесу утворення іонних асоціатів (ІА) є кислотність середовища. Це й зрозуміло, адже в залежності від кислотності водної фази суттєво змінюється реакційна здатність обидвох учасників реакції — барвника АФ та ДК [22]. Для того, щоб забезпечити утворення та екстракції ІА, необхідно створити у водній фазі умови домінування реакційоздатних форм складових ІА — аніону диклофенаку (A^-) та катіону барвника (R^+).

Встановлено, що основний барвник поліетинового ряду астрафлосин ($pK_{np} = -1.81$; $pK_f = 13.60$ [28]) у водному середовищі реагує із диклофенаком з утворенням забарвленого іонного асоціату, який екстрагується різними розчинниками у широкому інтервалі рН. Екстракцію доцільно проводити при рН 7–10, оскільки в цьому випадку спостерігається максимальне значення ступеня вилучення ІА, а значення оптичної густини холостого розчину є мінімальним (рис. 1). Окрім того, за цих умов досягається стійкість забарвлення органічного шару щонайменше кілька годин.

Введення солі (натрій сульфату) покращує

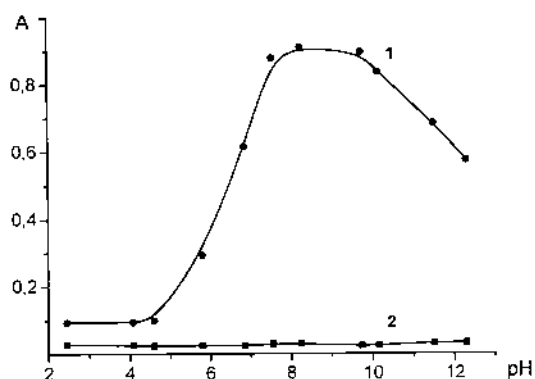


Рис. 1. Вплив рН розчину на утворення та екстракцію толуеном ІА диклофенаку із катіонним барвником АФ: 1 — ІА; 2 — „холоста проба“. ДК — $3 \cdot 10^{-5}$, Na_2SO_4 — 0.8, АФ — $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

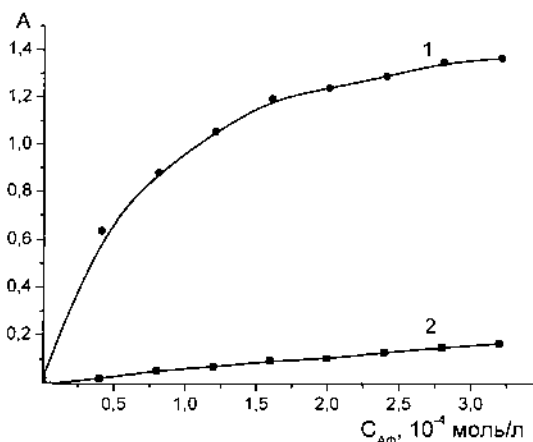


Рис. 2. Вплив концентрації барвника на утворення та екстракцію толуеном ІА диклофенаку: 1 — ІА диклофенаку; 2 — „холоста проба“. ДК — $4 \cdot 10^{-5}$, Na_2SO_4 — 0.8 моль/л, рН 8.55.

вилучення ІА диклофенаку і значно збільшує аналітичний сигнал, що можна пояснити ефектом висолювання. Найбільш повно ІА вилучається при концентрації Na_2SO_4 0.6—1.2 моль/л.

Вивчення впливу концентрації барвника показало, що максимальна екстракція ІА в шар толуену досягається при концентрації АФ (1.5 — 3.0) $\cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2), після чого оптична густина екстрактів практично не змінюється (надлишок барвника залишається у водній фазі).

Вивчено вплив природи органічного розчинника на утворення та екстракцію ІА. Як екстрагенти були досліджені аліфатичні, ароматичні (та їх галоген-заміщені) вуглеводні, а також деякі естери оцтової кислоти. Кращі результати отримані у випадку використання толуену. Ступінь вилучення ІА одноразовою екстракцією різними екстрагентами

Т а б л и ц я 1

Основні спектрофотометричні характеристики екстрактів іонного асоціату диклофенаку із АФ

Екстрагент	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л/моль·см	A_{κ}/A_x	R, %
о-Ксилен	563.8	7.3	4.3	81.5
м-Ксилен	564.4	6.6	15.4	83.5
Бутилацетат	555.7	9.3	9.4	98.7
Бензен	564.6	12.4	12.0	99.9
CCl_4	565.4	5.9	18.0	80.7
Толуен	565.4	8.8	15.0	98.0

тами досягає значення 80.7—99.9 % (табл. 1). Спектри світлопоглинання водних та органічних розчинів барвника та його ІА з ДК практично не відрізняються; невеликі зміни в положеннях максимумів пояснюються ефектом сольватохромії (рис. 3). Це свідчить про утворення іонних асоціатів із співвідношенням компонентів $\text{АФ}^+ : \text{ДК}^- = 1:1$. Такий склад ІА підтверджено також методами ізомольярних серій та зсуву рівноваги. Молярний коефіцієнт поглинання (ϵ) при вилученні ІА різними екстрагентами досягає значень $(5.9$ — $12.4) \cdot 10^4$. Екстракційна рівновага встановлюється протягом 50—60 с. Оптична густина забарвлених екстрактів залишається незмінною 3 год.

Мета роботи полягала в розробці методики, яка дозволяла б контролювати вміст ДК у різних лікарських формах із задовільними метрологічними характеристиками. Тому особлива увага приділялась питанням селективності визначення. Найбільш раціональний шлях підвищення селективності визначення — створення специфічних умов проведення екстракції ІА. Результати показали, що визначення ДК можна проводити на фоні всіх ком-

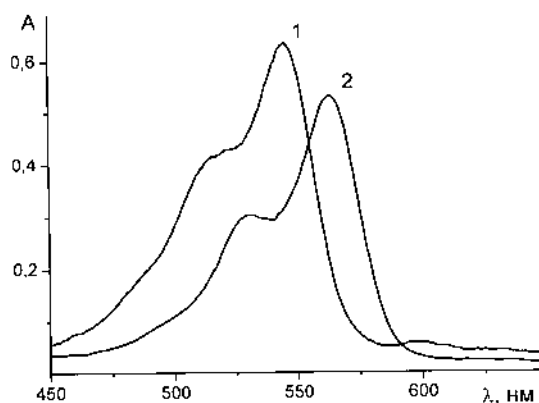


Рис. 3. Спектр поглинання водного розчину АФ (1) та екстракту ІА диклофенаку в толуені (2).

Т а б л и ц я 2

Результати визначення диклофенаку в лікарських формах різних фірм виробників ($n = 5$; $P = 0.95$)

Препарат	Форма випуску	Склад лікарської форми (допоміжні речовини)	ДК згідно із специфікацією, мг	Знайдено ДК, мг	Похибка, %
Вольтарен	Розчин для ін'єкцій	Манітол, натрію метабісульфіт, спирт бензиловий, пропіленгліколь, вода для ін'єкцій	75.0	74.8 ± 0.4	0.53
Диклак	"	Спирт бензиловий, N-ацетилцистеїн, натрій гідроксид, пропіленгліколь, вода для ін'єкцій	75.0	74.9 ± 0.3	0.40
Диклоберл	"	Пропіленгліколь, спирт бензиловий, цетилцистеїн, манітол, натрій гідроксид, вода для ін'єкцій	75.0	74.7 ± 0.4	0.53
Натрію-Диклофенак КВ	Капсули	Цукор молочний	25.0	25.1 ± 0.1	0.40
Диклоберл-ретард	"	Сахароза, крохмаль кукурудзяний, шелак, тальк, ойдрагіт RL 12.5, желатин, титану діоксид	100.0	99.7 ± 0.3	0.30
Наклофен дуо	"	Сахароза, гідроксипропілцелюлоза, гідроксил пропілметилцелюлоза, магній карбонат, сополімер метакриловий, триетилцитрат, крохмаль кукурудзяний, тальк, титану діоксид, натрій карбоксиметилцелюлоза, мактрогол, натрій гідроксид, сополімер амоніометакрилату	75.0	74.6 ± 0.4	0.53
Диклофенак-ретард	"	Цукор молочний, масло вазелінове, ойдрагіт RL 100, кальцію стеарат	75.0	74.9 ± 0.2	0.27
Диклоран СР	Таблетки	Магній стеарат, целюлоза мікрокристалічна, гідроксил пропілметилцелюлоза, крохмаль кукурудзяний, кремнезем колоїдний безводний, тальк очищений, лактоза, табкот ТС, барвник Сансет жовтий (FCF), віск бджолиний білий, парафін твердий, віск карнауби	100.0	100.5 ± 0.4	0.40
Диклоран плюс	Гель	Диклофенак діетиламіну – 11.6 мг, метил саліцилату Бр. Ф – 100 мг, ментол Бр. Ф – 50 мг, олія лляна – 30 мг, спирт бензиловий – 10 мг	10.0	9.9 ± 0.4	4.04
Диклак Гель	"	Гіпромелоза, макрогол-7-гліцерилу кокоат, спирт ізопропіловий, ароматизатор	50.0	50.5 ± 0.6	1.20
Наклофен	"	Диклофенак діетиламіну – 11.6 мг, карбокси-поліметилен, поліетиленгліколь, діетаноламін, спирт ізопропіловий, пропіленгліколь, натрій сульфід, поліетиленгліколю ефір цетиловий, дицилолеат, парафін рідкий	10.0	9.9 ± 0.3	3.03
Диклоген	"	Диклофенак діетиламонію, поліетиленгліколь, хлорокрезол, карбомед 940, ЕДТА динатрієва сіль, масло вазелінове, спирт ізопропіловий, бензиловий спирт, натрій сульфід, полісорбат 80, дика лаванда, триетаноламін, вода	10.0	9.8 ± 0.3	3.06
Вольтарен	Емульгель	Диклофенак діетиламіну – 11.6 мг, карбопол 974 Р, кетомактрогол 1000, кокоїл каприлокапрат, спирт ізопропіловий, діетиламін, парафін рідкий, важкий, ароматизатор 45, пропіленгліколь, вода очищена	10.00	10.1 ± 0.1	1.00
Диклофенак-Здоров'я	Гель	Карбопол, розчин аміаку, пропіленгліколь, гліцерин, спирт етиловий, метил парагідроксибензоат, вода	10.00	9.8 ± 0.4	4.08
Фелоран		Карбомер 940, макрогол 400, пропіленгліколь, натрію бензоат, етанол, вода	10.00	9.9 ± 0.3	3.03

понентів, що входять до складу його фармпрепаратів. Так, при оптимальних умовах визначенню диклофенаку не заважають (кратні кількості): Cl^- ($2.5 \cdot 10^3$), SO_4^{2-} ($4 \cdot 10^4$), барбітурова кислота (60), анальгін (10), натрій сульфацил (60), вікасол (12), К-оротат (22), а також 10—50 кратні кількості тартрату, цитрату, глюкози, лактози, гістидину.

Отримані дані дозволили розробити нову ефективну методику екстракційно-фотометричного визначення диклофенаку, що наведена нижче.

Досліджуваний розчин вносили у градуйовані пробірки з притертими пробками, добавляли 0.5 мл буферного розчину із рН 8.55, 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л АФ, 2 мл 2 моль/л Na_2SO_4 і доводили об'єм дистильованою водою до 5 мл. Вміст пробірок перемішували, добавляли 5 мл толуену та екстрагували на протязі 60 с. Після розділення фаз екстракти розділяли, центрифугували і вимірювали оптичну густину на спектрофотометрі при $\lambda_{\text{max}} = 565.4$ нм у кюветі 0.3 см відносно дистильованої води. Вміст ДК визначали за калібрувальним графіком, побудованим за аналогічних умов. Закон Бера виконується в інтервалі зміни концентрації ДК 0.8—8.2 мкг/мл. Межа виявлення становить 0.8 мкг/мл. Відносне стандартне відхилення (S_r) при визначенні 1—8 мкг ДК складає 0.03—0.04. В табл. 2 приведено результати визначення вмісту диклофенаку в різних формах його фармацевтичних препаратів.

РЕЗЮМЕ. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов диклофенака с полиметиновым красителем астрафлюксином. Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения диклофенака, которая апробирована на препаратах разных фирм-производителей, представленных на рынке Украины (погрешность составляет 0.27—4.04 %, $n = 5$, $p = 0.95$).

SUMMARY. The terms of the formation and extraction of ionic associates of diclofenac with polymethine dye — astra floksine was studied. The extractive-photometric method of determination of diclofenac, which is approved at his determination in preparations of different firms which are represented at the market of Ukraine, is developed. The error of determination is 0.27—4.04 %, $n = 5$, $p = 0.95$.

1. *Государственная Фармакопея Украины* // Государственное предприятие „Научно-экспертный фармакопейный центр”. І-е изд.: Пер. с укр. -Харьков: Государственное предприятие „Научно-экспертный

фармакопейный центр”, 2004.

2. *Компендиум 2003 – Лекарственные препараты* / Под ред. В.Н. Коваленко, А.П. Викторова. -Киев: МОРИОН, 2003.
3. Tubino M., L. de Souza R. // J. AOAC Internat. -2005. -**88**. -P. 1684—1687.
4. Shamsipur M., Jalali F., Ershad S. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2005. -**37**. -P. 943—947.
5. Santini A. O., Pezza H. R., Pezza L. // Talanta. -2006. -**68**. -P. 636—642.
6. Saad S.M. Hassan, Wagih H. Mahmoud, Mohamed A.F. Elmosallany, Mahra. H. Almazzooqi // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2005. -**39**. -P. 315—321.
7. Arcelloni C., Lanzi R., Pedercini S. et al. // J. Chromatography B. -2001. -763. -P. 195—200.
8. Rokar R., Kmetec V. // Ibid. -2003. -**788**. -P. 57—64.
9. Arancibia J.A., Boldrini M.A., Escandar G.M. // Talanta. -2000. -**52**. -P. 261—268.
10. Damiani P.C., Bearzotti M., Cabezyn M. A., Olivieri A.C. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1999. -**20**. -P. 587—590.
11. N.M. el. Kousy // Ibid. -1999. -**20**. -P. 185—194.
12. Carreira L.A., Rizk M., El-Shabrawy Y. et al. // Ibid. -1995. -**13**. -P. 1331—1337.
13. Sena M.M., Chaudhry Z.F., Collins C.H., Poppi R.J. // Ibid. -2004. -**36**. -P. 743—749.
14. Ghasemi J., Niazi A., Chobadi S. // J. Chin. Chem. Soc. -2005. -**52**. -P. 1049—1054.
15. Chasemi J., Niazi A., Ghobadi S. // Pharm. Chem. J. -2005. -**39**, -P. 671—675.
16. L. de Souza R., Tubino M. // J. Brazil Chem. Soc. -2005. -**16**. -P. 1068—1073.
17. Botello J.C., Caballero G.P. // Talanta. -1995. -**42**. -P. 105—108.
18. Soledad Garcia M., Isabel Alberio M. et al. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1998. -**17**. -P. 267—273.
19. Matin A.A., Farajzadeh M.A., Joyuban A. // IL Farmaco. -2005. -**60**. -P. 855—858.
20. Agatonovic-Kustrin S., Zivanovic Lj., Zecevic M., Radulovic D. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1997. -**16**. -P. 147—158.
21. Sastry C.S.P., Prasad Tipirneni A.S.R., Suryanarayana M.V. // Analyst. -1989. -**114**. -P. 513—515.
22. Базель Я.П. Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 1999.
23. Кормош Ж.О. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Одеса, 2000.
24. Коренман И.М., Шеянова Ф.П., Калугин А.А. // Заводск. лаборатория. -1967. -**33**. -С. 1300.
25. Dostalova H., Koval A., Mullerova I. et al. // Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. -1998. -**37**. -P. 89.
26. Шкумбатюк Р.С., Базель Я.П. // Укр. хім. журн. -2004. -**70**. -С. 45—49.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. -6-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1989.
28. Kormosh Zh., Bazel Ya., Tolmachov A. // Acta Chim. Slov. -2002. -**49**. -P. 795—804.

Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк
Ужгородський національний університет
Університет П.Й. Шафарика, Кошіце (Словачія)

Надійшла 14.03.2007

УДК 547.83

Н.Н. Смоляр, А.Б. Василечко, Д.А. Ломов, С.В. Гресько, Н.С. Семенов

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ОКСИИМИДАЗО[4,5-*b*]-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[5,4-*b*]ПИРИДИН-2-ОНОВ

При нитровании 6-бром- и 6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она образуются 6-бром-5-нитро- и 5-нитро-6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-оны, последующее их алкилирование посредством диметилсульфата или диметилбензилфениламмонийхлорида ведет к получению N^1, N^3 -диметил-, N^1, N^3 -добензилпроизводных данного гетероцикла. Кипячение 6-бром(хлор)-5-нитроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и их N^1, N^3 -диметил- и N^1, N^3 -добензилзамещенных в избытке гидразингидрата приводит к превращению *o*-бром(хлор)нитропиридинового фрагмента в 1-окситриазоло[4,5-*b*]пиридиновый.

Нагревание 2,3-диамино-5-бромпиридина или 2,3-диамино-5-хлорпиридина с мочевиной [1, 2] или диэтилпирокарбонатом [3] приводит к получению 6-бром-(I) или 6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (II). Данные галогензамещенные (I, II) образуются и при галогенировании имидазо[4,5-*b*]пиридина эквимолекулярным количеством брома или хлора в ледяной уксусной кислоте [4, 5]. Нам представлялось целесообразным подвергнуть нитрованию 6-бром-(I) и 6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (II) и, получив 6-бром-5-нитро-(III) и 5-нитро-6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-оны (IV), ввести в структуру последних, а именно в имидазольный фрагмент, посредством алкилирования N^1 и N^3 -атомов азота метильные и бензильные группы, используя в качестве алкилирующих средств диметилсульфат и диметилбензилфениламмонийхлорид [6].

Полученные нитросоединения — 6-бром-5-нитро-(III), 5-нитро-6-хлор-(IV), их N^1, N^3 -диметил-(V, VI), N^1, N^3 -добензилпроизводные (VII, VIII) имидазо[4,5-*b*]пиридина являются интересными объектами для изучения их взаимодействия с алкил(арил)аминами и гидразином, что приведет к получению новых соединений, которые могут быть использованы в качестве синтонов в синтезе биологически активных веществ.

Ранее [7] отмечалось, что при кипячении мононитропроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридина и имидазо[4,5-*c*]пиридина с 20-кратным избытком гидразингидрата образуются с высокими выходами аминсоединения данных гетероциклов. Напротив, изучение реакции гидразингидрата с нитропиридинами, содержащими в *o*-положении к нитрогруппе галоидные заместители, показало, что продуктами взаимодействия 2-нитро-3-фторпиридина с избытком гидразингидрата в воде при 20

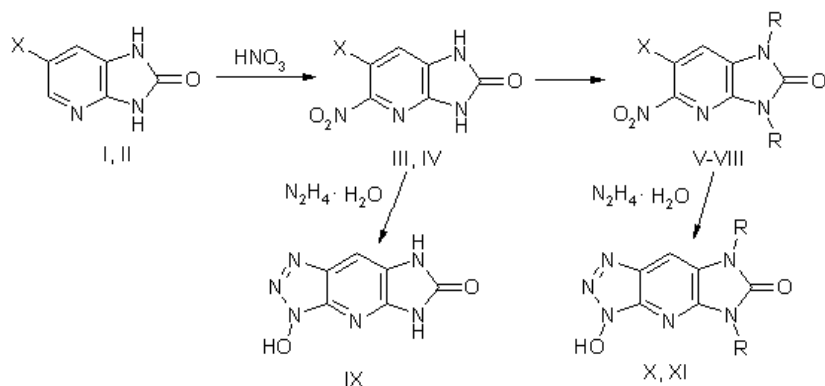
°C являются 2-нитро-3-гидразинопиридин и гидразиниевая соль 3-окситриазоло[4,5-*b*]пиридина. Нагревание реакционной массы приблизительно при 50 °C приводит к образованию только гидразиниевой соли 3-окситриазоло[4,5-*b*]пиридина. Приведенная реакция имеет место и для 3-нитро-2-хлорпиридина, однако протекает при кипячении последнего с 15—20-кратным избытком гидразингидрата, а ее продуктом является 1-окситриазоло[4,5-*b*]пиридин [8].

Цель настоящей работы — изучение поведения производных 6-бром(хлор)-5-нитроимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (III—VIII) в реакции с избытком гидразингидрата.

Поскольку в структуре производных 6-бром-5-нитро- и 5-нитро-6-хлоримидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (III—VIII) можно выделить фрагменты 3-бром(хлор)-2-нитропиридина, следует ожидать, что взаимодействие данных соединений (III—VIII) с избытком гидразингидрата может привести к образованию трициклической системы, состоящей из 1-окситриазоло[4,5-*b*]пиридинового и 2-оксоимидазольного фрагментов.

Взаимодействие приготовленных образцов *o*-нитрогалоген замещенных — имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (III—VIII) с 20-кратным избытком гидразингидрата — проводили посредством их кипячения в течение 1 ч. Выпавшие в осадок при охлаждении продукты реакции (IX—XI) выделяли и очищали перекристаллизацией из диметилформамида. Их выходы составляют 75—81 %.

Состав и строение синтезированных соединений III—VIII подтверждено данными элементного анализа и спектров ЯМР 1H . Для соединений IX—XI определены массы молекулярных ионов. Полученные соединения IX—XI могут представлять



I, III, V, VIII: X=Br; II, IV, VI, VIII: X=Cl; V, VI, X: R=CH₃;
VII, VIII, XI: R=CH₂C₆H₅.

интерес как физиологически активные соединения, так как являются близкими по строению трициклическим системам в ряду производных имидазо[4,5-с]пиридина [9, 10], которые обладают ярко выраженной биологической активностью и проявляют анальгетическую и противовоспалительную [11], спазмолитическую и морфиноподобную анальгезирующую активность [12, 13].

Спектры ЯМР ¹H соединений записаны на спектрометре Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц для растворов образцов в CD₃COOD, DMCO-d₆, CDCl₃. Внутренний стандарт — ГМДС. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты — спирт, хлороформ). Анализируемые вещества проявляли в УФ-свете или парами иода. Массу молекулярного иона соединений IX—XI определяли масс-спектрометрически на спектрометре Varian 311-A в стандартных условиях.

Получение 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-онов (III, IV). К раствору 10 ммоль 6-бром(хлор)-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-она (I, II) в 10 мл концентрированной H₂SO₄, охлажденному до 0 °С, прибавляли при перемешивании 12.5 ммоль азотной кислоты (*d*=1.5 г/см³) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С. Спустя 1 ч температуру реакционной смеси поднимали до 60 °С и выдерживали в данных условиях в течение 5—7 ч. Затем реакционную массу выливали на лед, а выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушили и перекристаллизовывали из соответствующего растворителя.

6-Бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-он (III). Выход 37 %, т.пл. > 300

°С (2-пропанол). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 7.67 с (1H, H⁷); 11.60 уш.с. (1H, N¹H); 12.10 уш.с. (1H, N³H).

Найдено, %: C 27.68; H 1.10; N 21.50. C₆H₃BrN₄O₃. Вычислено, %: C 27.82; H 1.17; N 21.63.

5-Нитро-6-хлор-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-он (IV). Выход 45 %, т.пл. > 300 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 7.35 с (1H, H⁷); 11.13 уш.с. (1H, N¹H); 11.64 уш.с. (1H, N³H).

Найдено, %: C 33.43; H 1.35; N 25.93. C₆H₃ClN₄O₃. Вычислено, %: C 33.58; H 1.41; N 26.11.

Получение 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-диметилимидазо[4,5-b]пиридин-2-онов (V, VI). К раствору 0.9 г (22.5 ммоль) гидроксида натрия в 18 мл воды при интенсивном перемешивании прибавляли 10 ммоль 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-она (III, IV). Затем к данному раствору при комнатной температуре медленно прибавляли 2.1 мл (22 ммоль) диметилсульфата. Спустя 2—3 ч выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и кристаллизовали из соответствующего растворителя.

6-Бром-5-нитро-1,3-диметилимидазо[4,5-b]пиридин-2-он (V). Выход 43 %, т.пл. 243—245 °С (уксусная кислота). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 3.45 с (3H, N¹CH₃); 3.48 с. (3H, N¹CH₃); 8.12 с. (1H, H⁷).

Найдено, %: C 33.30; H 2.41; N 19.35. C₈H₇BrN₄O₃. Вычислено, %: C 33.47; H 2.46; N 19.51.

5-Нитро-6-хлор-1,3-диметилимидазо[4,5-b]пиридин-2-он (VI). Выход 41 %, т.пл. 239—242 °С [уксусная кислота—вода (5:1)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.55 с (3H, N¹CH₃); 3.57 с. (3H, N³CH₃); 7.40 с. (1H, H⁷).

Найдено, %: C 39.43; H 2.85; N 22.93. C₈H₇ClN₄O₃. Вычислено, %: C 39.60; H 2.91; N 23.09.

Получение 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дибензилимидазо[4,5-b]пиридин-2-онов (VII, VIII). Растворили 25 ммоль 6-бром(хлор)-5-нитро-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-b]пиридин-2-она (III, IV) в 20 мл 20%-го раствора гидроксида натрия и к данному раствору при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 14.5 г (58.5 ммоль) диметилбензилфениламмонийхлорида в 15 мл воды. Данную реакционную смесь нагревали при кипении в течение 7—10 ч, а затем с водяным паром отгоняли N,N-диметиланилин. Водный раствор упаривали досуха. Маслообразный желто-оранжевый

остаток обрабатывали гексаном и получали желтый кристаллический продукт.

6-Бром-5-нитро-1,3-дибензилимидазо[4,5-*b*]-пиридин-2-он (VII). Выход 48 %, т.пл. > 228—231 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.14 с (2H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 5.26 с (2H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.25 с (1H, H^7), 7.45 с (5H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.51 с (5H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Найдено, %: C 56.28; H 3.49; N 9.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}\cdot\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 56.49; H 3.56; N 9.88.

6-Бром-5-нитро-1,3-дибензилимидазо[4,5-*b*]-пиридин-2-он (VIII). Выход 46 %, т.пл. 222—224 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.18 с (2H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 5.28 с (2H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.29 с (1H, H^7), 7.48 с (5H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.55 с (5H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Найдено, %: C 62.90; H 3.93; N 10.89. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}\cdot\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 63.08; H 3.97, N 11.03.

Получение производных 5-оксиимидазо[4,5-*b*]-[1,2,3]триазоло[5,4-*b*]пиридин-2-онов (IX—XI). Смесь 2 ммоль соединения (III—VIII) и 2 мл (40 ммоль) гидразингидрата нагревали при кипении в течение 1 ч. Охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из диметилформамида.

5-Окси-1,3-дигидро-2H-имидазо[4,5-*b*][1,2,3]-триазоло[5,4-*b*]пиридин-2-он (IX). Выход 79 %, т.пл. > 250 °С (диметилформамид). Спектр ЯМР ^1H (CD_3COOD), δ , м.д.: 7.81 с (1H, H^8).

Найдено, %: C 37.32; H 2.03; N 43.56. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$. M^+192 . Вычислено, %: C 37.51; H 2.10;

5-Окси-1,3-диметил-2H-имидазо[4,5-*b*][1,2,3]-триазоло[5,4-*b*]пиридин-2-он (X). Выход 81 %, т.пл. > 250 °С (диметилформамид). Спектр ЯМР ^1H (CD_3COOD), δ , м.д.: 3.38 д (6H, N^1CH_3 , N^3CH_3), 7.43 с (1H, H^8).

Найдено, %: C 43.48; H 3.59; N 38.02. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$. M^+220 . Вычислено, %: C 43.64; H 3.66; N 38.17.

5-Окси-1,3-дибензилимидазо[4,5-*b*][1,2,3]триазоло[5,4-*b*]пиридин-2-он (XI). Выход 75 %, т.пл. 212—214 °С (диметилформамид). Спектр ЯМР ^1H (CD_3COOD), δ , м.д.: 5.28 с (2H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.39 с (2H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.42 с (1H, H^8), 7.64 с (5H, $\text{N}^1\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.78 с (5H, $\text{N}^3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Найдено, %: C 64.36; H 4.29; N 22.38. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$. M^+372 . Вычислено, %: C 64.51; H 4.33; N 22.57.

РЕЗЮМЕ. Нитруванням 6-бром- та 6-хлорімідазо[4,5-*b*]піридин-2-ону отримано 6-бром-5-нітро- і 5-нітро-6-хлорімідазо[4,5-*b*]піридин-2-они, наступне їх алкілювання з використанням диметилсульфату або диметилбензилфеніламонійхлориду приводить до утворення N^1, N^3 -диметил- та N^1, N^3 -дибензилпохідних даного гетероциклу. При кип'ятінні N^1, N^3 -алкілпохідних 6-бром-(хлор)-5-нітроімідазо[4,5-*b*]піридин-2-ону в надлишку гідразингидрату відбувається перетворення *o*-бром(хлор)-нітропіридинового фрагменту в 1-оксітриазоло[4,5-*b*]піридиновий.

SUMMARY. By nitration of 6-bromo- and 6-chloroimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-one the 6-bromo-5-nitro- and 5-nitro-6-chloroimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-ones are formed. Subsequent alkylation of them by means of dimethyl sulphate or dimethylbenzylphenylammonium chloride leads to the production of the N^1, N^3 -dimethyl— N^1, N^3 -dibenzyl derivatives of 6-bromo(chloro)-5-nitroimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-one in the excess of hydrazine leads to the transformation of *o*-brom(chloro)nitropyridine fragment to 1-oxytriazolo[4,5-*b*]pyridine fragment.

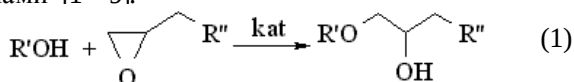
1. Petrov V., Saper J. // J. Chem. Soc. -1948. -№ 9. -Р. 1389—1392.
2. Vaughan J.R., Krapcho J.J., English J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -№ 5. -Р. 1885—1887.
3. Ютилов Ю.М., Свертилова И.А. // Химия гетероцикл. соединений. -1976. -№ 9. -С. 1277—1280.
4. Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В. // Журн. орган. химии. -2003. -**39**, № 2. -С. 302, 303.
5. Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 62, 63.
6. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического синтеза. -М.: Изд-во МГУ, 1972. -С. 183.
7. А.с. 521277, СССР, МКИ С 07 D 471/04 / И.А. Свертилова, Ю.М. Ютилов. -1976. -Бюл. № 26. -С. 80.
8. Мокрушина Г.А., Азев Ю.А., Постовский И.Я. / Химия гетероцикл. соединений. -1975. -№ 7. -С. 1104.
9. А.с. 891671, СССР, МКИ С 07 D 471/14 / Ю.М. Ютилов., К.М. Хабаров. -1981. -Бюл. № 47. -С. 93.
10. А.с. 1123270, СССР, МКИ С 07 D 471/14 / Ю.М. Ютилов., К.М. Хабаров, И.А. Свертилова -1997. -Бюл. № 7. -С. 112.
11. А.с. 991716, СССР, МКИ С 07 D 471/04 / К.М. Хабаров, Ю.М. Ютилов., И.Т. Филиппов, И.В. Комиссаров. -1987. -Бюл. № 48. -С. 293.
12. А.с. 1094303, СССР, МКИ С 07 D 471/14 / К.М. Хабаров, Ю.М. Ютилов., И.Т. Филиппов и др. -1987. -Бюл. № 48. -С. 293.
13. А.с. 1010846, СССР, МКИ С 07 D 487/04 / Ю.М. Ютилов., И.В. Комиссаров, К.М. Хабаров, И.Т. Филиппов. -1997. -Бюл. № 34. -С. 115.

Ю.Н. Беспалько, Е.Н. Швед, Т.А. Чепурная

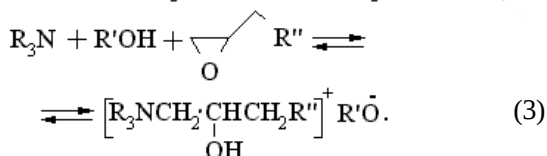
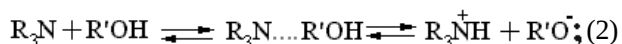
МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ С α -ОКСИДАМИ

Исследован механизм каталитического фенолиза и ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ). Для объяснения каталитической активности триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей в реакциях нуклеофильных реагентов с α -оксидами в качестве катализатора использован (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорид, полученный в реакции триметиламмоний хлорида с ЭХГ. Изучена кинетика реакции ЭХГ с карбоновыми кислотами и фенолами.

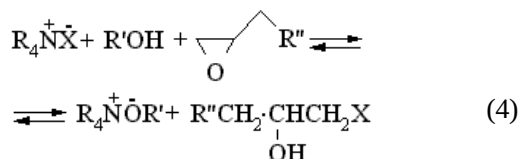
Третичные амины и четвертичные аммониевые соли являются эффективными катализаторами реакций α -оксидов с карбоновыми кислотами и фенолами [1—9]:



Для объяснения ускоряющего действия аминов в данной реакции предложены два механизма катализа, в которых амин выступает в роли основания (общеосновной катализ — реакция (2) [1, 3]) или в роли нуклеофила (тримолекулярное [5, 10, 11] или постадийное [8, 9] взаимодействие основания, кислоты и α -оксида — нуклеофильный катализ — реакция (3)):



Согласно [5, 9—11], на начальной стадии галогенид тетраалкиламмония реагирует с кислотой или фенолом в присутствии α -оксида подобно реакции (3) с образованием карбоксилата или фенолята:

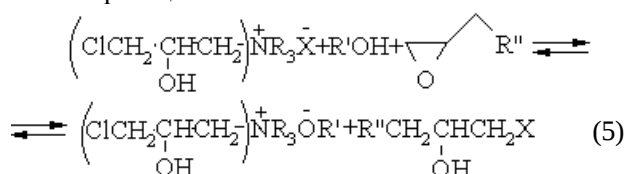


Каталитическая активность третичных аминов и тетраалкиламмониевых галогенидов отличается незначительно [8, 10], в то время как основность указанных аминов на 17—20 порядков выше, чем анионов соответствующих аммониевых солей. Это позволяет предположить, что катализаторы указанных классов действуют по одному механизму. Для реализации схемы общеосновного катализа необхо-

димым является перенос протона в исходном или переходном состоянии от кислоты или фенола к основанию. Осуществление общеосновного катализа в случае фенолов (карбоновых кислот) с достаточно высоким pK_a и слабых оснований, в том числе аммониевых солей ($pK_a^{H_2O} < 0$), является маловероятным. Вместе с тем высокая и практически одинаковая каталитическая активность оснований, pK_a которых существенно отличаются между собой, может быть связана с образованием в быстрой стадии как аминами, так и тетраалкиламмониевыми солями некоего промежуточного соединения, которое далее в лимитирующей стадии приводит к продукту реакции. Анализ предложенных схем механизма катализа реакции (1) [1, 3, 5—7, 9—11] указывает, что таким промежуточным соединением является, вероятно, соль типа $R_3R'''N^+OR'$, где R''' — $CH_2CH(OH)CH_2R''$ (исходное основание — амин) или R''' — R (исходное основание — аммониевая соль).

Подтверждением данной гипотезы может стать использование в качестве исходного катализатора реакции (1) аммониевой соли, полученной из α -оксида и триалкиламмоний галогенида, которая при взаимодействии с кислотой и α -оксидом дает соль типа $R_3R'''N^+OR'$.

Цель данной работы — изучение кинетики и механизма реакции α -оксида — эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами и фенолами ($R'OH$) в присутствии аммониевой соли (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, которая образуется в ходе реакции карбоксилата или фенолята согласно реакции:



В качестве реагентов использованы уксусная,

хлоруксусная, бензойная, 3-нитробензойная кислоты, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолы. Реакция (1) изучена в избытке эпихлоргидрина, который является и субстратом, и растворителем.

Уксусную кислоту кипятили с перманганатом калия, затем отгоняли. Отбирали фракцию с т.кип. 118—118.5 °С [12]. Хлоруксусную кислоту очищали перегонкой под уменьшенным давлением (т.кип. 189—189.5 °С) [13].

Бензойную кислоту очищали возгонкой (т.пл. 122.5 °С) [13]. 3-Нитробензойную кислоту перекристаллизовывали из воды (т.пл. 140—142 °С) [13].

4-Нитро- и 2,4-динитрофенол кипятили в толуоле и пропускали горячий раствор через нагретую окись алюминия, т.пл. 114—114.5 [13] и 114—115 °С [13] соответственно.

Эпихлоргидрин промывали водным раствором щелочи, водой, сушили безводным сульфатом натрия и дважды перегоняли. Отбирали фракцию с т.кип. 116—116.5 °С [5].

(3-Хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорид (т.пл. 187—189 °С) получали реакцией триметиламмоний гидрохлорида с эпихлоргидрином [14]. Чистота продукта подтверждена спектрами ПМР, записанными на спектрометре Джемини-200 фирмы Varian, частота 200 МГц. Растворитель — CDCl_3 .

Реакцию карбоновых кислот и фенолов проводили в избытке эпихлоргидрина (молярное соотношение реагентов ~1:63). Точность термостатирования составляла ± 0.1 °С. За ходом реакции следили по изменению содержания кислотного реагента в пробах, которые отбирали из реакционной колбы через необходимые промежутки времени. Концентрацию кислотного реагента определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М водным раствором NaOH в растворе изопропиловый спирт—вода (1:1 по объему).

Кинетические зависимости реакции уксусной, хлоруксусной, бензойной, 3-нитробензойной кислот, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b = 0.00300$ моль/л) в координатах концентрация нуклеофила (C) от времени (t) имеют вид прямых (рис. 1) ($r = 0.993$ — 0.999), что в условиях избытка эпихлоргидрина указывает на псевдонулевой порядок реакции и нулевой порядок реакции по кислотному реагенту. Анализ литературных данных показывает, что реакция карбоновых кислот (терефталевой [5, 10, 11], метакриловой [6], уксусной [9]) и нитрофенолов [8] с эпихлоргидрином в присутствии триалкиламинов или тетраалкиламмониевых солей так-

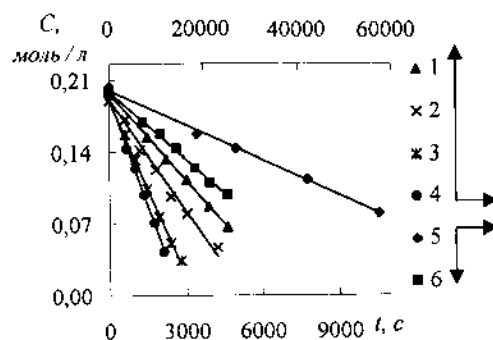


Рис. 1. Кинетические кривые реакции CH_3COOH (1); ClCH_2COOH (2); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (3); $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (4); $2,4(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (5); $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (6) с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) в присутствии катализатора (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b = 0.003$ моль/л), 80 °С.

же имеет нулевой порядок по кислотному реагенту, порядок же реакции по α -оксиду независимо от его структуры — первый [1—7, 10, 11]. В соответствии с установленным порядком реакции (общий — первый, по кислотному реагенту — нулевой) наблюдаемые константы скорости рассчитывали по уравнению:

$$k = x/(st), \quad (6)$$

где k — наблюдаемая константа скорости реакции, с^{-1} ; x — текущая концентрация продукта реакции, соответственно, моль/л; s — концентрация эпихлоргидрина, моль/л; t — время, с.

Порядок реакции по катализатору установлен при варьировании концентрации (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида (b , моль/л) при 80 °С (табл. 1). Обработка данных табл. 1 по уравнению:

$$k = k_n + k_k b, \quad (7)$$

где k_n — константа скорости некаталитической реакции, с^{-1} ; k_k — константа скорости каталитической реакции, л/моль·с, дает прямолинейные зависимости с удовлетворительными коэффициентами корреляции ($r = 0.994$ — 0.999), что указывает на постоянный порядок реакции по катализатору, равный единице.

Рассчитанные по уравнению (7) константы скорости некаталитического потока реакции ($k_n \sim 10^{-8}$ — 10^{-9}) очень малы по сравнению с константой скорости каталитического потока, поэтому можно допустить, что основной вклад в реакцию вносит каталитический поток.

Анализ k_k , приведенных в табл. 1, показывает, что реакционная способность карбоновых кислот, как алифатических, так и ароматических, $\text{p}K_a$ кото-

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые (k) и каталитические (k_k) константы скорости реакции карбоновых кислот и фенолов ($a = 0.200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) при различных концентрациях катализатора (b) — (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, 80°C

b , моль/л	$k \cdot 10^6$, с^{-1}	$k_k \cdot 10^3$, л/моль·с $^{-1}$
CH ₃ COOH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 4.76$ [13], $n = 2.7$ [12])		
0.00300	2.26 ± 0.01	0.671 ± 0.005
0.00233	1.69 ± 0.01	
0.00167	1.33 ± 0.02	
0.00100	0.92 ± 0.02	
ClCH ₂ COOH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 2.86$ [13], $n = 2.2$ [12])		
0.00300	4.00 ± 0.70	1.36
0.00167	2.00 ± 0.10	
C ₆ H ₅ COOH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 4.2$ [13], $n = 2.5^*$) [12])		
0.00300	4.51 ± 0.04	1.42 ± 0.08
0.00233	3.65 ± 0.03	
0.00167	2.81 ± 0.07	
0.00100	1.63 ± 0.03	
3-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 3.45$ [13], $n = 2.4^*$) [12])		
0.00300	4.39 ± 0.09	1.16 ± 0.08
0.00233	3.50 ± 0.02	
0.00167	2.95 ± 0.01	
0.00100	2.00 ± 0.03	
4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 7.18$ [13], $n = 3.0^*$) [12])		
0.00300	0.324 ± 0.004	0.0860 ± 0.0070
0.00233	0.260 ± 0.010	
0.00167	0.195 ± 0.006	
0.00100	0.156 ± 0.006	
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}} = 4.08$ [13], $n = 2.5^*$) [12])		
0.00300	0.175 ± 0.006	0.0540 ± 0.0060
0.00233	0.122 ± 0.002	
0.00167	0.0921 ± 0.0040	
0.00100	0.0630 ± 0.0010	

* n — Параметр нуклеофильности Свена–Скотта аниона кислоты или фенола рассчитан по данным [12].

рых отличаются на 1—2 порядка, несущественно разнятся друг от друга (не более, чем в 2 раза). Аналогично, для 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов ($\Delta \text{p}K_a = 3.1$) константы скорости k_k отличаются лишь в 1.5 раза. То есть в случае и карбоновых кислот, и фенолов наблюдается низкая чувствительность реакции к структуре кислотного реагента. Структура кислотного реагента может влиять на константу скорости k_k реакции (1) двояким образом: с одной сто-

роны, повышение протонодонорной способности приводит к снижению нуклеофильности сопряженного основания, атакующего углеродный атом α -оксида, с другой стороны, — увеличение протонодонорных свойств повышает эффективность протонирования атома кислорода оксиранового кольца. Действительно, величины $\lg k_k$ реакции (1) для различных кислот и фенолов удовлетворительно коррелируют с константами кислотности ($\text{p}K_a^{\text{H}_2\text{O}}$) и параметрами Свена–Скотта (n) для сопряженного основания (табл. 1):

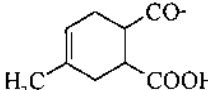
$$\lg k_k = (-3.12 \pm 0.87) + (0.41 \pm 0.06)\text{p}K_a + (0.67 \pm 0.42)n \quad (r = 0.956).$$

Роль катализатора в этом случае сводится к генерированию сопряженного основания [2, 5]. Это свидетельствует в пользу предположения об образовании промежуточного соединения, которое далее в лимитирующей стадии приводит к продукту реакции.

Сравнение констант скорости (k_k) реакции исследованных кислот (уксусной, хлоруксусной, бензойной, 3-нитробензойной кислот, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов) с эпихлоргидрином в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида как катализатора при 80°C (табл. 1) с ли-

Т а б л и ц а 2

Каталитические константы скорости (k_k) реакции карбоновых кислот и фенолов с эпихлоргидрином при катализе третичными аминами и четвертичными аммониевыми солями, 80°C

R' в R'OH	Катализатор	$k_k \cdot 10^3$, л/моль·с
	Me ₄ N ⁺ X ⁻ , где X = Cl, Br, I	1.95* [5]
CH ₃ CO-	Et ₄ N ⁺ Br ⁻	1.04* [9]
C ₆ H ₅ CO-	"	3.80
3-NO ₂ C ₆ H ₄ CO-	"	2.05
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	"	0.151 ± 0.003 [8]
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	Pr ₄ N ⁺ Br ⁻	0.114 ± 0.012 [8]
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ -	"	0.0708 ± 0.0033 [8]
CH ₂ =C(CH ₃)CO-	Et ₃ N	0.777* [6]
CH ₃ CO-	"	1.13*
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	"	0.0914 (в растворе диметилсульфоксида)
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO-	(C ₆ H ₁₃) ₃ N	0.408 [1]

* k_k рассчитана по данным соответственно [5], [9], [6].

тературными данными (табл. 2), показывает, что каталитическая активность (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида соизмерима с каталитической активностью третичных аминов и в среднем в 1.5—2 раза меньше, чем у четвертичных аммониевых солей. Полученный результат вполне согласуется с предположением об образовании в реакции (1) триалкиламино промежуточной аммониевой соли $R_3R'''N^+\bar{O}R'$. Несколько большая каталитическая активность тетраалкиламмониевой соли R_4NX по сравнению с (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлоридом, вероятно, обусловлена стерическими факторами в последней.

Для получения более полной информации, позволяющей сопоставить реакционные серии (1) с участием катализаторов типа R_3N , R_4NX и $(ClCH_2CH(OH)CH_2)^+NR_3Cl^-$, проведено изучение влияния температуры на скорость реакции. Реакция (1) подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). Активационные параметры были рассчитаны согласно уравнениям:

$$\Delta H_T^\# = E_a - nRT \quad \text{и} \\ \Delta S_T^\# = R(\ln A - \ln T + \ln[k_B/h])$$

для бимолекулярных процессов (рис. 2).

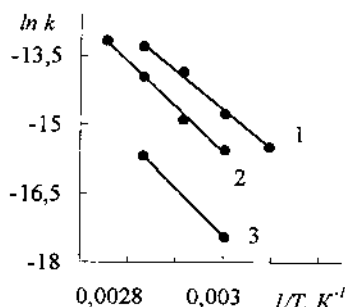
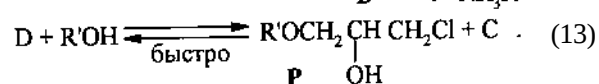
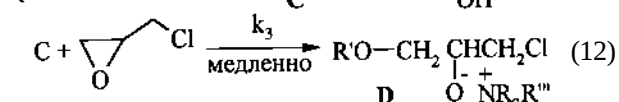
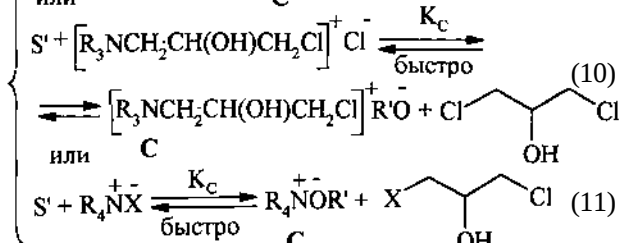
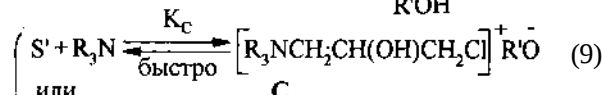


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакций C_6H_5COOH (1); CH_3COOH (2); $4-NO_2C_6H_4OH$ (3) ($a=0.200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s=12.6$ моль/л) в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b=0.001$ моль/л), $80^\circ C$.

Энергия и энтропия активации в случае карбоновых кислот сопоставимы со значениями, полученными для реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой при катализе тетраметиламмоний хлоридом ($E_a = 58.63$ кДж/моль, $\Delta S^\#_{90} = -156.64$ Дж/моль·К⁻¹) [5], с уксусной кислотой в присутствии тетраэтиламмоний бромида ($E_a = 76.7$ кДж/моль, $\Delta S^\#_{72} = -145.9$ Дж/моль·К) [9], метакриловой кислотой при катализе третичными аминами ($E_a = 77.7$ кДж/моль для триэтиламина и

79.7 кДж/моль для диэтиламиноэтанола, $\Delta S^\#_{80} = -113$ и -107 Дж/моль·К соответственно) [6]. Для 4-нитрофенола энергетические параметры сопоставимы с данными для реакции 3-нитро-, 3,5- и 2,4-динитрофенолов с эпихлоргидрином в присутствии тетрапропиламмоний бромида ($E_a = 87.2, 85.0, 93.7$ кДж/моль и $\Delta S^\#_{90} = -84.3, -102, -74.4$ Дж/моль·К соответственно) [8].

Приведенные данные согласуются с предположением о том, что реакция (1) в присутствии триалкиламинов, тетраалкиламмониевых солей, в том числе (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, протекает по единому механизму, предложенному ранее [8], когда промежуточным соединением является соль $R_3R'''N^+\bar{O}R'$:



Данный механизм включает равновесное взаимодействие: субстрат—кислота, субстрат—кислотный комплекс—основание (амин или аммониевая соль), приводящее к образованию соли типа $R_3R'''N^+\bar{O}R'$, которая далее в медленной стадии реагирует с субстратом. В реакциях (9) и (10) образуется одинаковая соль $R_3R'''N^+\bar{O}R'$, что вполне соответствует близким величинам констант скорости (см. табл. 2) в случае катализа триалкиламинами, в том числе (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлоридом. Участие оснований в быстрой стадии (9)—(11), приводящее к образованию соли $R_3R'''N^+\bar{O}R'$, объясняет, как отмечалось выше, высокую и практически одинаковую каталитическую активность триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей, pK_a которых отличаются на 10—15 порядков.

Кинетическое уравнение образования продукта P , описывающее реакции (8)–(13), в соответствии с установленными порядками реакции по реагенту и катализатору может быть описано уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 K_C [B]_0 [S]_0^2}{K_C [S]_0 + K_{B'}/K_S}, \quad (14)$$

где $K_{B'}$ — константа равновесия: $R'OH + R_3N$ (или $R'OH + R_3R'''NX$). С учетом того, что кислотный реагент $R'OH$ расходуется в быстрых стадиях (9)–(11) и (13), становится объяснимым тот факт, что изменение pK_a кислоты на 2 порядка приводит к изменению их реакционной способности приблизительно лишь в 2 раза (см. табл. 1).

Таким образом, предложенная схема механизма катализа реакции α -оксидов с кислотами, описываемая уравнениями (8)–(13), вполне соответствует гипотезе о едином механизме каталитического действия триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей с образованием промежуточной соли $R_3R'''N^+OR'$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено механізм каталітичного фенолізу та ацидолізу епіхлоргідрину (ЕХГ). Для пояснення каталітичної активності триалкіламінів та тетраалкіламонійових солей у реакціях нуклеофільних реагентів з α -оксидами в якості катализатора використано (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлорид, який отримано за реакцією триметиламоній хлориду з ЕХГ. Вивчено кінетику реакції ЕХГ з карбоновими кислотами та фенолами.

SUMMARY. The mechanism of catalytic acidolysis and phenolysis of epichlorohydrin (ECH) has been investigated. To explain the catalytic activity of trialkylamines and tetraalkylammonium salts in reactions of nucleophilic reagents with α -oxides, (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride has been used as a catalyst, the last one has been obtained by the interaction between trimethylammonium chloride and ECH. The kinetics of reaction of ECH with carboxylic acids and phenols has been studied.

1. Голубок Ю.О., Вьюнов К.А., Позолкова О.А. и др. // Журн. орган. химии. -1979. -**15**, № 10. -С. 2106—2112.
2. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, № 3. -С. 512—519.
3. Голубок Ю.О., Вьюнов К.А., Позолкова О.А. и др. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 2. -С. 327—331.
4. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. // Там же. -1966. -**2**, № 8 -С. 1469—1475.
5. Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А. // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 4. -С. 841—846.
6. Клебанов М.С., Кирьязов Ф.Ю., Шологон И.М. // Там же. -1984. -**25**, № 4. -С. 1004—1006.
7. Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Грищенко В.К. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 1. -С. 92—97.
8. Перепічка І.В. Автореф. канд. хім. наук. -Донецьк, 2001.
9. Usachov V. V., Shved E.N. // Mendeleev Commun. -2002. -**12**, № 3. -Р. 113—114.
10. Швец В.Ф., Ромашкин А.В. // Кинетика и катализ. -1972. -**13**, № 4. -С. 885—891.
11. Швец В.Ф., Ромашкин А.В., Юдина В.В. // Там же. -1973. -**14**, № 4. -С. 928—932.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
13. Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ред) и др. -М.: Совет. энциклопедия, 1963.
14. Pat. 4594452 USA / Н.К. Reimschuessel, М.А. Kocur. -Publ. 06.10.1986.

УДК 543.421:546.49

В.П. Антонович, И.В. Безлуцкая

К ИСТОРИИ СОЗДАНИЯ МЕТОДА ХОЛОДНОГО ПАРА — НЕПЛАМЕННОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

С привлечением различных литературных данных сделано заключение о приоритете ученых одесской школы химиков-аналитиков Н.С. Полуэктова, Ю.В. Зелюковой и Р.А. Виткун в создании основ метода непламенного атомно-абсорбционного определения ртути, получившего название метода холодного пара.

Ртуть, приоритетный элемент — токсикант, по разнообразию химических форм, низким значениям их предельно допустимых концентраций, особенностям превращений в объектах окружающей среды и организме человека в гигиеническом и экологическом плане занимает особое место в ряду тяжелых металлов [1, 2]. В соответствии с потребностями экологов, токсикологов, геохимиков в аналитической химии ртути [3] максимальное внимание уделено методам высочувствительного определения ее химических форм, включая наиболее опасные ртутьорганические соединения [4].

В обстоятельной монографии, посвященной экологическим и химико-аналитическим проблемам этого элемента, при сопоставлении возможностей и ограничений разных методов определения микроколичеств ртути автор констатирует высокую эффективность и широкое применение непламенной атомной абсорбции или метода холодного пара [2]. Глава 4.3 "Метод холодного пара" этой книги [2] начинается с исторической справки и современного изложения основ метода:

"Впервые метод холодного пара с непламенным атомно-абсорбционным определением паров восстановленной атомарной ртути (МХП–ААС) был предложен в 1963 г. сотрудниками Физико-химического института им. А.В. Богатского АН УССР (Одесса) [5, 6] и позднее в 1968 г. описан американскими учеными ("cold vapor" или CV) [7]. Основными стадиями МХП являются:

1) восстановление — растворенная ртуть в водной фазе восстанавливается до летучей атомарной ртути Hg^0 с использованием различных восстановителей;

2) аэрация — атомарная ртуть переводится в газовую фазу потоком инертного газа или воздуха, барботируемого через анализируемую жидкость;

3) детектирование — пары восстановленной ртути с потоком газа-носителя поступают в оптическое устройство, где измеряют их концентрацию, чаще всего поглощение излучения с длиной волны 253.7 нм".

К этой большой цитате необходимы некоторые уточнения. Первое, сугубо формальное: в 1963—1964 гг. организация, в которой работали Н.С. Полуэктов, Ю.В. Зелюкова и Р.А. Виткун, называлась одесскими лабораториями ИОНХ АН УССР. Второе замечание более существенное: в статье [5] еще нет элементов техники холодного пара. В ней описано традиционное пламенно-атомно-абсорбционное определение ртути с улучшенной чувствительностью за счет введения $SnCl_2$ в анализируемые растворы при их распылении в низкотемпературное пламя смеси пропан-бутана с воздухом. Лишь в последующих работах [6, 8, 9] было установлено, что при добавлении $SnCl_2$ к анализируемому раствору аналитические сигналы больше при потушенном пламени. Это означало, что атомизация ртути происходит без участия пламени, а для атомно-абсорбционного определения ртути необходимы и достаточны три стадии: восстановление $Hg(II)$ до Hg^0 ; выдувание воздухом атомарной ртути в стеклянную кювету с кварцевыми окошками; измерение поглощения парами ртути излучения ртутной лампы низкого давления, в котором максимальна эффективность резонансной линии (253.7 нм).

Справедливости ради надо отметить, что недостаточно точное отнесение первой публикации по методу холодного пара к 1963 г. в литературе встречается достаточно часто [10—13], как и отнесение к пионерам этого метода не только Н.С. Полуэктова и сотрудников, но и авторов [7] Хэтча и Отта [10, 12, 14—16]. Хотя в 70-е годы ряд авторов [17—19] недвусмысленно отмечали приоритет группы Н.С. Полуэктова в создании основ метода непла-

менного атомно-абсорбционного определения ртути, в ряде последующих публикаций [20—23] отсутствуют ссылки на статью [6], а авторами МХП названы Хэтч и Отт [7], что в историческом плане нельзя признать корректным.

Уважительное отношение к работам научных предшественников, чьи идеи и результаты подтолкнули к собственным новым решениям, продемонстрировано в статьях Н.С. Полуэктова и соавторов. В работе [5] дана ссылка на статью Вудсона [24], в преамбуле которой подробно рассмотрены различные методы (и соответствующие приборы) для обнаружения паров металлической ртути в воздухе. Автор [24], сотрудник научно-исследовательской лаборатории компании Джeneral Электрик, в которой использовали электростанции с ртутными испарителями и турбинами паров ртути, был озадачен созданием устройства для достоверного обнаружения металлической ртути в дымовых газах и воздушных смесях. Разработанный Вудсоном новый детектор паров элементной ртути в воздухе рабочей зоны основан на описанном еще в 1910 г. явлении рассеяния резонансной линии ртути 253.7 нм парами этого металла. Автор [24] установил зависимость величины поглощения излучения 253.7 нм от содержания атомарной ртути в воздухе, что послужило основой для количественных измерений.

Существенно, что во многих монографиях по атомно-абсорбционному анализу [25—28] ссылаются на статью [24], рассматривая ее как первую публикацию по использованию в аналитической химии явления поглощения света атомами элементов (задолго до работ Уолша и Алкемаде в 1955 г.). Однако считать [29, стр. 140], что в статье [24] впервые предложен принцип метода холодного пара, нельзя. Вудсон в своем приборе лишь использовал последнюю стадию этого метода — детектирование паров атомарной ртути в воздухе, где ее содержание не было связано с предварительными аналитическими процедурами восстановления соединений Hg (II) и выделения атомов ртути газом-носителем. Принципиальная возможность количественного выделения ртути из растворов после ее восстановления с помощью SnCl₂ впервые была показана в работе [30], авторы которой поглощали атомарную ртуть карбонатно-фосфатным раствором, окисляли перманганатом Hg⁰ до Hg (II) и определяли ионы ртути (II) фотометрически с помощью дитизона.

В своей основной работе по методу холодного пара [6] Н.С. Полуэктков и сотрудники, ссылаясь на статью [30], показали эффективность сочетания стадий восстановления Hg (II) и отгонки потоком воздуха Hg⁰ (предложенных в [30] Кимурой и Мил-

лером) с конечной процедурой измерения поглощения атомами ртути линии 253.7 нм (использованной Вудсоном).

В истории науки можно найти немало примеров, когда известные идеи и экспериментальные факты служили исходными моментами в создании качественно новых теорий и методов. Предшественники были у Д.И. Менделеева, Я. Гейровского, М.С. Цвета, однако их приоритет в создании, соответственно, периодического закона, полярографического анализа, хроматографии общепризнан. Предшественники метода холодного пара [24, 30] описали его отдельные стадии, но творчески их объединить в новый эффективный метод определения любых соединений ртути в разнообразных объектах впервые удалось одесским аналитикам [6].

Необходимо отметить, что используемые в настоящее время названия этого метода (холодного пара, непламенного атомно-абсорбционного определения ртути) появились в химико-аналитической литературе после работ группы Н.С. Полуэктова. Может быть это в сочетании со всем вышеизложенным послужило причиной того, что в истории аналитической химии [29], атомно-абсорбционной спектроскопии [31] вопрос об авторах МХП продолжает оставаться неоднозначным. Конечно, метод холодного пара пригоден для определения только ртути и основан на ее уникальных свойствах, в частности, на существовании в газовой фазе одноатомных паров ртути. Но благодаря селективности, высокой чувствительности, простоте аппаратного оформления МХП позволил прикладной аналитике решать самые разные и ранее проблемные задачи служб охраны окружающей среды, контроля качества продуктов питания, биомедицины и др.

Ограничен круг определяемых элементов (As, Se, Sb, Sn) атомно-абсорбционным методом с применением техники гидридной генерации. Но с ее использованием резко увеличились возможности высокочувствительного определения элементов-токсикантов селена и мышьяка. Тем не менее, кроме замечания о том, что идея метода была известна давно [22], история гидридной генерации в литературе освещена недостаточно.

В заключение можно отметить один методологически интересный аспект обсуждаемой темы. МХП может быть отнесен к немногим методам анализа, основы которого разработали не физики, биохимики, ботаники, а химики-аналитики.

Авторы этой статьи много лет работали рядом с Н.С. Полуэктовым и вместе с Ю.В. Зелюковой. Их приоритет в создании метода непламенного атомно-абсорбционного определения ртути у нас не выз-

вал сомнений. Мы полагаем, что в книге, изданной в 2007 г. к 30-летию Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины, у нас есть достаточно оснований без оговорок называть пионерами метода холодного пара одесских аналитиков Н.С. Полуэктова, Ю.В. Зелюкову и Р.А. Виткун.

Авторы выражают признательность Н.Н. Семенишину, И.И. Желтвяку, В.П. Городнюку за помощь в поиске необходимой литературы.

РЕЗЮМЕ. З використанням різних літературних даних зроблено висновок щодо пріоритету вчених одеської школи хіміків-аналітиків М.С. Полуєктова, Ю.В. Зелюкової та Р.О. Віткун у створенні основ методу безполум'яного атомно-абсорбційного визначення ртуті, який отримав назву методу холодної пари.

SUMMARY. On the base of different literature data the following conclusion was made: Odessa school of chemists-analysts by N.S. Poluektov, Yu.V. Zeliukova and R.A. Vitkun has a priority in the creation of bases for the non-flame atomic absorption mercury determination method entitled as cold-vapor method.

1. Трахтенберг И.М., Коришун М.И. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (Гигиенические и экологические аспекты). -Киев: Вищ. шк., 1990.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. -Новосибирск: Наука, 2000.
3. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. -М.: Наука, 1974.
4. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. // Журн. аналит. химии. -1996. -**51**, № 1. -С. 116—123.
5. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А. // Там же. -1963. -**18**, № 1. -С. 37—42.
6. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. // Там же. -1964. -**19**, № 8. -С. 937—942.
7. Hatch W.R., Ott W.L. // Anal. Chem. -1968. -**40**, № 14. -Р. 2085—2087.
8. Зелюкова Ю.В., Никонова М.П., Полуэктов Н.С. // Журн. прикл. спектроскопии. -1964. -**1**, № 4. -С. 374—376.
9. Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В., Виткун Р.А. //

- Получение и анализ веществ особой чистоты. -М.: Наука, 1966. -С. 163—167.
10. Thompson K.C., Reynolds G.D. // Analyst. -1971. -**96**, № 1148. -Р. 771—775.
 11. Ure A.M. // Anal. chim. acta. -1975. -**76**, № 1. -Р. 1—26.
 12. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. -Ленинград: Химия, 1983.
 13. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. -Севастополь: Изд-во Вебер, 2003.
 14. Lindstedt G. // Analyst. -1970. -**95**, № 1128. -Р. 264—271.
 15. Kirkbright G.F., Sargent M. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. -London; New York; San Francisco: Academ. Press., 1974.
 16. Tong S.L. // Anal. Chem. -1978. -**50**, № 3. -Р. 412—414.
 17. Omang S.H. // Anal. chim. acta. -1971. -**53**, № 2. -Р. 415—419.
 18. Chgilov S. // Talanta. -1975. -**22**. -Р. 205—232.
 19. Koirtiyohann S.R., Khalil M. // Anal. Chem. -1976. -**48**, № 1. -Р. 136—139.
 20. Topping G., Pizle J.M. // Anal. chim. acta. -1972. -**62**, № 2. -Р. 200—203.
 21. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. -М.: Мир, 1976.
 22. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. -М.: Химия, 1982.
 23. Hwai-Non Chou, Naleway C.A. // Anal.Chem. -1984. -**56**, № 9. -Р. 1737, 1738.
 24. Woodson T.T. // Rev. Scient. Instr. -1939. -**10**. -Р. 308—311.
 25. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. -М.: Наука, 1966.
 26. Elwell W.T., Gidley J.A.F. Atomic-Absorption Spectrophotometry. -New York: Pergamon Press., 1967.
 27. Ramirez-Munoz J. Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry. -Amsterdam: Elsevier Publ. Comp., 1968.
 28. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -М.: Химия, 1971.
 29. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. -М.: Изд. центр "Академия", 2007.
 30. Kimura Y., Miller V.L. // Anal. chim. acta. -1962. -**27**, № 4. -Р. 325—331.
 31. Львов Б.В. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 4. -С. 434—446.