

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 74
август
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ОРИСИК С.І. Особливості координації O-, N-, S-вмісних фізіологічно активних амбідентних лігандів у комплексних сполуках Ru(III), Rh(III), Pd(II) та перспектива їх використання 65
- СЕРЕДА О.А., ШТОКЛІ-ЕВАНС Г., ТИПЦІО І.В., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С., СЕМЕНИШИН Д.І. Кристалічна структура калій ітербій октаціаномолібдату (IV) гептагідрату 78
- ДЗЯЗЬКО Ю.С. Рухливість йонів Na⁺ і Cl⁻ у нанорозмірних частках, інкорпорованих у керамічну матрицю 82
- БРИЧКА С.Я., КОТБОЛ Л.Ю., ПРИХОДЬКО Г.П., БРИЧКА А.В. Вплив природи поверхні кремнеземних носіїв каталізаторів на синтез вуглецевих нанотрубок 85
- ЗІНОВІК О.В. Термодинаміка і властивості твердих розчинів системи Fe₃O₄—Mn₃O₄—Co₃O₄ 90

Електрохімія

- ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО М.Д., БАЙРАЧНИЙ Б.І. Особливості електрохімічного синтезу каталітичних сплавів вольфраму з металами родини феруму 98
- БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. Модель осциляцій струму при анодному розчиненні металу з утворенням пористої гідроксидної плівки в потенціостатичному режимі 104

Аналітична хімія

- ТРОХИМЧУК А.К., ЦИГАНОВИЧ О.А., ЗУЙ М.Ф., ІВАЩЕНКО Н.А., КРИВОШЕЯ Н.В. Сорбція селену (IV) на силікагелях з прищепленими сірковмісними лігандами та його визначення 110
- СИМОНОВА Т.М., ФЕДОТОВ О.М., БЛОДІД Г.С. Екстракція роданідних комплексів скандію в двофазних водних системах 113

Органічна хімія

- КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А., ПОПОВ А.Ф. Вплив структури амінів на швидкість і механізм їх реакцій з дихлоридом *транс*-1,2-ди(фенілсульфоніл)-1,2-ди(4-N,N-диметил-амінопіридиній)етена в ацетонітрилі 118

Інформація. Хроніка

- АНТОНОВИЧ В.П. До 100-річчя з дня народження В.А. Назаренко 122
- Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України — 50 років 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ОРЫСЫК С.И. Особенности координации O-, N-, S-содержащих физиологически активных амбидентных лигандов в комплексных соединениях Ru(III), Rh(III), Pd(II) и перспектива их применения	65
СЕРЕДА О.А., ШТОКЛИ-ЭВАНС Г., ТИПИЛО И.В., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., СЕМЕНИШИН Д.И. Кристаллическая структура калий иттербий октацианомолибдата (IV) гептагидрата	78
ДЗЯЗЬКО Ю.С. Подвижность ионов Na^+ и Cl^- в наноразмерных частицах, инкорпорированных в керамическую матрицу	82
БРИЧКА С.Я., КОТЕЛ Л.Ю., ПРИХОДЬКО Г.П., БРИЧКА А.В. Влияние природы поверхности кремнеземных носителей катализаторов на синтез углеродных нанотрубок	85
ЗИНОВИК О.В. Термодинамика и свойства твердых растворов системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$	90

Электрохимия

ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО М.Д., БАЙРАЧНЫЙ Б.И. Особенности электрохимического синтеза каталитических сплавов вольфрама с металлами семейства железа	98
БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. Модель осцилляций тока при анодном растворении металла с образованием пористой гидроксидной пленки в потенциостатическом режиме	104

Аналитическая химия

ТРОФИМЧУК А.К., ЦЫГАНОВИЧ Е.А., ЗУЙ М.Ф., ИВАЩЕНКО Н.А., КРИВОШЕЯ Н.И. Сорбция селена (IV) на силикагелях с привитыми серосодержащими лигандами и его определение	110
СИМОНОВА Т.Н., ФЕДОТОВ А.Н., БЕЛОДЕД А.С. Экстракция роданидных комплексов скандия в двухфазных водных системах	113

Органическая химия

КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А., ПОПОВ А.Ф. Влияние структуры аминов на скорость и механизм их реакций с дихлоридом <i>транс</i> -1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N,N-диметиламинопиридиний)этена в ацетонитриле	118
---	-----

Информация. Хроника

АНТОНОВИЧ В.П. К 100-летию со дня рождения В.А. Назаренко	122
Институту химии высокомолекулярных соединений НАН Украины — 50 лет	127

Contents № 8

Inorganic and Physical Chemistry

ORYSYK S.I. Peculiarity of coordination O-, N-, S-containing physiologically active ambidentates ligands in complex compounds of Ru(III), Rh(III), Pd(II) and prospect of their application . . .	65
SEREDA O.A., SHTOCKLI-EVANS H., TYPILO I.V., GLADYSHEVSKII R.Ye., SEMENYSHYN D.I. Crystal structure of potassium ytterbium octacyanomolybdate (IV) heptahydrate	78
DZYAZKO Yu.S. Mobility of Na ⁺ and Cl ⁻ ions in nanosized particles incorporated into ceramic matrix	82
BRICHKA S.Ya., KOTJOL L.Yu., PRYHOD'KO G.P., BRICHKA A.V. Effect of siliceous supporters catalysts surface nature on synthesis of carbon nanotubes	85
ZINOVIK E.V. Thermodynamics and properties of solid solutions in Fe ₃ O ₄ —Mn ₃ O ₄ —Co ₃ O ₄ system	90

Electrochemistry

VED' M.V., SAHNENKO M.D., BAIRACHNYI B.I. The peculiarities of electrochemical synthesis of the catalytic tungsten alloys with ferrum group metals	98
BOSHTAN O.A., NECHYPORUK V.V., TKACHUK M.M. The model of current oscillation under anodic dissolution which formation pore hydroxyl film at the potentiostatical conditions	104

Analitical Chemistry

TROFIMCHUK A.K., TSYGANOVICH Ye.A., ZUY M.F., IVASCHENKO N.A., KRYVOSHEIA N.V. Sorption of selenium(IV) on silica gels with grafted sulfur-contained ligands and its determination	110
SIMONOVA T.N., FEDOTOV A.N., BELODED A.S. The extraction of scandium thiocyanate complexes in two-phase aqueous systems	113

Organic Chemistry

KRAVCHENKO V.V., LUTSUK A.F., KOTENKO A.A., POPOV A.F. Influence of the structure amines on rate and mechanism their reaction with dichloride <i>trans</i> -1,2-di(phenilsulfonyl)-1,2-di(4-N,N-dimethylaminopiridinyl)eten in acetonitrile	118
---	-----

Information. News items

ANTONOVICH V.P. In memory of V.A. Nazarenko – to the 100 th anniversary	122
Institute of Chemistry of High-Molecular Compounds, NAS of Ukraine is 50	127

УДК (541.49+542.057+544.02+544.537):54-386:546(97+98)+547.(5+298.3)

С.И. Орысык

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ O-, N-, S-СОДЕРЖАЩИХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМБИДЕНТНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Ru(III), Rh(III), Pd(II) И ПЕРСПЕКТИВА ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Приведены обзорные данные по комплексообразованию Ru(III), Rh(III), Pd(II) с бензоилгидразонами салицилового альдегида, салицилальдимидами и функционально замещенным карботиоамидом. Показана возможность проведения целенаправленного синтеза ВКС, аддуктов и ионных ассоциатов, проявляющих свойства, перспективные для их применения в качестве аналитических реагентов при определении и извлечении ионов Ru(III), Rh(III), Pd(II) из промышленных электролитов, а также в качестве прекурсоров кардиотонических препаратов.

Известно, что соединения и материалы на основе платиновых металлов, в частности рутения, родия и палладия, обладают комплексом ценных физико-химических свойств, позволяющих применять их в качестве катализаторов в процессах гомогенного и гетерогенного катализа, для получения пленок и различного рода покрытий, для синтеза биологически активных соединений и аналитических реагентов. В ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины проводится целенаправленный синтез комплексов Ru, Rh и Pd с последующим исследованием их по логической цепочке: состав → строение → свойства → функция. При этом определение состава и строения координационных соединений осуществляется с помощью физико-химических методов исследования — элементного химического анализа, ЭСП, ИК, РФС, спектроскопии диффузного отражения, ЯМР H^1 , N^1 , C^{13} , термогравиметрии, РСА.

Функционирование комплексов изучается по двум направлениям: в качестве аналитических форм для определения и разделения Ru, Rh и Pd из природного и промышленного сырья [1—9]; как прекурсоры новых медпрепаратов для терапии сердечно-сосудистых заболеваний [10—17]. Поэтому синтез комплексных соединений основывается на принципе подбора хелатообразующих лигандов, характерных для биологических систем.

К таким лигандам относятся ароматические и гетероароматические гидразоны карбоновых кислот, азометины, производные тиомочевины, включающие в свой состав функциональные заместители — пиридин, пиримидин, которые сами по

себе являются фармакоформными. Для некоторых комплексов переходных металлов с приведенными классами органических лигандов характерна противоопухолевая, туберкулостатическая, противовоспалительная, противогрибковая, фунгицидная, иммуностимулирующая и кардиотоническая активность [10 и ссылки в ней, 18].

В синтетическом аспекте интерес к таким лигандным системам обусловлен наличием в составе их молекул ряда нуклеофильных центров и функциональных групп, геометрия размещения которых в сочетании с электронной конфигурацией металла-комплексообразователя может влиять на образование моно-, би- или полиядерных комплексов с различным способом координации лигандов. Поэтому исследование закономерностей комплексообразования их с ионами Ru(III), Rh(III) и Pd(II), отличающихся разной электронной конфигурацией, координационной способностью и сродством к донорным атомам, позволяет не только определить зависимость координационных возможностей лигандов от природы металла, но и изучить влияние природы лиганда на характер формирования координационного узла, а также расширить химические и биологические критерии отбора соединений, перспективных для практического применения.

Например, для гидразонов характерна амидоимидольная и/или тион-тиольная таутомерия. А присутствие подвижного атома водорода возле карбонильной группы способствует возможности целенаправленного синтеза разнотипных комплексов Ru, Rh и Pd с реализацией O-, N-, S-донорного

взаимодействия [2, 3, 8, 19—25]. Успех такого синтеза во многом зависит от подбора условий проведения реакции: pH среды, температуры и времени нагревания, стехиометрии и концентрации исходных компонентов, особенно при изучении комплексообразования ионов рутения(III), исходные реакционно активные формы которого являются сложными объектами исследования.

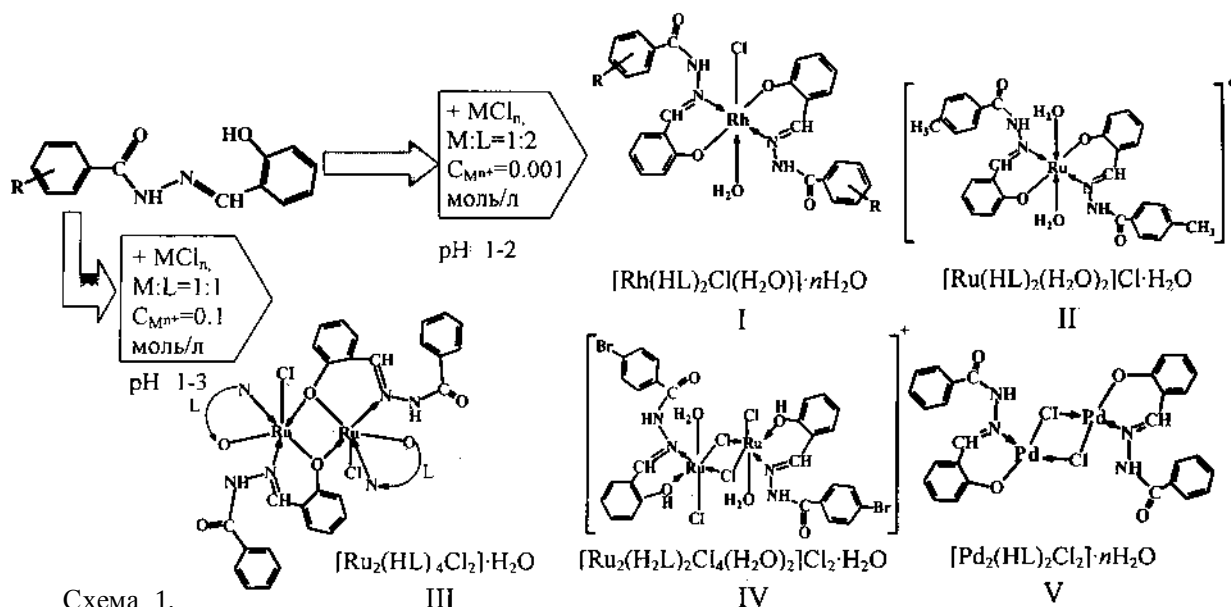
Известно, что в водных растворах хлорокомплексов рутения возможно присутствие разнообразных акватированных, гидролизированных полимерных соединений, склонных к окислительно-восстановительным превращениям, в силу чего можно ожидать существование многих комплексных форм, имеющих различный заряд [26, 27]. Сложность исследования реакций с участием Ru(IV) и Ru(III) связаны не только с многообразием форм существования ионов этого металла в растворах, но и с достаточно низкой скоростью взаимных превращений таких форм [26, 28]. Поэтому знание состояния рутения в растворах — один из ключевых вопросов при разработке методик, в которых измеряемый аналитический сигнал (например, полоса поглощения в ЭСП) существенно зависит от исходной формы металла в растворе. Выбор оптимальных методик синтеза зависит от уровня понимания особенностей поведения рутения. Например, в солянокислых и хлоридных растворах значительную роль при исследовании комплексообразования играет изучение электронных спектров поглощения (ЭСП) растворов как исходного RuCl_3 , так и синтезированных комплексов.

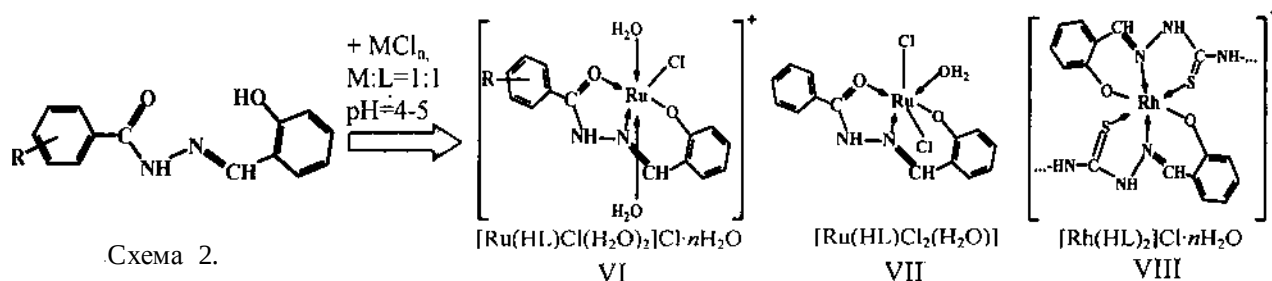
Анализ ЭСП исходного RuCl_3 показал, что

в диапазоне концентраций HCl (0.2—6 н.) в растворе существуют хлороаквакомплексные формы Ru(III) ($25800\text{—}27500\text{ см}^{-1}$) и Ru(IV) (20500 см^{-1}) [22, 23]. Однако в реакционной среде в условиях синтеза (нагревании на водяной бане в течение 15—60 мин) полоса поглощения, соответствующая *d-d*-переходам электронов иона Ru(IV) исчезает, в спектре остается только полоса поглощения в диапазоне от 24000 до 26000 см^{-1} , характерная для *d-d*-переходов в комплексном ионе Ru(III). Это указывает на то, что в условиях синтеза Ru(IV) восстанавливается до Ru(III) и в комплексообразовании принимает участие трехвалентная форма рутения, чему способствует наличие в реакционной среде спирта, нагревание и подбор pH-среды [26, 27]. Это подтверждают также и данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии синтезированных комплексов [32].

Для реализации в комплексах Ru(III), Rh(III) и Pd(II) амидной или тионной формы гидразона реакции следует проводить в кислой среде. При этом, в зависимости от стехиометрии исходных компонентов и времени нагревания систем, образуются комплексные соединения с преобладанием бидентатно-циклически координированных молекул гидразонов через атомы кислорода депротонированной OH-группы и азометиновый азот (схема 1).

При увеличении концентрации исходного металла до децимолярного его содержания в растворе происходит образование биядерных комплексных соединений рутения и палладия, в которых, в зависимости от pH, два атома металла связаны





между собой через мостиковые атомы хлора кислотного остатка или через мостиковый кислород депротонированной (ОН) группы лиганда (схема 1, соединения III—V).

При соотношении исходных компонентов 1:1 и увеличении pH до 4—5 гидразон, содержащий донорные заместители, координируется в амидной форме тридентатноциклически с участием в координации карбонильной группы (C=O) или C=S-группы для серосодержащих лигандов. При этом образуются комплексы как ионного (соединения VI, VIII), так и молекулярного (VII) характера (схема 2).

Следует также отметить, что в кислой среде гидразоны выступают в роли одноосновной кислоты, что приводит к образованию комплексов рутения и родия, в основном, ионного характера.

Существенный вклад при установлении особенностей строения исследуемых соединений внес метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС), позволяющий определить степень окисления элемента в соединениях, а также способ координации лигандов с оценкой их донорно-акцепторных свойств.

Например, разложение РФС линии Cl 2p на Гауссовские компоненты с большой точностью позволяет определить внешнесферные, внутрисферные, концевые и мостиковые атомы хлора в соединении. Внешнесферные атомы Cl несут отрицательный заряд, поэтому значение величины их энергии составляет ≤ 198.4 эВ. Внутрисферные атомы Cl соединений, в которых металл не связан с сильным донорным лигандом, имеют значения $E_{\text{св}} \text{Cl} 2p_{3/2} > 198.4$ эВ [29—32]. Компоненты с высокими значениями ($E_{\text{св}} = 199.3$ и 199.6 эВ) отвечают атомам хлора, связанным с Ru в концевом положении, а компоненты с более низкими значениями энергии связи, скорее всего, могут быть отнесены к мостиковым (198.2 эВ) и внешнесферным (197.5 эВ) атомам хлора. Наличие двух компонент Cl_K2p при 199.3 и 199.6 эВ может быть обусловлено разным пространственным размещением атомов хлора в молекуле данного комп-

лекса (рис. 1, а).

Значения $E_{\text{св}}$ максимума Ru3d_{5/2}-линии в РФС синтезированных комплексов составляют 281.4 — 282.6 эВ (рис. 1, б). Увеличение энергии связи Ru3d_{5/2} до 282.6 эВ связано с изменением природы координированного лиганда. Установлено, что в зависимости от способа координации и природы лиганда значение $\Delta E_{\text{св}}(\text{Ru} 3d_{5/2})$ составляет 1.2 эВ, что характерно для соединений Ru(III). При координации S-содержащего гидразона к иону Ru(III) значения $E_{\text{св}} 3d_{5/2} = 281.4$ — 281.5 эВ. При коор-

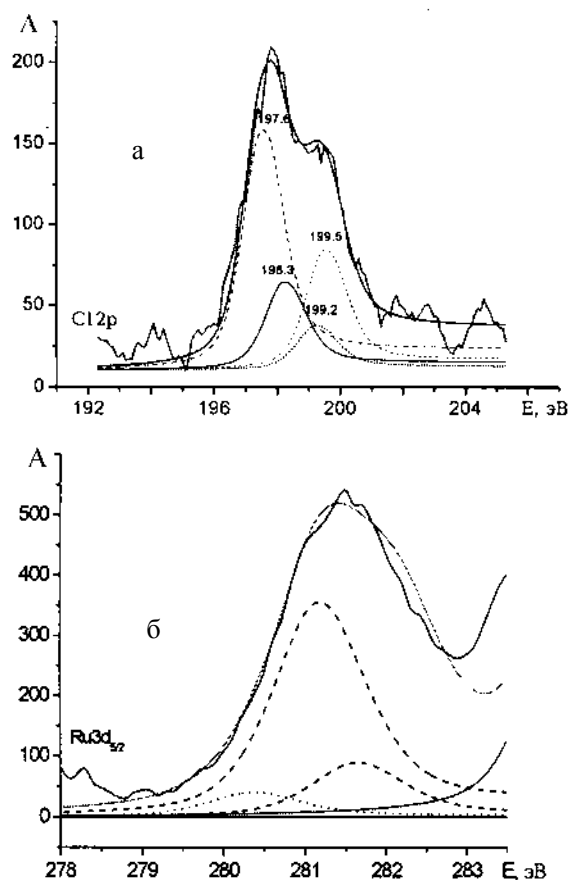
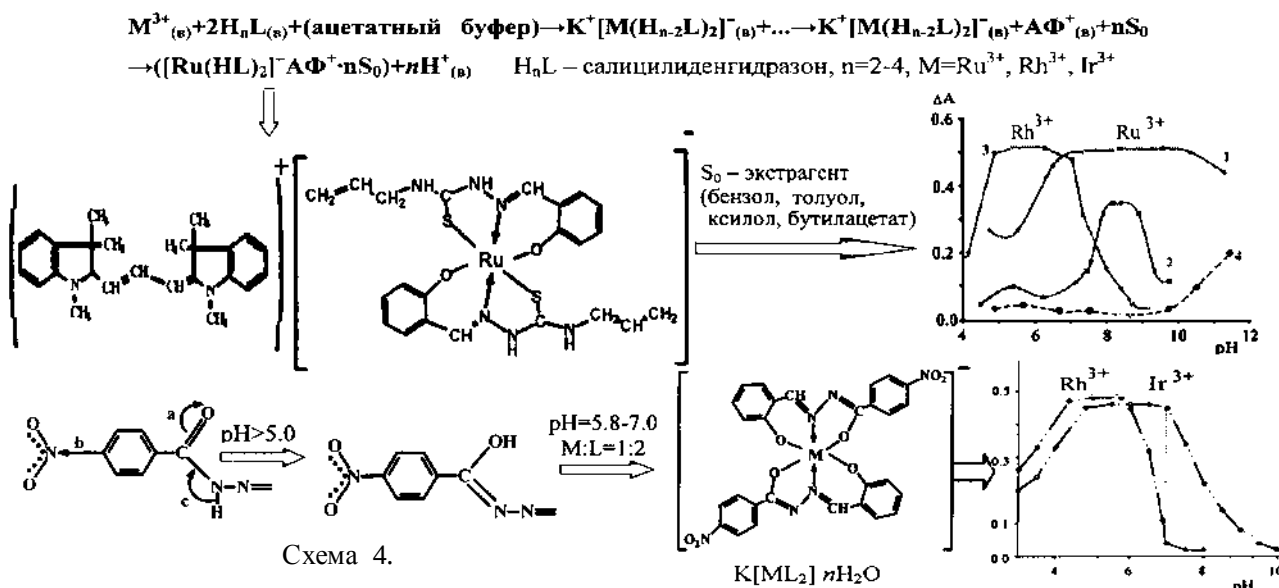
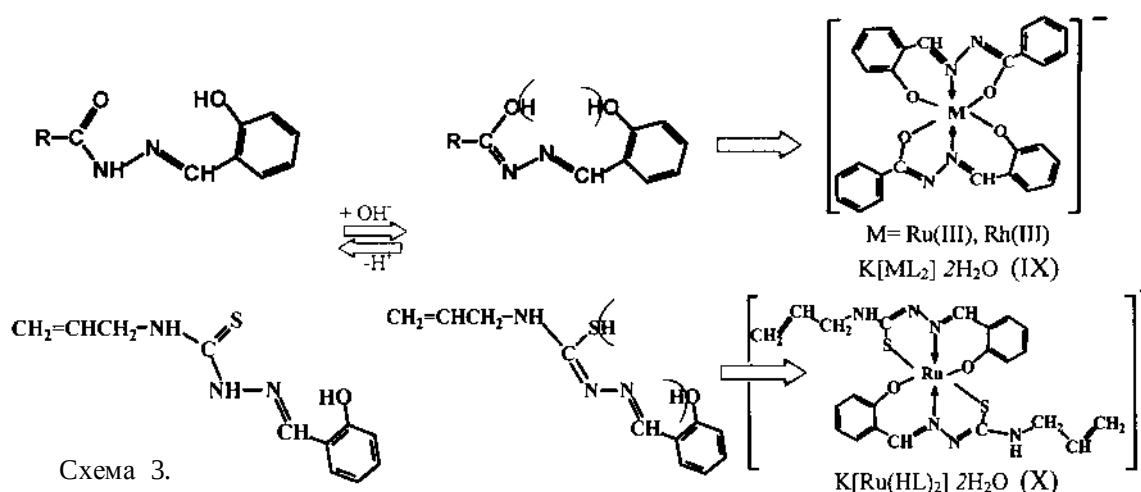


Рис. 1. РФС Cl2p-линии комплекса $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2p \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV) (а) и Ru3d_{5/2} комплекса $\text{K}[\text{Ru}(\text{HL})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X) (б).



динации гидразонов с акцепторными ($C=O$, NO_2) группами атомов $E_{св}Ru3d_{5/2}$ увеличивается до 282.3—282.6 эВ. Следует отметить, что молекула воды, расположенная в координационной сфере рутения, имеет первый потенциал ионизации 12.6 эВ, что, согласно [30, с. 88], позволяет ей также играть роль гипотетически акцепторного лиганда, влияющего на увеличение $E_{св}Ru3d_{5/2}$, не превышающей по значению $E_{св}Ru3d_{5/2}$ для трехвалентного состояния иона рутения.

В слабощелочной среде происходит переход гидразона в имидольную или тиольную форму, в результате чего при комплексообразовании две функциональные группы — OH , OH или OH , SH — могут депротонироваться (схема 3). Это приводит к тому, что гидразон может выступать в роли двухосновной кислоты с образованием ком-

плексов $Ru(III)$ и $Rh(III)$ анионного характера (соединения IX, X).

Нами было установлено, что анионные комплексы исследованных металлов, как и большинство комплексов $3d$ -металлов, образуют ионные ассоциаты (ИА) с основными красителями (схема 4), которые извлекаются полярными и неполярными органическими растворителями, что в дальнейшем было использовано нами для разработки экстракционно-фотометрического метода определения и извлечения Ru и Rh из вторичного сырья [1—9]. Важным моментом для такого рода исследований является то, что гидразоны, содержащие в своем составе акцепторные заместители вследствие преобладания в молекуле отрицательного индукционного эффекта (b), способны переходить в имидольную или тиольную форму уже при

$pH > 5$ (схема 4). Данная особенность способствует образованию анионного типа комплексных соединений Ru(III) и Rh(III) с гидразонами уже в слабокислой среде, что существенно упрощает определение этих металлов, поскольку в диапазоне pH 5—7 устраняется влияние большинства примесей, мешающих определению элементов. Установленный эффект применен для разработки экстракционно-фотометрического метода определения и извлечения Ru(III) и Rh(III) из вторичного сырья [4—7].

При определении оптимального интервала pH (схема 4), в котором наблюдается максимальное извлечение ионных ассоциатов платиновых металлов, было обнаружено, что интервалы pH для ИА Ru(III) и Rh(III) или Rh(III) и Ir(III) отличаются и имеют точку, в которой один металл извлекается максимально, а второй минимально. Кроме этого, оказалось, что существует различие во времени нагревания систем, которое влияет на скорость образования ИА Ru(III), Rh(III) и Ir(III) (рис. 2). Это было использовано для разработки экстракционно-фотометрического метода определения Ru(III) и Rh(III) или Rh(III) и Ir(III) одновременно, а также на этом основании разработан метод поэтапного экстракционного разделения элементов, включая и другие цветные металлы, такие, как кобальт, железо, медь и т.д. [4—7]. Также были рассчитаны основные аналитические показатели (табл. 1), в результате чего было установлено, что чувствительность разработанного нами метода определения рутения и родия на порядок выше известных в литературе других фотометрических методов [4—7].

Характерной структурной особенностью дан-

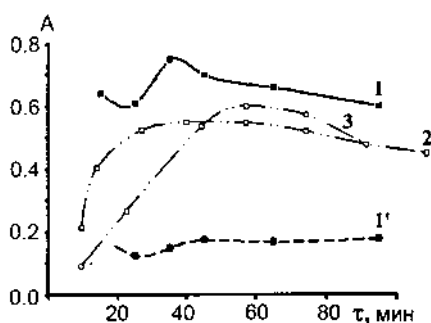


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов Ru(III), Rh(III) от времени нагревания систем Ru—Shatsk—АФ (1); Rh—Shatsk—АФ (2); Ir—Shatsk—АФ (3). $C_{\text{Shatsk}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{АФ}} = 6 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{Ru}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; 1' — контрольная кривая, Shatsk—АФ.

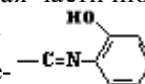
Т а б л и ц а 1

Химико-аналитические характеристики ионных ассоциатов Ru(III) и Rh(III)

Гидразон*	$pH_{\text{опт}}$	$\epsilon \cdot 10^5$	Обл. лин. Г.Г., мг/см ³	ГВ, мг/см ³	Кн. 10^{-9} , $n=5$
Rh(III)					
СГлНБК	7.5–9.8	1.12	0.008–5.1	0.0075	0.001
СГБК	8.5–9.8	0.66	0.007–6.1	0.0073	0.023
СГАТСК	4.8–7.0	0.70	0.008–7.1	0.0085	0.029
СГФУК	4.5–7.0	0.62	0.015–7.8	0.0154	0.045
Ru(III)					
СГАТСК	6.5–10.2	0.58	0.01–4.83	0.0085	0.185
СГФУК	7.8–9.3	0.21	0.01–8.5	0.015	0.704

* Салицилиденгидразоны *n*-нитробензойной кислоты (СГлНБК); бензойной кислоты (СГБК); аллилтиосемикарбоната (СГАТСК); фенилуксусной кислоты (СГФУК).

ного класса органических лигандов является акомпланарность их молекул, вызывающая частичное нарушение n, π -сопряжения фрагмента



с π -системой остальной части молекулы, что определяет различный характер передачи электронных эффектов заместителей R на реакционный центр лиганда. Поэтому природа заместителя R лигандов влияет на прочность связи металл—лиганд, что достаточно хорошо отражается в данных, полученных методами ИК-, ЭСП- и РФС-спектров [1—3, 20—24]. Это дало возможность применить метод корреляционного анализа для выяснения характера связи (M—L) в синтезированных комплексах.

Зависимость положения $\nu(C=N)$ индивидуальных лигандов от констант заместителей (σ_R), где R = *n*-CH₃, -C₆H₅, *m*-OCH₃, *m,n*-Cl, *m,n*-Br, *n*-NO₂ (рис. 3, а), имеет нелинейный характер, что хорошо согласуется с литературными данными. При координации к металлу азометинового азота с неподеленной парой электронов происходит перераспределение электронной плотности в молекуле, что вызывает в ИК-спектрах комплексов понижение значения $\nu(C=N)$ по сравнению с положением этой же частоты в индивидуальных гидразонах. Зависимость значения $\nu(C=N)$ комплексов от σ_R имеет U-образный характер, что свидетельствует об изменении характера связи металл—лиганд при варьировании заместителя R (рис. 3, б).

Существует также корреляционная зависи-

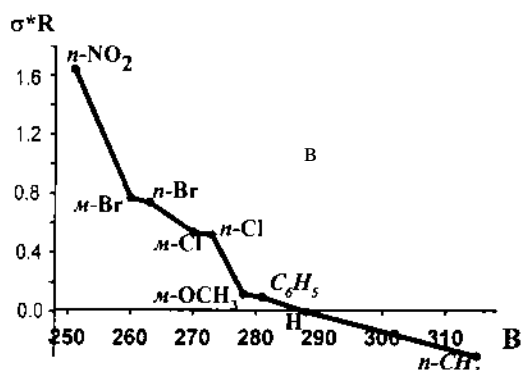
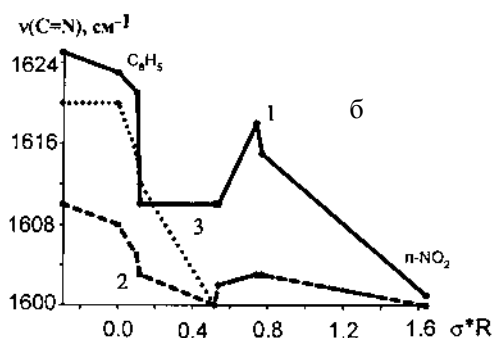
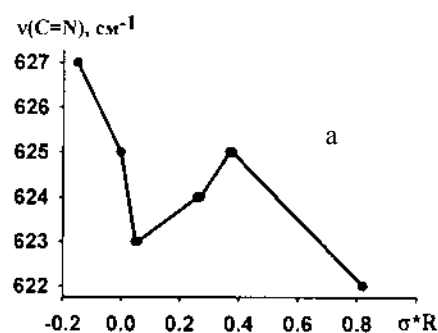


Рис. 3. Зависимости спектральных характеристик комплексов Rh(III) и гидразонов от σ -констант заместителей R: а — зависимость $\nu(\text{C}=\text{N})$ гидразонов от σ^*R ; б — $\nu(\text{C}=\text{N})$ комплексов катионных (1), анионных (2), молекулярных (3) от σ^*R ; в — σ^*R от параметра B катионных комплексов.

мость параметра (B) от констант Тафта (σ), количественно характеризующих эффективную электроотрицательность заместителей в мета- и пара-положении молекул органического лиганда. Электроноакцепторные заместители оттягивают электронную плотность с азометиновой группировки, что способствует образованию дативной связи $\text{M}-\text{O}_L$, следовательно, уменьшению B и упрочнению связи $\text{M}-L$ в целом, что хорошо отражено на кривой рис. 3, в.

Рассчитанные на основании ЭСП значения величин параметра B позволяют предположить, что в исследуемых комплексах рутения и родия с бензоилгидразонами карбоновых кислот преобладает преимущественно ковалентный характер связи ($\text{M}-\text{O}_L$), доминирующий над донорно-акцепторным $\text{M} \rightarrow \text{N}(\text{C}=\text{N})$.

При изучении термической стойкости комплексных соединений Ru(III), Rh(III) предложены схемы термических превращений координационных соединений родия(III) с учетом влияния на этот процесс природы молекул воды и/или ионов хлора, входящих в состав комплексов [21]. Химический элементный анализ, ИК-спектроскопические данные исходных координационных соединений и продуктов их термического разло-

жения показали, что деструкция комплексов Rh(III) с гидразонами салицилового альдегида происходит постепенно через поэтапные процессы отрыва кристаллизационной воды, радикальных фрагментов органических лигандов, молекул HCl , координационной воды, а также через процессы окисления продуктов термического разложения кислородом воздуха, что приводит к изменению координационного окружения родия и образованию конечных продуктов разложения, в том числе Rh_2O_3 (схема 5) [21].

Установлено, что моноядерное координационное соединение Rh(III) с салицилиденгидразоном нафтойной кислоты при нагревании до 235°C может преобразовываться в биядерный металлохелат, деструкция которого при более высоких температурах происходит аналогично остальным соединениям [21].

Исходя из анализа ЭСП и РФС, можно было бы предположить, что разложение комплексов, со-

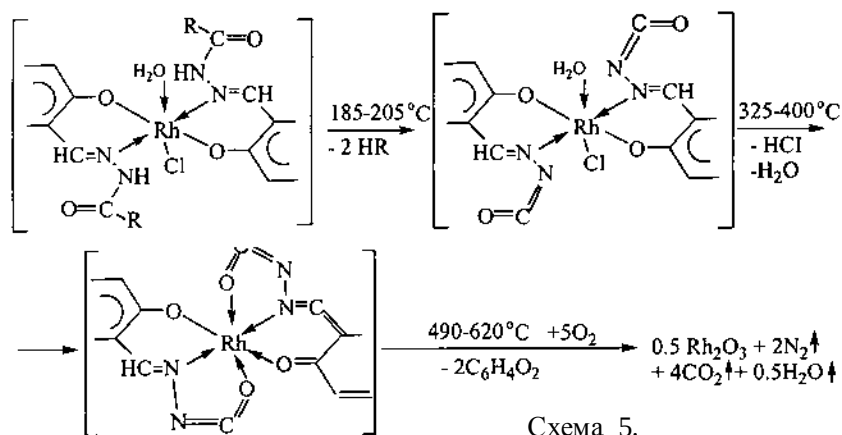


Схема 5.

держащих электроноакцепторные заместители в лигандах ($-\text{NO}_2$), должно начинаться при значительно более высоких температурах, нежели термолитиз комплексов с незамещенными или замещенными электронодонорными гидразонами. Однако эксперимент показывает, что разница в температурах разложения исследуемых комплексов незначительная. Разложение первых начинается при 198—210 °C, а вторых — при 185—191 °C [21] (табл. 2). Очевидно, это можно объяснить следующим образом: акопланарность молекул бензоилгидразонов приводит к нарушению p, π -сопряжения заместителя ароматического фрагмента молекулы, что препятствует прямому сопряжению заместителей с реакционным центром и эффект увеличения q_{π}^{N} в этом случае выражен слабее.

Соответственно и π -связь металл—лиганд по $P_{\pi}-d_{\pi}$ -механизму также должна быть ослаблена. Увеличивая π -электронную плотность на азометиновой группировке, электронодонорные заместители должны создавать конкурирующий эффект для передачи электронной плотности с заполненных d -орбиталей металла на азометиновую группировку, ослабляя дативную связь [33]. Однако в исследованных нами лигандах присутствует сильная акцепторная связь карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$), которая частично нивелирует эффект влияния донорных заместителей, что и приводит к небольшой разнице в температурах разложения синтезированных комплексов родия. Однако свой вклад в связь металл—лиганд электронодонорные заместители все же вносят. Полное терми-

Т а б л и ц а 2

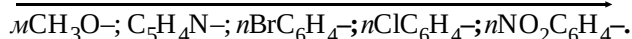
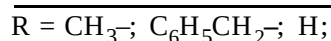
Данные термогравиметрического исследования комплексов Rh(III) с гидразонами салицилового альдегида

Комплекс	M_r	$T_{\text{эф}}, ^\circ\text{C}$	Тип эффекта	Фрагмент	Потеря массы, %	
					$\Delta m_{\text{эксп}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгнкк}})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	654.5	130	Эндо	$2\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.50
		198, 285	Эндо	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$	29.71	29.71
		465–650	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 5\text{O}_2$	44.69	45.39
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгнкк}})_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	636.5	650	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	20.15	19.40
		205	Эндо	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	23.98	24.82
		325, 400	2Эндо	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$	9.05	8.56
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгатск}})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	624.5	502–650	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 5\text{O}_2$	44.97	46.67
		650	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	22.00	19.95
		115	Эндо	H_2O	2.91	2.88
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгатск}})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	624.5	260	Эндо	HCl	5.95	5.84
		340	Эндо	$2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$	9.32	18.25
		515–630	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 8\text{O}_2$	50.82	52.70
$[\text{Rh}(\text{C}_{\text{гатск}})\text{H}_{\text{сгатск}}]$	570	630	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	21.00	20.33
		365	Эндо	$2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$	20.81	20.00
		520–640	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 8\text{O}_2$	56.11	57.72
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгбк}})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	652.5	640	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	23.08	22.28
		102	Эндо	$2\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.52
		191	Эндо	$2\text{C}_6\text{H}_6$	24.15	23.91
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгбк}})_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	634.5	249	Эндо	HCl	5.50	5.59
		502–710	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 5\text{O}_2$	43.89	45.52
		710	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	21.01	19.46
$[\text{Rh}(\text{H}_{\text{сгбк}})_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	634.5	185	Эндо	$2\text{C}_6\text{H}_6$	24.00	24.51
		350–400	Эндо	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$	8.50	8.59
		520–670	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} - 5\text{O}_2$	47.58	46.79
$\text{Na}[\text{Rh}(\text{C}_{\text{гбк}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	620	670	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3$	19.95	20.02
		108	Эндо	H_2O	2.95	2.90
		249	Эндо	$2\text{C}_6\text{H}_6$	24.52	25.16
$\text{Na}[\text{Rh}(\text{C}_{\text{гбк}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	620	510–720	Экзо	$2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{N}_2 + 3.5\text{CO}_2 - 5\text{O}_2$	41.62	42.90
		720	Остаток	$0.5\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	30.91	29.03

ческое разрушение комплексов с электронодонорными заместителями завершается при 570—630 °С, в то время как в случае комплексов с электроноакцепторными заместителями разрушение заканчивается только после 720 °С.

Высокие значения $\Delta\nu$ ($C=N$) для электроноакцепторных заместителей (рис. 1, б), по-видимому, можно объяснить усилением d_{π} - p_{π} -взаимодействия, являющегося результатом перехода электронов с d -заполненных орбиталей металла на низшую антисвязующую π^* -орбиталь лиганда, поскольку электроноакцепторные заместители R повышают способность этой орбитали принимать электроны [34].

Исходя из этих обобщений, по влиянию заместителей в лигандах на упрочнение связи ($M-L$) все исходные гидразоны можно построить по увеличению прочности связи металл—лиганд в следующий ряд:



Таким образом, методом корреляционного анализа показано, что для комплексов родия(III) с бензоилгидразонами салицилового альдегида комплексообразование определяется суммарным вкладом дативной связи, донорно-акцепторной σ -связи, π -связывания по d_{π} - p_{π} -механизму, причем вклад каждой из них зависит от электронного действия заместителей R в лигандах.

Следующим классом амбидентных лигандов, с которыми проводился синтез, являются салицилальдимины (HL^1 , схема 6), в молекулах которых благоприятное для комплексообразования размещение нуклеофильных центров обуславливает координацию их к ионам металла через 1, 2 или одновременно три донорных центра. При этом, как и в предыдущем случае, на тип образовавшегося комплексного соединения в значите-

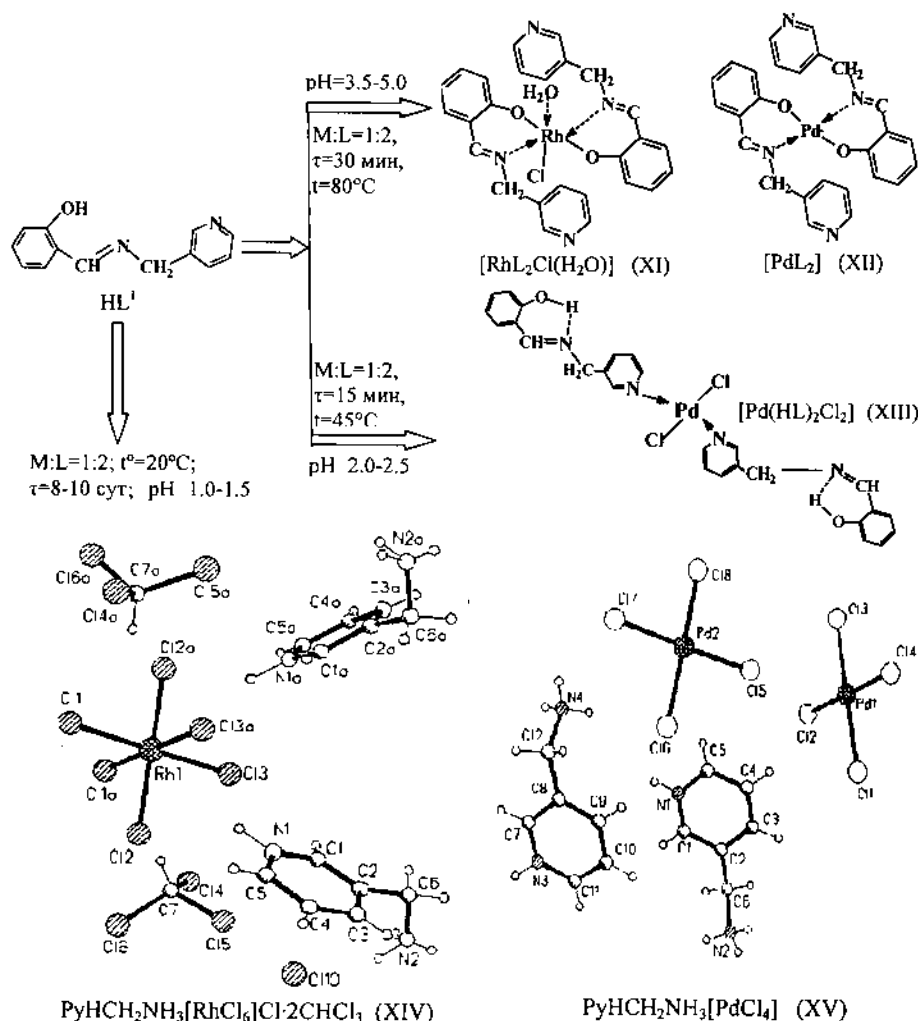


Схема 6.

льной степени влияют условия синтеза и природа металла [10, 13—16, 35—37].

В синтетическом аспекте природной особенностью салицилальдимина (HL^1) является размещение азометиновой группы ($CH=N$) в α -положении относительно фенольного ядра и β -положении относительно пиридина, что позволяет ему выступать в роли бидентатно-хелатирующего реагента. В слабокислой среде ($pH=4.0-5.0$) при умеренном нагревании реакционной смеси ($80^\circ C$) и стехиометрическом соотношении исходных компонентов 1:2 получены комплексные соединения XI, XII с координацией лиганда бидентатно-циклически с реализацией 6-членного хелатного металлоцикла. В силу различной природы металла-комплексобразователя, комплексы XI, XII отличаются формой координационного узла: шестиатомное окружение родия дополнено ионами хлора и молекулой воды, в то время как плоско-

квадратная форма координационного узла палладия сформирована полностью донорными атомами молекул лиганда (схема 6).

По-иному происходит взаимодействие Pd(II) с HL¹ в кислой среде при низшей температуре синтеза (45 °С). Присутствие внутримолекулярной водородной связи в молекуле лиганда и сродство палладия к азоту способствует в таких условиях к координации лиганда монодентатно (соединение XIII) через атом азота пиридинового ядра. При этом лигандная система в комплексе-аддукте полностью сохраняется [35—37].

Одной из особенностей данного класса органических лигандов является способность их к гидролизу в сильноокислых средах, в результате чего проходит распад азометина на исходные компоненты, например, амин и альдегид, как в случае синтеза соединений XIV, XV (схема 6). Гидролиз азометина (HL¹) происходит с течением времени (>1 сут), в результате чего в полученных ионных ассоциатах XIV, XV комплексные частицы [RhCl₆]³⁻ и [PdCl₄]²⁻ компенсированы протонированным амином PyHCH₂NH₃. Такие соединения играют достаточно важную роль в биохимии, так как из-за их неустойчивости они могут проявить высокую биологическую активность. Подобного рода соединения палладия и рутения известны в координационной химии как высокоактивные противоопухолевые препараты [38—40].

В отличие от HL¹ в салицилальдимине (HL²) ароматические ядра бензола и пиридина сопряжены между собой, а азометиновая группа атомов находится в α-положении к пиридиновому ядру, что обуславливает потенциально тридентатную природу лиганда. Однако тридентатноциклическая ко-

ординация его к металлу приводит к реализации одновременно шести- и четырехчленного металлоцикла, что энергетически не выгодно для комплексообразования. Как следствие, органические системы такого типа часто выступают в роли бидентатных лигандов, хотя в литературе встречаются данные, в которых указана их возможность образовывать комплексы с реализацией четырехчленного металлоцикла [41]. Поэтому исследование комплексообразования азометинных такого типа имеет большое значение в координационной химии для изучения влияния их тонкого строения и природы металла на структуру образующихся комплексов.

При варьировании условий синтеза комплексных соединений родия и палладия было установлено, что салицилальдимин HL² координируется к металлу в основном как бидентатный лиганд, выступая в роли одноосновной кислоты с реализацией классического шестичленного металлоцикла (схема 7, XVI—XIX). В зависимости от pH среды и стехиометрии исходных компонентов координационную емкость металла дополняют ионы хлора и/или молекулы воды [37]. Однако в более мягких условиях синтеза и стехиометрии исходных компонентов 1:1 получен комплекс палладия (XX), в котором салицилальдимин координируется тридентатноциклически с реализацией одновременно шести- и четырехчленного металлоциклов. Спектральным индикатором, свидетельствующим в пользу образования такого соединения, является ЯМР C¹³ ($\Delta\delta(C_1) = 2.851$, $\Delta\delta(C_4) = 2.433$, $\Delta\delta(C_6) = -1.009$, $\Delta\delta(C_7) = 1.093$, $\Delta\delta(C_9) = 1.602$, $\Delta\delta(C_{13}) = 3.050$, $\Delta\delta(C_{11}) = 3.118$, $\Delta\delta(C_{12}) = 2.720$ Å). Химические сдвиги сигналов C_{1-4,6} характеризуют

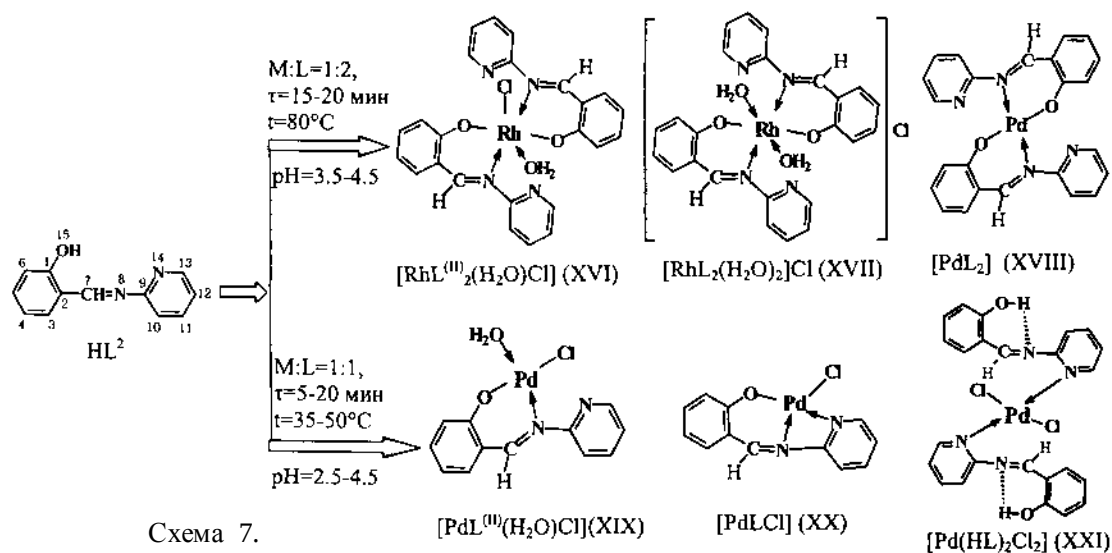


Схема 7.

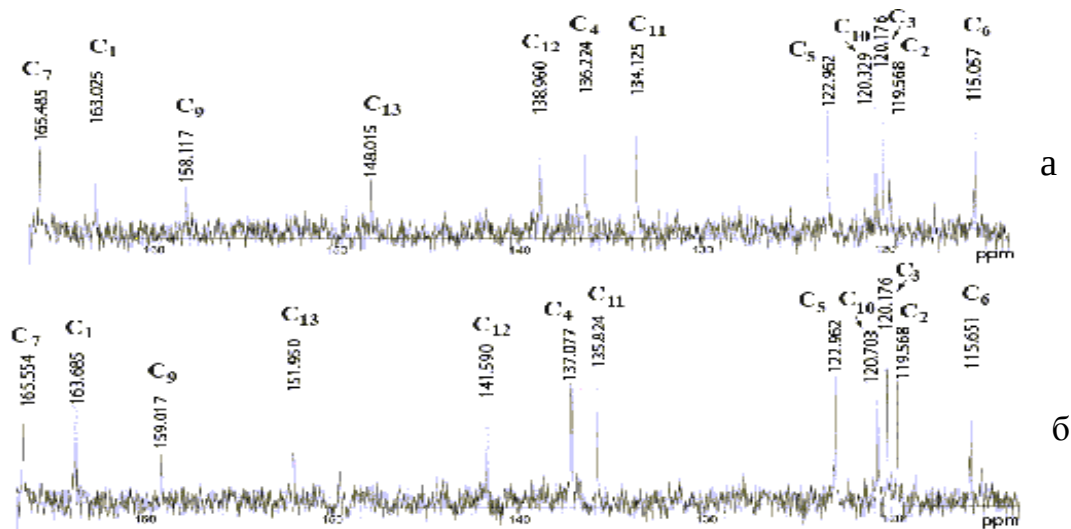


Рис. 4. ЯМР C^{13} комплексов $[PdL^{(II)}(H_2O)Cl]$ (XIX) (a); $[PdLCl]$ (XX) (б).

ют образование связи $Pd-O^{15}$, $C_{7,9} — Pd-N^8$, $C_{9,13,11,12} — Pd-N^{14}$ (рис. 4) [42].

Следует отметить, что в салицилальдимидах HL^1 и HL^2 размещение азометина в α -положении к фенольному ядру способствует образованию водородной связи $OH...N=CH$, наличие которой уменьшает вероятность координации лиганда к металлу азометиновым атомом азота в сильноокислой ($pH \leq 2$) среде, что приводит к образованию соединений XIII, XXI. То есть в случае образования комплексов — аддуктов XIII, XXI действуют правила конкурентной координации.

Вместе с коллегами из Института физиологии им. А.А. Богомольца НАН Украины нами были исследованы водорастворимые комплексные соединения Ru и Rh с гидразонами и гидроксизометинами на кардиотоническую активность [10—17]. Благодаря наличию в них ароматических, гетероароматических фрагментов и сопряженных связей прогнозировалась их эффективность как ловушек свободных радикалов, которые при открытии митохондриальных пор (МП) в патологических условиях состояния организма начинают проникать в цитозоль клетки. Это приводит к угнетению процессов окислительного фосфорилирования, развитию оксидативного стресса, нарушению Ca^{2+} -гомеостаза, развитию апоптоза и/или некроза клетки. Поэтому особую роль играют препараты, способные ингибировать открытие митохондриальных пор [43—47].

В ряде проведенных экспериментов было установлено, что комплексы Ru и Rh не только восстанавливали функцию кардиотонических препаратов — стабилизировали параметры сократите-

льной активности миокарда и максимальное давление в левом желудочке (табл. 3), но и устраняли причину их поражения, то есть проявляли эффект ингибирования МП.

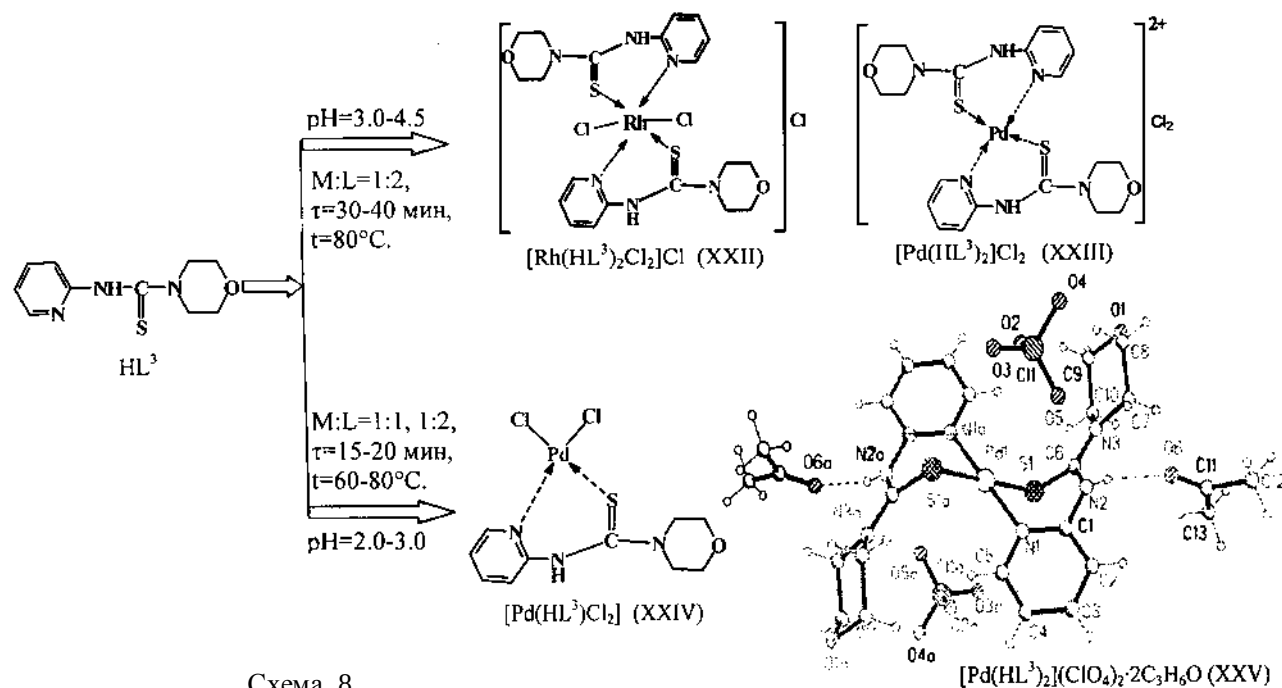
Еще одним важным классом органических лигандов для синтеза биологически активных комплексов являются гетероциклические тионы, в частности, производные тиомочевины и тиосемикарбазида, поскольку последние имитируют цистеин в металлоэнзимах и проявляют электронно-структурные свойства активных центров в "copper blue" протеинах [47]. Карботиоамид (HL^3) — бидентатный лиганд, в состав которого входят два "мягких" атома серы и азота, способствующих так называемому "мягкому-мягкому" взаимодействию его с хлоридами рутения и палладия. Кроме этого, морфолин и пиридин, входящие в состав молекулы HL^3 , являются фармакоформными. Поэтому синтез водорастворимых комплексов Rh(III) и Pd(II) имеет практическое значение [48—50].

Размещение карботиоамида (HL^3) в α -положении к пиридиновому ядру способствует координации его к металлу бидентатноциклически через серу и пиридиновый азот с реализацией шестичленного хелатного металлоцикла (схема 8) [51, 52]. Вариация условий синтеза (pH , температуры и времени нагревания, стехиометрия исходных компонентов и природа растворителя) влияют только на количество координированных молекул органического лиганда и кислотного остатка. Координационное окружение родия в комплексах XXII и XXIV дополнено ионами хлора в аксиальном и экваториальном положении. Особенностью координации HL^3 к металлу в комплексе XXV является

Т а б л и ц а 3

Изменения показателей кардиодинамики при ишемии/реперфузии изолированного сердца лабораторных крыс линии Вистар ($n=10$) в контрольных условиях

Показатели	Исход- ные данные	Введение ком- плекса	Реперфузия, мин					Предварительная перфузия раствором комплекса I (10 мкмоль/л, $n=10$)				
			5	10	20	30	40	5	10	20	30	40
$P_{\text{лж}}$, мм рт.ст.	122	120	43	59	56	61	63	75.4	100.4	104.5	100.7	103.0
dP/dt_{max} , мм рт.ст./с	11.2	9.5	4.02	5.1	5.12	4.83	4.96	4.9	8.6	9.8	10.2	12.0
dP/dt_{min} , мм рт.ст./с	3928	2585	1263	1739	2111	2252	2227	1728	2233	2384	2307	2188
	401	151	232	269	205	207	218	73.6	136	160	167	198
	1497	1366	582	775	903	928	958	845	1182	1285	1247	1165
	108	87	60	98	120	112	124	98.5	88	122	140	175
Коронарный поток, мл	8.3	8.36	5.95	5.62	4.4	3.83	3.45	9.3	8.8	7.2	6.06	5.5
	0.56	1.25	0.97	0.82	0.66	0.61	0.58	1.4	1.38	1.1	1	1
Конечное диастоличе- ское давление, мм рт.ст.	6.95	3.78	61.6	58	55	44.2	41	31.4	26.8	20.7	16.8	14.4
	0.83	1.4	6.5	4.9	6.3	5.3	5.95	5.1	5.2	4.1	2.7	3.2
Частота сердечных сокращений, уд/мин	215	181.4	197	180	178	178	177	175	184	177	166	163
	19	9.3	15.3	18	12	11	13	4.8	6.5	7	10	10



ся формирование двух шестичленных металлоциклов в форме несимметрической ванны. При этом комплексный катион компенсируют два перхлорат-аниона, находящиеся на расстоянии 3.75 Å от центрального атома палладия, а молекулы растворителя образуют водородные связи со свободной HN-группой лиганда длиной в 2.8

Å. Такого рода координационные соединения в физиологических концентрациях растворимы в воде, что способствует исследованию их биологической активности.

Таким образом, следует отметить, что ключевую роль в формировании разнотипных координационных соединений играют условия синтеза,

варьирование которых инициирует образование соответствующих активных форм исходных компонентов, что является основой целенаправленного синтеза комплексов заданного строения. Влияние природы лигандов на формирование различных соединений обусловлено стерически выгодным размещением в них нуклеофильных донорных центров и наличием внутримолекулярной водородной связи, что способствует координации их к металлу в той или иной таутомерной форме с реализацией как ВКС, так и аддуктов. Количество NH- и OH-ауксохромных групп в приведенных органических системах определяет их основность и возможность депротонирования.

По результатам исследования комплексообразования рутения(III) и родия(III) с бензоилгидразонами карбоновых кислот следует отметить, что благодаря свойству лигандов, в зависимости от pH, находиться в амидо-имидольном равновесии, в реакцию комплексообразования они вступают в качестве одно- (HL) или двухосновной (H₂L) кислоты, что приводит к образованию октаэдрических комплексов ионного или молекулярного характера. В таких соединениях гидразон координирован в качестве моно- (HL⁻) или дианиона L²⁻. В отличие от молекулярных комплексов ионные комплексы растворимы в воде и физрастворе, что позволяет исследовать их биологическую активность. Методом корреляционного анализа показано, что комплексообразование металлов с гидразонами определяется суммарным вкладом донорно-акцепторной σ-связи, π-связывания по p_π-d_π-механизму и дативной связью, причем вклад каждой из них зависит от электронного действия заместителя R в лигандах. Методом РФС и ЭСП установлено, что в условиях синтеза комплексов рутения, несмотря на сосуществование в растворе его трех- и четырехвалентных хлороакваформ, в полученных соединениях ион рутения находится в трехвалентном состоянии.

Исследования комплексообразования родия(III) и палладия(II) с салицилальдимидами показали, что присутствие внутримолекулярной водородной связи в молекулах лиганда и сродство палладия к азоту приводит к тому, что в кислой среде уменьшается вероятность депротонирования фенольной группы и образования ВКС. Несмотря на би- и тридентатную природу лигандов, в таких условиях происходит выделение аддуктов XIII, XXI с координацией лиганда монодентатно атомом азота пиридинового ядра. В сильноокислых растворах, при контактировании несмешивающихся фаз исходных компонентов без нагревания более

трех суток, происходит распад салицилальдимида на исходные компоненты, в результате чего амин играет роль катиона в полученных таким образом ионных ассоциатах XIV, XV. Такие соединения имеют важное значение в биохимии, поскольку из-за их неустойчивости они могут проявлять высокую биологическую активность. Подобного состава соединения Pd известны в координационной химии как высокоактивные противоопухолевые препараты [40, 53].

Автор выносит благодарность за помощь в постановке эксперимента сотрудникам ИОНХ Л.Н. Рыбачук, В.В. Бонь; за регистрацию ЯМР Н¹, С¹³ и РСА — сотрудникам ИОХ В.В. Пирожено, А.М. Чернеге; за исследование кардиотонической активности комплексов — сотрудникам Института физиологии А.Ю. Богуславскому, А.В. Дмитриевой, В.Ф. Сагачу; за возможность выполнения работы в рамках проектов НТЦУ 4120 и договора НАНУ 109/07-Н — руководителю отдела №2 ИОНХ В.И. Пехню и директору ИОНХ академику С.В. Волкову.

РЕЗЮМЕ. Приведено огляд даних по комплексоутворенню Ru(III), Rh(III), Pd(II) з бензоїлгідразонами салицилового альдегіду, салицилальдімідами та функціонально заміщеним карботіоамідом. Показано можливість проведення цілеспрямованого синтезу ВКС, аддуктів та йонних асоціатів, що проявляють властивості для перспективного їх використання в якості аналітичних реагентів при визначенні та вилученні йонів Ru(III), Rh(III), Pd(II) із промислових електролітів, а також як прекурсорів кардіотонічних препаратів.

SUMMARY. Review data on complex formation of Ru(III), Rh(III), Pd(II) with benzoilhydrazones of salicylic aldehyde, salicylaldehydes and functionally replaced carbothioamides are cited in given article. The opportunity of carrying out of purposeful synthesis of complexes, adducts and ionic associates, showing properties, perspective for their application as analytical reagents is shown at definition and extraction of ions Ru(III), Rh(III), Pd(II) of industrial electrolytes, and also as precursors of cardiotonic preparations.

1. Волков С.В., Орисик С.І., Пехню В.І., Чундак С.Ю. // Укр. хим. журн. -2001. - **67**, № 7. -С. 7—12.
2. Волков С.В. Орисик С.І., Пехню В.І., Чундак С.Ю. // Там же. -2002. -**68**, № 3. -С. 58—60.
3. Орысык С.І., Рыбачук Л.Н., Пехню В.І., Волков С.В. // Там же.-2005. -**71**, № 11—12. -С. 102—108.
4. Пат. №42451, Україна, МПК G 01 N 31/22, С 01 G 55/00 -№ 2001021411. -Заявл. 28.02.2001. -Опубл. 15.10.2001. -Бюл. №9.
5. Пат. №42450, Україна, МПК G 01 N 31/22, С 01 G 55/00. -№ 2001021410. -Заявл. 28.02.2001. -Опубл. 15.10.2001. -Бюл. №9.

6. Пат. №15575, Україна, МПК G 01 N 31/22, C 01 G 55/00. -№ 200511969. -Заявл. 13.12.2005. -Опубл. 17.07.2006. -Бюл. №7.
7. Пат. №16213, Україна, МПК G 01 N 31/22, C 01 G 55/00. -№ 200603406. -Заявл. 13.12.2005. -Опубл. 17.07.2006. -Бюл. №7.
8. Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // XXII Международ. Чугаевская конф. по координац. химии. -Кишинев, 2005. -С. 482.
9. Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. II. -С. 80.
10. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**69**, № 11-12. -С. 5—16.
11. Орысык С.И., Пехньо В. И., Рыбачук Л. Н. и др. // Сб. тез. XXI Международ. Чугаевская конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 75—77.
12. Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. и др. // XXII Международ. Чугаевская конф. по координац. химии. -Кишинев, 2005. -С. 171—173.
13. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Volkov S.V. // The Younger European Chemists' Conf. Highlights of European Chem. Res. and R&D. -Brno, 2005. -№ 3.
14. Орысык С.И., Пехньо В.И., Бонь В.В., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 36.
15. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 136.
16. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V. // Abstr. of the 13th Int. Conf. on Biological Inorg. Chem. -July 15-20, 2007. -Vienna, Austria. -P.090. release in JBIC-2007. -Vol. 12, Suppl. 1, July 2. -P. 49.
17. Орысык С.И., Пехньо В.И., Бонь В.В. и др. // XXIII Международ. Чугаевская конф. по координац. химии. -Одесса, 2007. -С. 203—205.
18. Райснер Э., Арион В.Б., Кеплер Б.К. и др. // Рос. хим. журн. -2004. -**58**, № 4. -С. 137—139.
19. Чундак С.Ю., Орысык С.И., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 3—7.
20. Волков С.В., Пехньо В.И., Чундак С.Ю., Харьковская Л.Б. // Там же. -2001. -**67**, № 3. -С. 3—6.
21. Волков С. В., Орысык С.И., Пехньо В. И., Чундак С. Ю. // Там же. -2002. -**68**, № 1. -С. 3—11.
22. Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Орысык С.И., Волков С.В. // Там же. -2003. -**69**, № 3 -С. 5—9.
23. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 770—778.
24. Пехньо В.И., Костроміна Н.А., Орысык С.И., Рыбачук Л.М. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 7. -С. 22—32.
25. Пат. №15576, Україна, МПК G 01 N 31/22, C 01 G 55/00 -№ 200511970. -Заявл. 13.12.2005. -Опубл. 17.07.2006. -Бюл. №7.
26. Башилов А.В., Кузьмин Н.М., Нестеров А.А., Рунов В.К. // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 4. -С. 743—751.
27. Буслаева Т.М., Симанова С.А. // Кординац. химия. -2000. -**26**, № 6. -С. 403—411.
28. Алимарин И.П., Шленская В.И., Кураташвили З.А. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 3. -С. 477.
29. Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 3. -С. 291—318.
30. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
31. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.
32. Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И. и др. // XVIII Международ. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 195.
33. Van Putten A., Pavlik J.W. // Tetrahedron. -1971. -**27**. -P. 3007.
34. Коган В.А., Егоров А.С., Осипов О.А. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 8. -С. 2091—2095.
35. Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V., Orysyk V.V. // Polish J. Chem. -2006. -№ 11. -**80**. -P. 1767—1779.
36. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 3. -С. 409—417.
37. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 1-2. -С. 71—74.
38. Райснер Э., Арион В.Б., Кеплер Б.К. и др. // Рос. хим. журн. -2004. -**58**, № 4. -С. 137—139.
39. Балакаева Т.А., Канищева А.С., Горбунова Ю.Е. и др. // Координац. химия. -1999. -**25**, № 2. -С. 127—132.
40. Ефименко И.А. // Там же. -1998. -**24**, № 4. -С. 282—286.
41. Гарновский А.Д. // Там же. -1998. -**34**, № 3. -С. 215—221.
42. Бородин Г.С., Бородин И.Г., Ураев А.И. и др. // Рос. хим. журн. -2004. -**48**, № 1. -С. 117—124.
43. Brookes P.S., Yoon Y., Robotham J.L. et al. // Amer. J. Physiol. -2003. -**287**. -P. 817—833.
44. Cuzzocrea S., Reiter R. // Europ. J. Pharm. -2001. -**426**. -P. 1—10.
45. Weiss J.N., Korge P., Honda H.M., Ping P. // Circ. Res. -2003. -**93**. -P. 292—301.
46. Halestrap A. // The Biochemist. -2000. -**78**. -P. 19—24.
47. Tarlok S., Lobana S. // Proc. Indian Acad. Science (Chem. Sci). -2000. -**112**, № 3. -P. 323—329.
48. Singh R.V., Fahmi N., Biyala M.K. // J. Iranian Chem. Soc. -2005. -**2**, № 1. -P. 40—47.
49. Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Sordo J. // Coord. Chem. Rev. -2000. -**209**. -P. 197—261.
50. Pandey O.P., Sengupta S.K., Mishra M.K., Tripathi C.M. // Bioinorg. Chem. and Applications. -2003. -**1**. -P. 35—48.
51. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. -2007. -**26**, № 13. -P. 2935—2941.
52. Пат. № 23202, Україна, МПК G 01 N 31/22, C07 D, C 01 G 55/00 -№ 200723202. -Опубл. 10.05.2007.
53. Бубновская Л.Н., Вольгин М.Е., Ганусевич И.И. и др. // Рос. хим. журн. -1998. -**42**, № 5. -С. 128—140.

О.А. Серета, Г. Штоклі-Еванс, І.В. Типіло, Р.Є. Гладішевський, Д.І. Семенишин

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

КАЛІЙ ІТЕРБІЙ ОКТАЦІАНОМОЛІБДАТУ (IV) ГЕПТАГІДРАТУ

Проведено дослідження кристалічної структури $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ рентгенівським методом монокристалу. Сполука кристалізується у триклінній сингонії, просторова група $P-1$, $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ для 3591 незалежних відбиттів. Координаційним многогранником атомів молібдену є деформована тригональна призма з двома додатковими атомами $[\text{Mo(CN)}_8]$, а атомів ітербію — тетрагональна антипризма $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Частина ціаногруп є містковими і координуються з атомами молібдену та ітербію через атоми вуглецю і нітрогену відповідно, утворюючи через атоми калію полімерну 3D-структуру. Формулу координаційного полімеру можна записати у вигляді $\{[\text{K(H}_2\text{O)}][\text{Yb(H}_2\text{O)}_4][\text{Mo(CN)}_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Кристалічні структури октаціаномолібдатів (IV) вивчені для сполук $\text{K}_4[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Rb}_4[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2], $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2]. В залежності від природи катіону зовнішньої сфери і кількості молекул кристалізаційної води координаційний поліедр $[\text{Mo(CN)}_8]$ має різну будову: площинний додекаедр у калієвій солі, в рубідієвій — аксіальний додекаедр, в амонійній — осьовий додекаедр та антипризма.

Кристалічні структури октаціаномолібдатів (IV) рідкісноземельних елементів на даний час не вивчалися. Тому метою дослідження є вивчення кристалічної структури калій ітербій октаціаномолібдату (IV) гептагідрату.

Синтез октаціаномолібдатів (IV) рідкісноземельних елементів описано в роботі [3]. Ми повторили синтез комплексу за цією методикою, але змінили умови одержання $\text{H}_4[\text{Mo(CN)}_8]$, яку одержували, пропускаючи розчин $\text{K}_4[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ через катіоніт КУ-2 в H^+ -формі. Розчин кислоти обробляли карбонатом ітербію до припинення виділення CO_2 . Одержаний розчин ставили на повільну кристалізацію при кімнатній температурі в темному місці. Через кілька місяців одержали монокристали, придатні для рентгеноструктурного дослідження.

Масив дифрактометричних даних одержали на дифрактометрі STOE IPDS [4] при температурі 173 К з використанням MoK_α -випромінювання (графітовий монохроматор, Φ -сканування, $0-200^\circ$, крок $\Delta\Phi=1.0$, експозиція 3 хв, 2Θ в межах $3.27-52.1^\circ$, $d_{\min}-d_{\max}=12.45-0.81$ Å. Структура розв'язана прямими методами з використанням програм SHELX-97 [5, 6]. Атоми гідрогену локалізовані за допомогою різницевого синтезу Фурує і уточнені в анізотропному наближенні з використанням повноматричного методу найменших

квадратів по F^2 . Емпірична корекція на абсорбцію проведена з використанням DELREFABS в PLATON [7], фактори трансмісії: $T_{\min}/T_{\max}=0.179/0.423$. Кристалографічні дані для структури $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ зареєстровані в Кембріджському центрі кристалографічних даних CCDC № 670611.

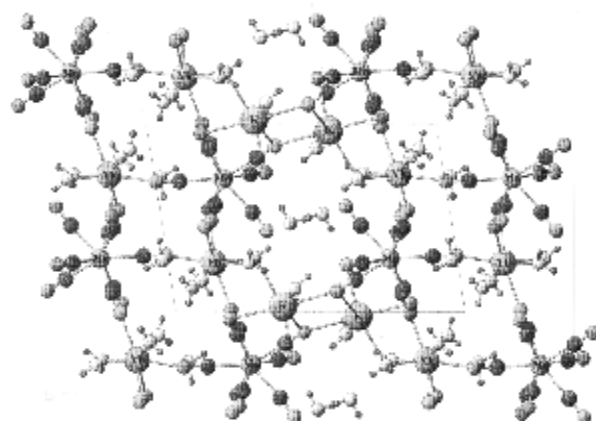


Рис. 1. Проекція структури $\{[\text{K(H}_2\text{O)}][\text{Yb(H}_2\text{O)}_4][\text{Mo(CN)}_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ вздовж напрямку $[100]$.

Проекція структури комплексу (рис. 1) зображена в PLATON [7]. Кристалографічні характеристики $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і деякі експериментальні параметри подано в табл. 1. Координати атомів і еквівалентні ізотропні температурні параметри структури наведені в табл. 2, вибрані довжини зв'язків і кути — в табл. 3, положення і ізотропні параметри H-атомів — в табл. 4.

З результатів рентгеноструктурного дослідження можна зробити висновок, що кристалічна структура $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ складається з двох структурних блоків $[\text{Mo(CN)}_8]$ та $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Координаційні многогранники атомів молібдену,

Т а б л и ц я 1

Кристаллографічні дані для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Параметри	Характеристики	Параметри	Характеристики
Колір кристала	Жовтий	Випромінювання	MoK_α
Розмір кристала	0.30×0.23×0.15 мм	Довжина хвилі	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{YbKN}_8\text{O}_7\text{Mo}$	Кут	$2.29 < \theta < 26.16^\circ$
Молярна маса	$M_r = 642.35$	Кількість виміряних відбить	7018
Кристалічна сингонія	Триклінна	Кількість незалежних відбить	3591
Просторова група	$P-1$	Кількість відбить з $I > 2\sigma(I)$	3093
Параметри комірки	$a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2) \text{ \AA}$, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$	Фактор усереднення	$R_{\text{int}} = 0.0309$
Об'єм комірки	$970.6(2) \text{ \AA}^3$	Кількість уточнених параметрів	259
Кількість формульних одиниць	$Z=2$	Фактори збіжності	$R=0.0342$, $wR=0.0833$, $S=1.139$; $R=0.0262$, $wR=0.0665$ для $I > 2\sigma(I)$
Густина (розрахована)	$D_x = 2.198 \text{ г/см}^3$	Різницева електронна густина	$\rho_{\text{min}} = -1.077$, $\rho_{\text{min}} = -1.077$, $\rho_{\text{max}} = 0.950 e \text{ \AA}^3$
Лінійний коефіцієнт абсорбції	$\mu=5.694 \text{ мм}^{-1}$	Температура	$T = 173(2) \text{ К}$

Т а б л и ц я 2

Координати атомів ($\text{\AA}$) і еквівалентні ізотропні параметри теплового коливання атомів ($\text{\AA}^2$) для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	0.28202(7)	0.28520(5)	0.23292(3)	0.0093(1)	N(8)	0.4054(8)	0.0092(6)	-0.1918(4)	0.0183(11)
Yb(1)	0.33605(3)	0.26383(3)	-0.15723(2)	0.0112(1)	C(1)	0.2826(8)	0.2985(6)	0.0830(4)	0.0144(17)
O(1)	0.5923(7)	0.1299(5)	-0.0721(3)	0.022(16)	C(2)	0.1296(9)	0.1263(6)	0.2016(4)	0.0166(19)
O(2)	0.5436(7)	0.2608(5)	-0.2779(3)	0.0233(16)	C(3)	0.1874(9)	0.1738(7)	0.3617(4)	0.0192(19)
O(3)	0.1831(6)	0.2885(5)	-0.3015(3)	0.0187(12)	C(4)	0.2149(9)	0.4648(7)	0.3159(5)	0.0184(17)
O(4)	0.0896(7)	0.1679(5)	-0.1058(4)	0.0262(16)	C(5)	0.5004(9)	0.2607(7)	0.3308(4)	0.0176(17)
N(1)	0.2879(8)	0.3014(6)	0.0018(4)	0.0189(17)	C(6)	-0.0259(9)	0.5741(6)	-0.1917(4)	0.0151(17)
N(2)	0.0467(9)	0.0434(6)	0.1836(4)	0.0258(19)	C(7)	0.5709(8)	0.5496(7)	-0.1710(4)	0.0134(17)
N(3)	0.1417(9)	0.1107(7)	0.4316(4)	0.0296(19)	C(8)	0.5117(8)	-0.0961(6)	-0.2085(4)	0.0118(17)
N(4)	0.1830(8)	0.5650(6)	0.3566(4)	0.0203(17)	O(5)	0.4950(7)	0.1220(6)	-0.4236(3)	0.0253(14)
N(5)	0.6105(8)	0.2513(6)	0.3941(4)	0.0246(17)	O(6)	0.2945(10)	0.4740(6)	0.5590(4)	0.046(2)
N(6)	0.1081(8)	0.4890(6)	-0.1706(4)	0.0183(11)	O(7)	0.8070(7)	0.2749(6)	0.0199(4)	0.0356(17)
N(7)	0.4943(8)	0.4558(6)	-0.1453(4)	0.0190(17)	K(1)	0.1488(2)	0.02742(15)	-0.37263(10)	0.0223(4)

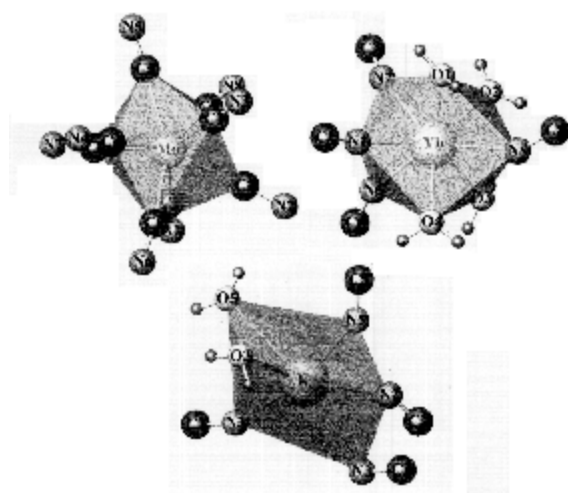
ітербію та калію в структурі комплексу зображено на рис. 2. Атоми молібдену в структурі займають одну правильну систему точок і оточені кожен вісьмома ціаногрупами у вигляді деформованої тригональної призми з двома додатковими атомами. Як видно з табл. 3, відстані Mo–C знаходяться в межах 2.135(6)—2.171(7) $\text{\AA}$, довжи-

ни зв'язків $\text{C}\equiv\text{N}$ змінюються від 1.138(9) до 1.171(8) $\text{\AA}$. У многограннику $[\text{Mo(CN)}_8]$ сегменти Mo–C $\equiv\text{N}$ є майже лінійними, а величини кутів MoCN змінюються від 173.8(5) до 178.8(5) і дещо відрізняються від 180° . Атоми ітербію одночасно оточені чотирма ціаногрупами (положення N(1), N(8), N(6), N(7)) і чотирма молекулами води

Т а б л и ц я 3

Вибрані міжатомні відстані і кути в структурі $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атоми	δ (Å)	Атоми	δ (Å)	Атоми	ω (°)	Атоми	ω (°)
Mo(1)–C(1)	2.145(6)	Yb(1)–N(7)	2.374(6)	C(1)–Mo(1)–C(2)	72.8(2)	C(3)–Mo(1)–C(6)	95.8(2)
Mo(1)–C(2)	2.162(6)	K(1)–O(3)	2.831(5)	C(1)–Mo(1)–C(3)	143.5(2)	C(3)–Mo(1)–C(8)	94.9(2)
Mo(1)–C(3)	2.146(6)	K(1)–O(5)	2.965(6)	C(1)–Mo(1)–C(4)	128.9(2)	C(3)–Mo(1)–C(7)	145.6(2)
Mo(1)–C(4)	2.159(7)	K(1)–N(3)	2.803(6)	C(1)–Mo(1)–C(5)	131.3(2)	C(4)–Mo(1)–C(5)	71.6(3)
Mo(1)–C(5)	2.171(7)	K(1)–N(2)	3.090(6)	C(1)–Mo(1)–C(6)	76.2(2)	C(4)–Mo(1)–C(6)	69.8(2)
Mo(1)–C(6)	2.156(5)	K(1)–N(3)	2.985(7)	C(1)–Mo(1)–C(8)	76.7(2)	C(4)–Mo(1)–C(8)	143.2(2)
Mo(1)–C(7)	2.138(6)	K(1)–N(8)	2.837(6)	C(1)–Mo(1)–C(7)	70.9(2)	C(4)–Mo(1)–C(7)	74.2(2)
Mo(1)–C(8)	2.140(6)	N(5)–C(5)	1.138(9)	C(2)–Mo(1)–C(3)	70.7(2)	C(5)–Mo(1)–C(6)	141.4(2)
Yb(1)–O(1)	2.340(5)	N(1)–C(1)	1.166(8)	C(2)–Mo(1)–C(4)	131.4(2)	C(5)–Mo(1)–C(8)	71.6(2)
Yb(1)–O(2)	2.294(5)	N(2)–C(2)	1.154(9)	C(2)–Mo(1)–C(6)	77.4(2)	C(5)–Mo(1)–C(7)	76.1(2)
Yb(1)–O(3)	2.379(4)	N(3)–C(3)	1.159(8)	C(2)–Mo(1)–C(8)	76.9(2)	C(6)–Mo(1)–C(8)	147.0(2)
Yb(1)–O(4)	2.281(5)	N(4)–C(4)	1.151(9)	C(2)–Mo(1)–C(7)	143.7(2)	C(6)–Mo(1)–C(7)	93.4(2)
Yb(1)–N(1)	2.376(6)	N(8)–C(8)	1.171(8)	C(3)–Mo(1)–C(4)	78.0(2)	C(7)–Mo(1)–C(8)	95.3(2)
Yb(1)–N(5)	2.422(6)	N(6)–C(6)	1.159(9)	C(3)–Mo(1)–C(5)	76.1(2)	C(2)–Mo(1)–C(5)	131.4(2)
Yb(1)–N(6)	2.383(6)	N(7)–C(7)	1.148(9)				

Рис. 2. Координаційні многогранники в структурі $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

(O(1), O(2), O(3), O(4)). Відстані Yb–N змінюються від 2.374(6) до 2.422(6), а Yb–O — від 2.281(5) до 2.379(4). Координаційний многогранник атомів ітербію $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ можна описати як тетрагональну антипризму, квадратні грані якої утворені двома атомами нітрогену і двома атомами оксигену. Однак цікавим є факт, що на одній грані атоми одного типу знаходяться на її протилежних сторонах (транс-положення), а на другій — по одну сторону (цис-положення) (рис. 2).

Таким чином, кожний аніон $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

чотирма ціанолігандами зв'язаний містковим зв'язком з катіонами ітербію, а чотири ціаноліганди є кінцевими. Структура комплексу складається з подвійних шарів ланцюгів — $-\text{Yb}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Mo}-\text{C}\equiv\text{N}-$, які поширюються в двох напрямках. Незв'язані молекули води (положення O(6), O(7)) і катіони калію розміщені між шарами. Атоми калію оточені

Т а б л и ц я 4

Координати атомів водню та їх ізотропні параметри теплового коливання ($\text{\AA}^2$) для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	0.654(9)	0.169(6)	–0.039(4)	0.026
H(1B)	0.575(10)	0.043(4)	–0.050(4)	0.026
H(2A)	0.534(10)	0.219(7)	–0.327(3)	0.028
H(2B)	0.623(8)	0.317(7)	–0.287(5)	0.028
H(3A)	0.069(3)	0.312(8)	–0.291(5)	0.022
H(3B)	0.221(8)	0.338(7)	–0.351(3)	0.022
H(4A)	0.00010	0.22080	–0.07480	0.0320
H(4B)	0.04990	0.09990	–0.12890	0.0320
H(5A)	0.589(12)	0.048(8)	–0.422(5)	0.0300
H(5B)	0.495(11)	0.187(8)	–0.475(6)	0.0300
H(6A)	0.305(13)	0.555(6)	0.580(6)	0.0550
H(6B)	0.232(12)	0.495(8)	0.508(4)	0.0550
H(7A)	0.82540	0.23200	0.07740	0.0420
H(7B)	0.77390	0.38080	0.01910	0.0760

Т а б л и ц я 5

Водневі зв'язки для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
O1–H1A...O7	0.85(6)	1.97(6)	2.809(7)	172(5)
O2–H2A...O5	0.87(5)	1.84(6)	2.708(7)	174(8)
O2–H2B...N4	0.87(6)	2.14(6)	2.967(8)	160(7)
O3–H3A...N4	0.86(4)	2.17(5)	2.892(8)	142(6)
O3–H3B...O6	0.86(5)	1.81(5)	2.656(7)	168(5)
O4–H4A...O7	0.89	2.00	2.860(8)	162
O4–H4B...N2	0.87	1.93	2.793(8)	177
O5–H5A...N3	0.87(8)	2.25(8)	3.113(9)	169(7)
O5–H5B...N8	0.88(8)	2.22(8)	3.009(7)	150(7)
O6–H6A...N8	0.87(7)	2.17(7)	3.021(8)	167(8)
O6–H6A...N4	0.86(7)	2.20(6)	3.008(8)	156(8)
O7–H7A...N2	0.86	2.50	3.238(8)	143
O7–H7B...N1	0.95	2.83	3.785(9)	173

ні чотирма атомами азоту з $\text{C}\equiv\text{N}$ -груп (N(2), два N(3), N(5)) і двома атомами кисню молекул води O(3), O(5)), які утворюють координаційний поліедр у вигляді деформованої тригональної призми $[\text{KN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Це приводить до утворення тривимірної структури і формулу координаційного полімера можна записати як $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Водневий зв'язок існує між координованими і некоординованими молекулами води та кінцевими групами $\text{C}\equiv\text{N}$ молибденоціанідного аніона (табл. 5). Атоми кисню некоординованих молекул води утворюють водневі зв'язки з атомами водню координованих молекул води та ціаногрупами.

Як показало проведене дослідження, склад синтезованої нами сполуки, встановлений за результатами рентгеноструктурного аналізу, не відповідає складу $\text{Yb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, поданому в роботі [3]. Це, очевидно, пов'язано зі зміною методики синтезу і одержанням октаціаномолібденової (IV) кислоти, забрудненої йонами калію, в результаті чого одержується сіль змішаного складу.

Якщо порівняти кристалографічні дані для $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ з даними для калійного, рубідієвого та амонійного комплексів, то бачимо, що вони значно відрізняються за своїми кристалічними структурами і мають різні форми координаційних поліедрів для окта-

ціанідного аніону. Будова дослідженого комплексу є більш подібною до структури сполуки $\text{H}_3\text{OCe}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], вони належать до однієї просторової групи, але мають різні періоди комірки і форми координаційних многогранників атомів.

РЕЗЮМЕ. Рентгеновским методом монокристалла определена кристаллическая структура $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Она принадлежит к триклинной сингонии, пространственная группа $P-1$, $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ для 3591 независимых отражений. Координационным многогранником атомов молибдена является двушапочная тригональная призма $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, а атомов иттербия — тетрагональная антипризма $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Часть цианогрупп являются мостиковыми и координируются с атомами молибдена и иттербия соответственно С и N атомами, образуя через атомы К 3D-структуры. Формула координационного полимера может быть записана в виде $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. The crystal structure of $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ has been solved from X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P-1$, lattice parameters $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ for 3591, independent reflections. The coordination polyhedra of the molybdenum atoms are $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ bicapped trigonal prisms and of the ytterbium atoms $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ square antiprisms. Part of the cyanogroups act as bridging units, connecting $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ and $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ structural units into “slab-like” structure. These slabs are connected via potassium ion to form 3-dimensional structure. The formula of the coordination polymer can be written as $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

1. Hoard J.L., Nordsieck H.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -**61**, № 10. -Р. 2853—2857.
2. Семенишин Д.И., Гловяк Т., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1985. -**11**, вып.1. -С. 122—128.
3. Зубрицкая Д.И., Сергеева А.Н., Писак Ю.В. // Там же. -1980. -**6**, вып. 3. -С. 405—408.
4. Stoe IPDS Software. Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt, Germany, 2000.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. -1990. -**A46**. -Р. 467—473.
6. Sheldrick G.M. SHELXS-97. -Univ. Gottingen, Gottingen, Germany, 1999.
7. Spek A.L. // J. Appl. Cryst. -2003. -**36**. -Р. 7—13.
8. Сарамга І.В., Давидов В.М., Семенишин Д.І., Довгей В.В. // Укр. хім. журн. -2001. -**67**, № 5. -С. 14—18.

Ю.С. Дзязько

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Na^+ и Cl^- В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ, ИНКОРПОРИРОВАННЫХ В КЕРАМИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ

Комбинированным потенцио-кондуктометрическим методом определена подвижность ионов Na^+ и Cl^- в наноразмерных частицах ионообменника — гидратированного диоксида циркония, инкорпорированных в керамической матрице. Коэффициенты диффузии оценены как $1.35 \cdot 10^{-11}$ (Na^+) и $2.94 \cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Показано, что наиболее адекватным является результат, полученный для катионзамещенного ионита.

В настоящее время актуальной является проблема извлечения токсичных компонентов, в частности, ионов тяжелых металлов из промышленных стоков, которые традиционно сбрасываются в водоемы — потенциальные источники водоснабжения. Среди методов водоочистки особое место занимают безреагентные электромембранные технологии, не требующие сложного аппаратного оформления. Как правило, в электромембранных процессах используются полимерные мембраны, склонные к аккумулярованию малорастворимых органических веществ, а также колоний микроорганизмов [1, 2]. Это приводит к постепенному снижению эффективности процессов электродиализной очистки и к повышению их энергоемкости. Кроме того, окислители, присутствующие в растворах даже в следовых количествах, разрушают полимерные анионообменные мембраны. Устойчивыми к действию указанных факторов являются неорганические сепараторы.

В ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины разработан метод получения композиционных неорганических мембран, представляющих инертную керамическую матрицу, в поры которой введена ионообменная составляющая — гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) [3—7]. Такие мембраны проявляют зарядселективные свойства по отношению к катионам в щелочной среде и к анионам — в кислой, что обусловлено амфотерными свойствами ГДЦ. Показано, что по мере заполнения пор ионообменной составляющей зарядовая селективность композиционных мембран улучшается [3—6].

В связи с этим перспективной задачей является получение композиционных мембран с максимальной степенью заполнения пор ГДЦ. При этом важнейшим фактором, определяющим эффективность переноса ионов через мембрану, является подвижность ионов в фазе неорганического ионита. Оценка данного параметра путем исследования кинетики ионного обмена затруднена

вследствие необходимости использования растворов достаточно высокой концентрации для элиминирования внешнелиффузионной кинетики. При измерении электропроводности гранулированного ГДЦ возникает проблема выбора непроводящей среды, поскольку контакт ионзамещенного ГДЦ с водой неизбежно приводит к частичной регенерации ионита, что делает невозможным расчет подвижности сорбированных ионов. Между тем возможность потенциометрического определения чисел переноса ионов в мембранах, заполненных ГДЦ, позволяет использовать данный метод для оценки подвижности заряженных частиц в фазе ионообменной составляющей.

Инертная керамическая матрица (производство INMA LTD, Украина), являющаяся основой композиционной мембраны, состояла из 70 % мас. Al_2O_3 и 30 % мас. ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Пористость мембраны составляла 40 %, эффективный диаметр пор — 190 нм, а площадь поверхности — $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Мембраны были изготовлены в форме трубок толщиной 1 мм, внешний диаметр которых составлял 12 мм. Методика введения ионообменной составляющей в матрицу включала обработку мембраны золем ГДЦ, перевода золя в гидрогель раствором NH_4OH и сушку при 420 К, которая обеспечивала трансформацию гидрогель → ксерогель, а также удаление NH_3 из фазы ионита. Эту процедуру осуществляли семикратно. По аналогичной схеме (золь → гидрогель → ксерогель) был получен гранулированный ГДЦ, состав которого соответствовал иониту, введенному в поры.

Полные катионо- и анионообменные емкости мембраны на единицу массы по ионам Na^+ и Cl^- составляли $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для гранулированного ГДЦ эти величины достигали $2200 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Введение ионообменной составляющей в поры матрицы приводило к уменьшению их диаметра от 190 до 80 нм, что свидетельствовало о наноразмерности частиц ксерогеля ГДЦ в объеме мембраны.

Мембранный потенциал измеряли в соответствии с методикой [3, 4]. Использовали растворы NaOH и HCl. Концентрация внешнего раствора (раствора в сосуде) составляла 0.01 М, а внутреннего (раствора, заполняющего трубчатую мембрану) — 0.015–0.1 М. В данной работе использованы результаты, полученные в [3].

Для измерения электропроводности мембран применяли цилиндрическую ячейку, изготовленную из нержавеющей стали. Высота ячейки составляла 13 см, а внутренний диаметр — 1.6 см. Внутри цилиндра вдоль аксиальной оси располагался цилиндрический родиевый стержень диаметром 0.5 см. Внутренняя поверхность цилиндра была покрыта слоем шероховатой платины. Трубчатую мембрану фиксировали между двумя цилиндрическими электродами, таким образом в ячейке образовывались электродные камеры. Аксиальные оси мембраны, цилиндра и стержня совпадали. Через электродные камеры в прямоточном режиме пропускали растворы электролита одинакового состава (0.015–0.1 М HCl или NaOH).

Сопротивление ячейки, измеряемое при помощи импедансной системы Autolab в интервале частот 10^{-1} – 10^6 Гц, оценивали по положению плато на частотной зависимости действительной составляющей импеданса. Постоянную ячейки определяли с использованием стандартного 0.1 М раствора KCl. Сопротивление мембраны рассчитывали как разность сопротивлений ячейки с мембраной и в отсутствие последней (аналогично [8]) и на основании полученных результатов определяли удельную электропроводность мембран (σ_m). Электропроводность раствора измеряли при помощи кондуктометра HI 9932.

Для измерения проводимости гранулированного ионита использовали призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов и расстояние между ними составляли 2 см^2 и 1 см соответственно. В качестве непроводящей среды использовали деионизированную воду аналогично [9]. Ионит предварительно переводили в полностью замещенную Cl- или Na-форму, после чего промывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата. Измеряли также электропроводность незамещенного ГДЦ.

Рис. 1 иллюстрирует зависимости электропроводности мембраны (σ_m) от электропроводности растворов HCl и NaOH (σ). Видно, что данные зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными полиномами, что соответствует литературным данным [10]. Более того, углы накло-

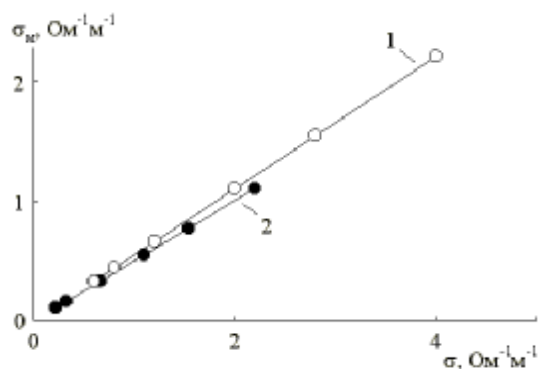


Рис. 1. Зависимости электропроводности композиционной керамической мембраны от электропроводности растворов HCl (1) и NaOH (2).

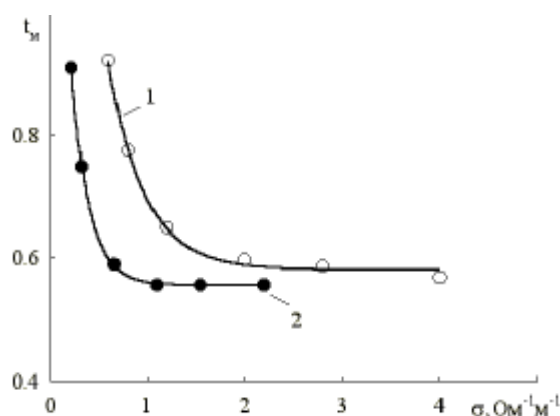


Рис. 2. Зависимости чисел переноса Cl^- (1) и Na^+ (2) от удельной электропроводности мембраны.

на прямых к оси абсцисс весьма близки.

Числа переноса Cl^- и Na^+ ($t_{\text{Cl},m}$ и $t_{\text{Na},m}$ соответственно), рассчитанные для исследуемой мембраны из отклонения мембранного потенциала от теоретически рассчитанных значений, приведены на рис. 2 как функции электропроводности внутреннего раствора (σ). Уменьшение σ приводило к нарастанию зарядовой селективности мембран, очевидно, вследствие увеличения толщины двойного электрического слоя внутри пор.

Величина $t_{\text{Cl},m}$ определяется соотношением:

$$t_{\text{Cl},m} = \frac{z_{\text{Cl}} F (\gamma_1 u_{\text{Cl}} C_{\text{Cl}} + \gamma_2 \bar{u}_{\text{Cl}} \bar{C}_{\text{Cl}})}{\sigma_{dc,m}}. \quad (1)$$

Здесь z_{Cl} , u_{Cl} и C_{Cl} — валентность, подвижность и концентрация Cl^- соответственно; F — постоянная Фарадея; символы с индексом “—” соответствуют фазе ГДЦ, а без индекса — фазе раствора, γ_1 и γ_2 — коэффициенты, характеризующие вклад ионита и раствора в электропроводность.

Учитывая, что $\frac{1}{\sigma_{dc,m}} = \rho_m$, где ρ_m — удельное сопротивление мембраны, экстраполяция зависимости $d(t_{Cl,m})/d(\rho_m) = C_{Cl}$ на 0, очевидно, дает $z_{Cl}F\bar{u}_{Cl}\bar{C}_{Cl}$, откуда легко может быть рассчитана подвижность ионов Cl^- в ГДЦ. Как было установлено предварительно, полная обменная емкость мембран достигается при концентрации соляной кислоты 0.01 М, что дает возможность рассчитать из полученного соотношения коэффициент самодиффузии Cl^- . Кроме того, экстраполяция позволяет нивелировать влияние внешнего (менее концентрированного) раствора на электропроводность мембраны. Аналогичные соотношения справедливы и для ионов Na^+ .

Зависимости $d(t_{Cl,m})/d(\rho_m) = C_{Cl}$ представлены на рис. 3. Экстраполяция данных зависимостей на ось ординат дает 0.24 (Cl^-) и 0.11 (Na^+) $Om^{-1} \cdot m^{-1}$. Таким образом, коэффициенты самодиффузии составляют $2.94 \cdot 10^{-11}$ и $1.35 \cdot 10^{-11} m^2 \cdot c^{-1}$ для Cl^- и Na^+ соответственно.

Для проверки адекватности предложенного метода определения коэффициентов самодиффу-

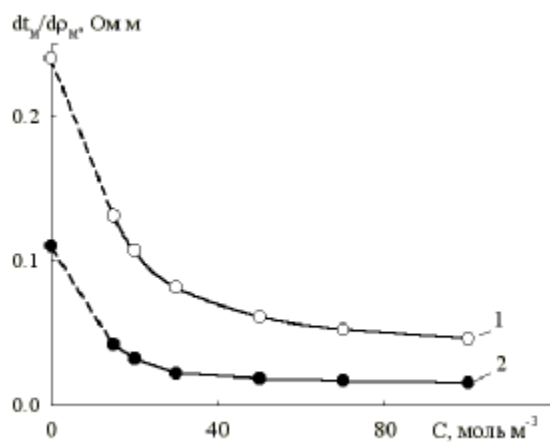


Рис. 3. Зависимости $dt_m/d\rho_m$ от концентрации внутреннего раствора HCl (1) и NaOH (2).

зии измерена электрическая проводимость гранулированного ионита. Рис. 4 иллюстрирует частотные зависимости действительной составляющей электропроводности (σ'_u) H(OH)-, Cl^- и Na^+ форм (данные формы следует рассматривать как частично замещенные вследствие частичной регенерации ГДЦ при промывании деионизированной водой), представленные в билогарифмических координатах. Видно, что в области плато величины σ'_u для незамещенной и Cl^- -замещенной форм совпадают и превышают соответствующие значения для Na^+ . Данный факт обусловлен, оче-

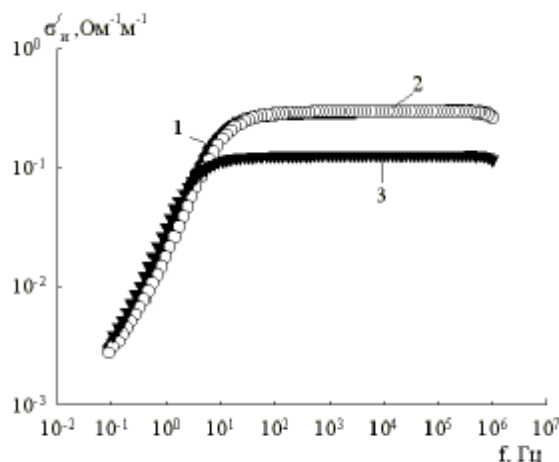
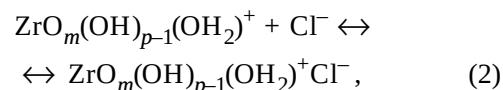
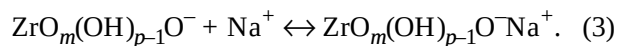


Рис. 4. Частотные зависимости действительной составляющей проводимости незамещенной (1), Cl^- (2) и Na^+ (3) форм ГДЦ.

видно, особенностями обмена анионов, реализующегося по схеме:



где m и p — целые числа. В то же время обмен ионов Na^+ происходит следующим образом:



Носителями заряда в Cl^- -замещенных формах ГДЦ являются не только анионы, но и протоны, локализованные у функциональных групп, а в Na^+ -замещенных — только катионы. Полученные результаты позволяют заключить, что метод, включающий измерения электропроводности, дает истинные значения коэффициентов самодиффузии только для катионзамещенных форм ГДЦ.

Таким образом, предложенный метод оценки диффузионной подвижности ионов в наноразмерных частицах, заполняющих поры композиционной мембраны, включает измерение мембранного потенциала и электропроводности мембраны. Очевидно, что наиболее адекватные результаты могут быть получены только при исследовании катионзамещенных форм.

РЕЗЮМЕ. Комбінованим потенціо-кондуктометричним методом визначено рухливість йонів Na^+ та Cl^- в нанорозмірних частках йонообмінника — гідратованого діоксиду цирконію, акумульованих у керамічній матриці. Коефіцієнти дифузії оцінено як $1.35 \cdot 10^{-11}$ (Na^+) і $2.94 \cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $m^2 \cdot c^{-1}$. Показано, що найбільш адекватним є результат, отриманий для катионзаміщеного йоніту.

SUMMARY. Mobility of Na^+ and Cl^- ions in nanodimensional particles of ion-exchanger, namely hydrated zirconium dioxide, which are accumulated in ceramic matrix, were determined. The diffusion coefficients were estimated as $1.35 \cdot 10^{-11}$ (Na^+) and $2.94 \cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. It was shown that the result obtained for the cation-substituted ion-exchanger is the most adequate.

1. Lee H.J., Moon S.H., Tsai S.P. // Separation and Purification Technology. -2002. -**27**, № 2. -P. 89—95.
2. Lindstrand V., Jonsson A.S., Sundstrom G. // Desalination. -2000. -**130**, № 1. -P. 73—84.
3. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефанияк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 26—31.
4. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефанияк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.

5. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
6. Дзязько Ю.С., Ланик Ф., Махмуд А. и др. // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2005. -**28**, № 4. -С. 30—34.
7. Линков В.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Атаманюк В.Ю. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 4. -С. 590—595.
8. Hale D.K., McCauley D.J. // Trans. Farad. Soc. -1961. -**57**. -P. 135—142.
9. Heymann E., O'Donnell I.J. // J. Colloid. Sci. -1949. -**4**, № 4. -P. 395—405.
10. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. Электрохимия полимеров. -Харьков.: Основа, 1990.

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

Поступила 03.10.2007

УДК 541.16

С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Пиролизом ацетилена получены углеродные нанотрубки на катализаторах с использованием в качестве носителя пирогенного кремнезема. Изучена морфология и термическая стабильность синтезированных нанотрубок. Показано влияние природы носителей катализаторов на морфологические характеристики и чистоту углеродных нанотрубок. По данным сравнительного анализа продуктов каталитического пиролиза, полученных с использованием серии оксидных носителей, определено, что в ряду возрастания их основности увеличивается выход углеродных нанотрубок и уменьшается образование аморфного углерода.

В настоящее время научное направление, связанное с изучением химии и применением углеродных нанотрубок (УНТ), интенсивно развивается и привлекает все большее внимание ученых всего мира [1]. Необычное строение, уникальные свойства, наноразмерность УНТ позволяют считать их перспективным материалом для использования в разных областях науки и техники [2].

Повышенный интерес исследователей к каталитическому пиролизу по сравнению с другими методами синтеза УНТ обусловлен получением однослойных и многослойных нанотрубок с высоким выходом. В основе этого метода лежит разложение органических соединений, которое протекает по многим направлениям и приводит к образованию нанотрубок на носителе с катализатором или на пористой матрице. На процесс влияют температура (изменяется от комнатной до пре-

вышающей 1000°C), давление газов в системе (может быть как выше, так и ниже атмосферного), природа катализатора и его характеристики (размер его частиц, который может определять диаметр нанотрубок), а также природа носителя катализатора. По способу введения катализатора каталитический пиролиз подразделяют на пиролиз с “летучим” катализатором и пиролиз с катализатором на носителе.

Основные требования, которые предъявляют к носителям катализаторов, — это развитая удельная поверхность, равномерное распределение пор, термическая и химическая стабильность, а также возможность формирования на их поверхности большого количества каталитически активных наночастиц металлов. Последнее условие является необходимым для образования наноразмерных частиц углерода (волокон, трубок) [1].

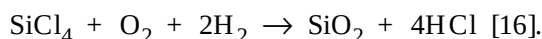
© С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка, 2008

В качестве носителей используют фосфаты, углерод, цеолиты [1], карбонат кальция [3], водорастворимые соли — хлорид натрия и сульфат калия [4], оксид алюминия, кремния, магния, кальция и титана [5—12].

Для каталитического синтеза УНТ широко используют кремнеземы, которые соответствуют основным требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов. Мезопористый кремнезем типа MCM-41 с цилиндрическими равномерными порами диаметром 2—10 нм и развитой удельной поверхностью был использован для получения УНТ в работах [13—15]. Высокодисперсный пирогенный непористый кремнезем (аэросил) с размером частиц около 10—20 нм и удельной поверхностью в пределах 100—500 м²/г обладает высокой адсорбционной активностью, поэтому его рационально использовать в качестве носителя катализаторов синтеза УНТ [16].

Цель данной работы — изучение влияния носителей катализаторов на синтез углеродных нанотрубок, а также сравнение основных характеристик и чистоты УНТ, полученных на катализаторах с различными подложками.

Нами исследован пирогенный кремнезем (аэросил А-300, SiO₂^{пир}) с удельной поверхностью ($S_{уд}$ = 300 м²/г). Он формируется в газовой фазе при высоких температурах (927—1127 °С) при взаимодействии SiCl₄ с компонентами водородно-воздушного пламени по реакции:



Для приготовления катализатора Fe/SiO₂^{пир} использовали аэросил А-300 в качестве носителя, на который последовательными стадиями пропитки раствором нитрата железа (III), фильтрации суспензии, высушивания и прокаливания на воздухе сухого остатка на протяжении 2 ч при температуре 450—550 °С наносили катализатор. Для синтеза катализаторов с разным содержанием железа на поверхности носителя на первой стадии использовали растворы Fe(NO₃)₃ с концентрациями 1, 0,5, 0,25, 0,12 моль/л. Для количественного определения железа образцы катализаторов были исследованы с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (прибор PW 1400 Филипс, предел обнаружения $c_{\min} \cdot 10^{-4} \%$), основанного на зависимости интенсивности линий рентгеновского эмиссионного спектра от концентрации соответствующих элементов. Полученные катализаторы были использованы для серии синтезов углеродных нанотрубок. Для этого измельченный катализатор наносили на кварцевую лодочку,

которую помещали в кварцевый реактор проточного типа диаметром 42 мм и размещали в муфельной печи. Для восстановления железа через реактор пропускали смесь водорода и аргона (в соотношении H₂:Ar = 1:1) на протяжении 4 ч, постепенно повышая температуру до 550 °С, потом вводили смесь аргона с ацетиленом (в соотношении C₂H₂:Ar = 1:10). Инертный аргон служил транспортирующим газом, а ацетилен — источником углерода для образования углеродных нанотрубок. Синтез проводили 40 мин, температуру повышали до 700 °С. Продукты реакции обрабатывали 44 %-м раствором HF при комнатной температуре для растворения катализатора с носителем. Нерастворимую углеродную фракцию идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JE-МООСХ-II).

Термические свойства образцов нанотрубок, полученных на Fe/SiO₂^{пир}, изучали с помощью серийного дериватографа Q-1500D (Венгрия) в области температур 20—1000 °С со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹.

В работах [14, 15] для получения Fe/SiO₂^{MCM-41}

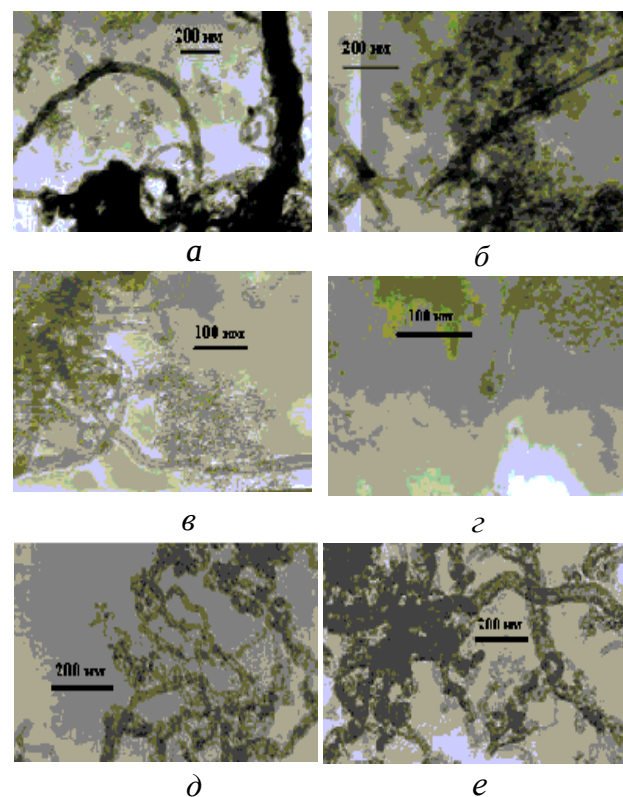


Рис. 1. Электронные фотографии на просвет УНТ, синтезированных на катализаторах с носителями пирогенным кремнеземом (а–с) и кремнеземом типа MCM-41 (д, е).

катализаторов синтезировали однородномезопористый кремнезем типа MCM-41 ($\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$), который модифицировали ацетилацетонатом железа ($\text{Fe}(\text{acac})_2$). Полученные образцы также использовали для синтеза УНТ пиролизом ацетилена.

Физико-химические свойства высокодисперсного кремнезема диктуются структурой реакционных центров его поверхности и, в первую очередь, концентрацией и взаимным расположением силанольных групп. Именно благодаря взаимодействию с ними поверхность, обладающая слабыми протонодонорными свойствами (pK 6–8), адсорбирует малые полярные молекулы и вещества, способные образовывать водородные и координационные связи, а также комплексы с переносом заряда [16].

С целью получения катализаторов с разным содержанием железа на поверхности пирогенного кремнезема использовали растворы соли железа с концентрациями 1, 0.5, 0.25, 0.12 моль/л. Как показали результаты рентгено-флуоресцентного анализа (1 М — 2.85 % Fe, 0.5 М — 2.86 % Fe, 0.25 М — 2.86 %, 0.12 М — 2.64 % Fe), изменение молярности раствора незначительно влияет на содержание железа на поверхности носителя. Катионы железа адсорбируются на адсорбционных центрах пирогенного кремнезема. Можно предположить, что при использовании раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ уже с концентрацией 0.12 моль/л происходит насыщение поверхности кремнезема катионами железа, поэтому после увеличения концентрации раствора соли наблюдалось незначительное изменение содержания металла на поверхности носителя.

В образцах, синтезированных на носителях $\text{SiO}_2^{\text{пир}}$ (рис. 1, а–г) и $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ (рис. 1, д, е), присутствуют углеродные нанотрубки, а также значительное количество примесей аморфного углерода. На $\text{SiO}_2^{\text{пир}}$ получены УНТ с внешними диаметрами (D) в диапазоне 2–62 нм и внутренними диаметрами (d) — 1.5–31 нм, тогда как на $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ внешние и внутренние диаметры углеродных нанотрубок равны 15–155 и 7–80 нм соответственно. Известно, что диаметр УНТ, вероятно, определяется размером сформировавшихся наночастиц металла на поверхности носителя в процессе синтеза. Внешний диаметр образованных

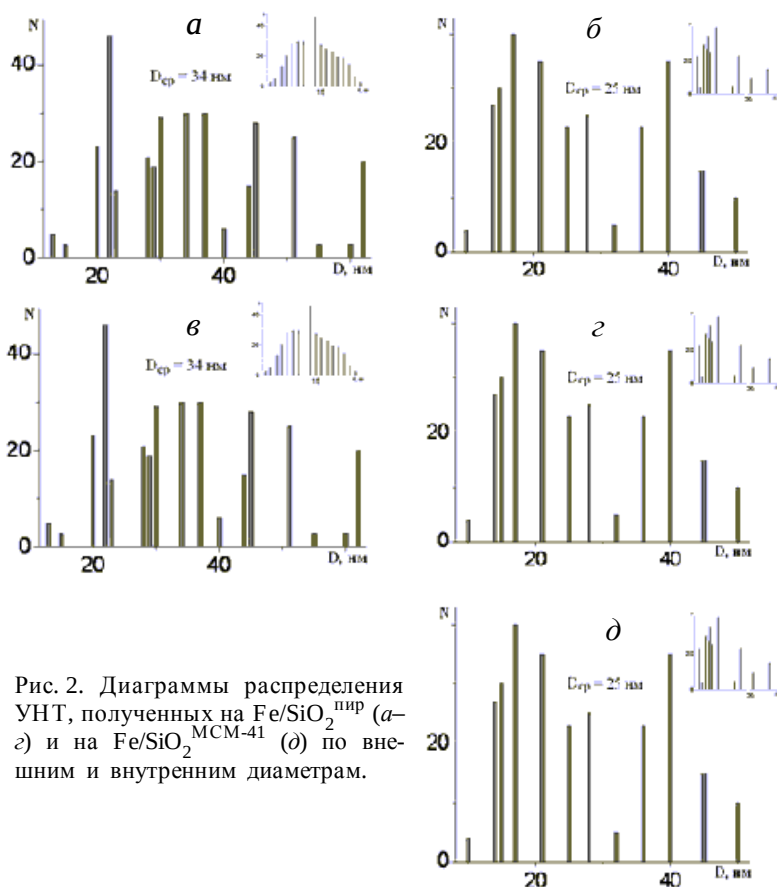


Рис. 2. Диаграммы распределения УНТ, полученных на $\text{Fe/SiO}_2^{\text{пир}}$ (а–в) и на $\text{Fe/SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ (д) по внешним и внутренним диаметрам.

на $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ нанотрубок, как отмечают авторы в работах [14, 15], намного превышает средний размер пор исходной кремнеземной матрицы, равный 3.9 нм. Исходя из этого, было сделано предположение, что рост УНТ происходит в тех местах матрицы, где формируются нанокластеры железа (на внешней поверхности носителя или с возможным разрушением стенок гексагональных пор). Разницу в диаметрах нанотрубок при их синтезе на кремнеземных носителях можно объяснить разными механизмами формирования частиц железа на непористом аэросиле А-300 и мезопористом типа MCM-41, которые имеют различные характеристики поверхности. Размер активных наночастиц катализатора на высокодисперсном пирогенном кремнеземе был меньше, чем таковых для MCM-41. Можно также предположить, что в процессе синтеза на высокодисперсном кремнеземе образовалось каталитически активных частиц больше, чем на мезопористом кремнеземе. Как видно из диаграмм распределения УНТ по диаметрам (рис. 2), количество полученных нанотрубок на аэросиле А-300 больше, чем на MCM-41.

Процессы окисления различных структурных форм углерода отличаются, так, аморфный углерод по мнению исследователей [17] окисляется при температуре 350—400 °С из-за присутствия большого количества дефектных участков. Хорошо графитизированные структуры начинают окисляться при более высоких температурах и достигают величин 600 (для однослойных УНТ) и 700 °С (для многослойных УНТ). Температура начала окисления углерода образцов, синтезированных нами, по данным ДТА кривых (рис. 3) находится в интервале 475—490 °С. Начало потери массы образцов из ТГ-кривых сдвинуто на 10 °С в высокотемпературную область. Несгораемый остаток в отмытых образцах (рис. 3, *а, в, г*) составляет 4—5 %. Для сравнения мы исследовали термическую стабильность образца без стадии растворения катализатора, для которого остаток составляет 27 % (рис. 3, *б*). По мнению многих исследователей негорючий остаток представляет собой частички катализатора, закапсулированные в углероде и недоступные для реагентов, которые используются для его удаления [17].

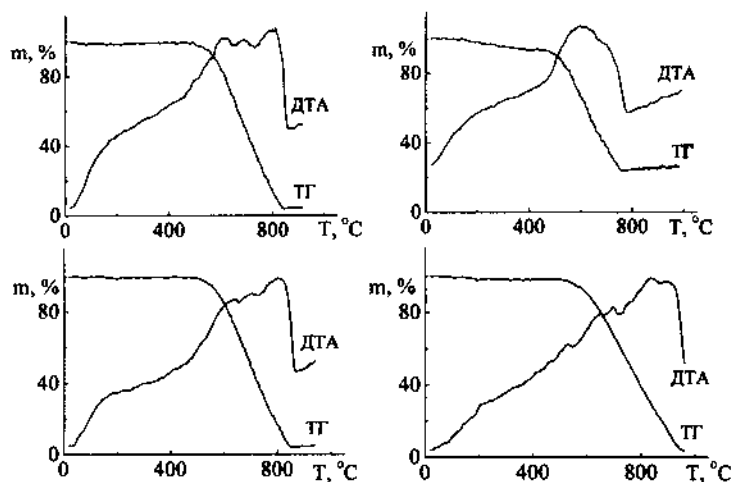


Рис. 3. ТГ- и ДТА-кривые УНТ, полученные на катализаторах $\text{Fe/SiO}_2^{\text{пир}}$ с различным содержанием железа.

Максимальное количество УНТ, синтезированных на пироженном кремнеземе (рис. 2, *а-г*), имеет внешний диаметр 18 нм и внутренний диаметр 6 нм, а минимальное — $D=48$ нм и $d=24$ нм. На диаграммах (рис. 2, *д*) для нанотрубок, полученных на МСМ-41, имеется максимум, отвечающий УНТ с внешним диаметром 25 нм и внутренним диаметром 11 нм, а также минимумы при $D=60, 85$ и 155 нм, и $d=45, 49, 80$ нм.

В работе [8] для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок из метано-водородной сме-

си использовали Fe-Мо-катализаторы, нанесенные на SiO_2 -подложку методом осаждения. Для получения тонких островковых Fe-Мо-пленок использовали метод высокочастотного диодного распыления. С повышением температуры синтеза от 800 до 1000 °С менялся состав углеродного продукта: многослойные УНТ → многослойные ($D=10\text{—}20$ нм) + однослойные ($D=5$ нм) УНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

Образование однослойных нанотрубок авторы объясняют тем, что с повышением температуры увеличивается скорость диффузии углерода в объеме катализатора, а аморфный углерод образуется из метана, разлагающегося как на стенках реактора, так и на поверхности уже образовавшихся трубок. Во всех случаях образуется значительное количество аморфного углерода. В работе [18] описан пиролитический синтез УНТ из смеси ацетилена и аммиака с использованием катализатора $\text{Co/SiO}_2\text{—Pt/Si}$, приготовленного осаждением из раствора. Каталитически активные частицы кобальта размером 5—6 нм находились в порах SiO_2 . Были получены нанотрубки, а также

в значительном количестве аморфный углерод. Исследователи в работе [19] получили многослойные углеродные нанотрубки с высокой чистотой и упорядоченной структурой из смеси $\text{C}_2\text{H}_6\text{—H}_2$ с использованием катализатора $\text{Fe(20\%)/SiO}_2$, полученного методом пропитки. В продуктах синтеза обнаружили аморфный углерод. Также были синтезированы [9] катализаторы $\text{NiO—CuO—MoO(7:2:1)/SiO}_2$, $\text{NiO—CuO(8:2)/SiO}_2$ и $\text{NiO—MoO(8:2)/SiO}_2$. На катализаторе NiO—CuO—MoO/SiO_2 были получены прямые УНТ, Y-образные структуры из нанотрубок (образованные соединением трех УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и значительное количество аморфного углерода. На двух других катализаторах были получены УНВ.

Таким образом, при использовании SiO_2 в качестве носителя катализаторов для синтеза УНТ в настоящей работе и в работах [8, 9, 18, 19] получили продукты пиролиза с различными структурными характеристиками. Это можно объяснить использованием разных металлов в качестве катализаторов (оксидов металлов в работе [9], двух металлов [8], одного металла в настоящей работе и в [8, 9, 13—15, 18, 19]), их различным содержанием и методами их нанесения на подложку, а также использованием кремнезёмов с неодинаковыми характеристиками структуры поверхности.

Эти факторы и привели к образованию наночастиц катализаторов разных размеров. Необходимо отметить, что при использовании SiO_2 в настоящей работе и в исследованиях [8, 9, 13—15, 18, 19] образуются углеродсодержащие продукты с высоким содержанием аморфного углерода.

Широко используется для синтезов УНТ также оксид алюминия как носитель катализаторов. Так, в работе [5] для селективного получения однослойных нанотрубок из метана авторы использовали катализатор $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Приготовили катализатор с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}}=158 \text{ м}^2/\text{г}$, Aldrich) и комплексов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ методом химического осаждения в парах органо-металлических соединений. В продуктах пиролиза были обнаружены однослойные УНТ, углеродные нити и небольшое количество пиролитического углерода. В работе [6] получали сдвоенные и строенные углеродные нанотрубки с одной общей инкапсулированной каталитической частицей из смеси метана, азота и водорода с использованием $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, полученного золь-гель методом. Диаметры полученных многослойных УНТ составляли 50—150 нм. Углеродсодержащий продукт, полученный при синтезах с использованием оксида алюминия в качестве носителя, содержал также небольшое количество аморфного углерода.

Следует отметить, что количество примеси пиролитического углерода в продуктах, полученных на SiO_2 , больше, чем на Al_2O_3 .

MgO в качестве носителя катализаторов был использован в работах [10] — с металлами Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt и [11] — Fe-Ni, при этом получили образцы УНТ с низким содержанием аморфного углерода по сравнению с продуктами, полученными с использованием оксидов алюминия и кремния.

При использовании CaO в качестве носителя [12] для синтеза УНТ на катализаторах Fe/CaO ($\text{Fe}:\text{CaO}=1:10$) был получен углеродсодержащий продукт с примесью аморфного углерода в очень маленьком количестве, как и при использовании в качестве носителя оксида магния. Авторы считают, что CaO увеличивает поглощение углекислого газа на поверхности катализатора и может ускорить его разложение, а Fe катализирует рост УНТ в процессе реакции.

Таким образом, на основании анализа наших и литературных данных можно сделать вывод о том, что в ряду увеличения основности носителей-оксидов $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} < \text{CaO}$ уменьшается количество образовавшегося пиролитического уг-

лерода при синтезе УНТ и легче осуществить очистку углеродных нанотрубок. Поэтому использование оксидов с большей основностью может быть одним из способов получения катализаторов для синтеза УНТ с высокой чистотой.

Нами синтезированы УНТ пиролизом ацетилена с использованием катализаторов $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{пир}}$, полученных по разработанной методике пропиткой пирогенного кремнезема солью железа с последующим ее термическим разложением. Изучена термическая стабильность синтезированных углеродных нанотрубок. Значительную разницу в диаметрах и количестве полученных нанотрубок на катализаторах с кремнеземными носителями (пирогенным и мезопористым типа МСМ-41) можно объяснить неодинаковой структурой поверхности кремнезёмов, а также разными механизмами формирования каталитически активных частиц металлов на поверхности подложек в процессе синтеза. При сравнении продуктов реакции каталитического пиролиза, полученных исследователями с использованием подложек разной природы, выяснено, что в ряду увеличения основности носителей-оксидов увеличивается выход УНТ и уменьшается образование аморфного углерода, таким образом возрастает степень чистоты образованных углеродных нанотрубок.

РЕЗЮМЕ. Піролізом ацетилену одержано вуглецеві нанотрубки на каталізаторах з використанням як носія пірогенного кремнезему (аеросилу А-300). Вивчено морфологію і термічну стабільність синтезованих нанотрубок. Показано вплив природи носіїв каталізаторів на основні характеристики і чистоту вуглецевих нанотрубок. Із порівняльного аналізу продуктів каталітичного піролізу, одержаних з використанням ряду оксидних носіїв, з'ясовано, що в ряду зростання їх основності збільшується вихід вуглецевих нанотрубок і зменшується утворення аморфного вуглецю, таким чином зростає ступінь чистоти утворених вуглецевих нанотрубок.

SUMMARY. Carbon nanotubes obtained by pyrolysis of acetylene on catalysts with use as the supporter silica. The morphology and thermal stability nanotubes are studied. Influence of the nature of supporters of catalysts on the morphologic characteristics and purity carbon nanotubes is shown. A series oxide supporters are compared in the obtaining of the carbon nanotubes. Among increase in their basicity the yield carbon nanotubes increases and formation of amorphous carbon decreases.

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2007. -**76**, № 1. -С. 3—26.
2. Раков Э.Г. // Там же. -2001. -**70**, № 10. -С. 934—973.
3. Seo J.W., Coutreau E, Umek P. et al. // New J. Phys. -2003. -**5**. -P. 120.1—120.22.

4. Бричка С.Я., Котел Л. Ю., Приходько Г.П. и др. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, вып. 8. -С. 1292—1295.
5. Lamouroux E., Serp P., Kihn Y. et al. // Appl. Catal. A: General. -2007. -**323**. -P. 162—173.
6. He C., Zhao N., Shi C. et al. // Mater. Lett. -2007. -**61**, № 27. -P. 4940—4943.
7. Randall L., Wal V., Thomas M. et al. // Carbon. -2001. -**39**, № 15. -P. 2277—2289.
8. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. -2006. -**8**. -С. 1372—1376.
9. Chai S.-P., Zein S.H.S., Mohamed A.R. // Solid State Commun. -2006. -**140**, № 5. -P. 248—250.
10. Ichioka H., Higashi N., Yamada Y. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -**16**, № 4-7. -P. 1121—1125.
11. Tsoufis T., Xidas P., Jankovic L. et al. // Ibid. -2007. -**16**, № 1. -P. 155—160.
12. Xu X., Huang S. // Mater. Lett. -2007. -**61**, № 21. -P. 4235—4237.
13. Каток К.В., Тьортих В.А., Павленко А. М. та ін. // Магістеріум. -2004. -Вип. 16. -С. 75—78.
14. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**96**. -P. 396—401.
15. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // J. Therm. Anal. Calor. -2006. -**86**. -P. 109—114.
16. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Структура и химия поверхности кремнезема / Под ред. П.П. Горбика. -Киев: Наук. думка, 2007.
17. Mathur R.B., Seth S., Lal C. et al. // Carbon. -2007. -**45**. -P. 132—140.
18. Lee S.H., Alegaonkar P.S., Lee U.-H. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -**16**, № 2. -P. 326—333.
19. Donato M.G., Galvagno S., Messina G. et al. // Ibid. -2007. -**16**, № 4-7. -P. 1095—1100.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 25.09.2007

УДК 54-165

Е.В. Зиновик

ТЕРМОДИНАМИКА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$

Впервые установлена закономерность — отношение энтальпии образования ΔH_{298}^0 шпинельных соединений и твердых растворов из элементов к сумме ΔH_{298}^0 исходных оксидов с учетом стехиометрических коэффициентов в пределах системы Fe—Mn—Co—O постоянно и равно 1.0266 ± 0.008 , которая позволяет прогнозировать ионный состав и ΔH_{298}^0 оксидов. В частности, для нестабильного оксида Co_2O_3 найденное значение ΔH_{298}^0 составляет -609.1 кДж/моль. С помощью предложенного метода проведен физико-химический анализ твердых растворов системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ и впервые описаны зависимости параметра решетки, магнитного момента и точка Кюри от состава в пределах всей концентрационной области, которые согласуются с экспериментом.

Шпинельные твердые растворы, содержащие металлы с переменной валентностью, благодаря специфической способности формировать свою структуру при различных валентных комбинациях металлов с одновременным участием от двух до нескольких десятков химических элементов, обладают широким изоморфизмом и свойством саморегуляции в отношении фазовой однородности и стехиометрии при неконтролируемых отклонениях от заданного состава, неизбежных в производстве [1]. Это позволяет создавать на их основе функциональные материалы с высокими технико-экономическими показателями [1—3]. Однако реализации их потенциальной возможности удовлетворить запросы многих областей техники препятствует недостаточная изученность многокомпонентных шпинелей, в том чис-

ле и системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$. Имеющиеся в литературе сведения, как правило, ограничены бинарными системами по причине резкого увеличения трудоемкости экспериментальных исследований при усложнении состава. Поэтому актуальны полумпирические методы исследования, позволяющие прогнозировать свойства твердых растворов. В работе [4] нами впервые предложен такой метод, базирующийся на справочных термодинамических характеристиках оксидов. Однако отсутствие данных для некоторых оксидов, например энтальпии образования ΔH_{298}^0 нестабильного оксида Co_2O_3 , ограничивает использование указанного метода [5].

Цель работы — создание способа расчета ΔH_{298}^0 нестабильного оксида Co_2O_3 и проверка

корректности метода прогнозирования свойств шпинелей на примере физико-химического анализа твердых растворов системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$, который в пределах всей концентрационной области проводится впервые.

Для синтеза образцов применяли керамическую технологию. Исходными составляющими являлись оксиды Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 квалификации ч.д.а., которые перемешивали и мололи в водной среде в шаровой мельнице в течение 24 ч. Затем смесь сушили и обжигали на воздухе при 1070 К в течение 8 ч. Из шихты прессовали таблетки, которые затем подвергали окончательному обжигу при 1170—1670 К на воздухе в течение 20 ч и закалке путем быстрого перемещения их при температуре обжига в холодную воду. Для получения однофазных твердых растворов в системах с Fe_3O_4 или MnFe_2O_4 температуру обжига повышали пропорционально увеличению их концентрации. Образцы, содержащие более 50 % мол. Co_3O_4 , после синтеза состояли из двух шпинельных фаз. Параметр кристаллической решетки a одной фазы во всех таких образцах близок к значению a для чистого оксида Co_3O_4 (0.809 нм.). Это свидетельствует об ограниченной растворимости Co_3O_4 в растворах, которая отмечалась и ранее [6, 7].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на аппарате ДРОН-3. Ошибка в определении значения a не превышала 0.0003 нм. Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения μ при 0 К и точки Кюри T_c не отличались от описанных в работах [8, 9]. Погрешность измерения μ не превышала 3 %, а T_c — $\pm 2^\circ$.

На рис. 1 представлены область твердых растворов и возможные [4] химические соединения со структурой шпинели в системе Mn—Co—Fe—O . Рис. 2—4 иллюстрируют концентрационные зависимости a (для тетрагональной структуры $\bar{a} = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$), μ , T_c однофазных растворов в системах, проходящих внутри этой области. Видно, что в системе $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$ они линейны, в системе $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ близки к таковым (рис. 2), а в системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—CoMn}_2\text{O}_4$ (рис. 3), $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$ (рис. 4) носят сложный характер. Для построения диаграмм состав—свойство во всей области растворов воспользуемся методологией, предложенной в работе [4]. При этом экспериментальные данные (рис. 2—4) будут служить критерием корректности полученных результатов.

Согласно [4] прежде всего следует установить реальные химические соединения. Оксиды Fe_3O_4 ,

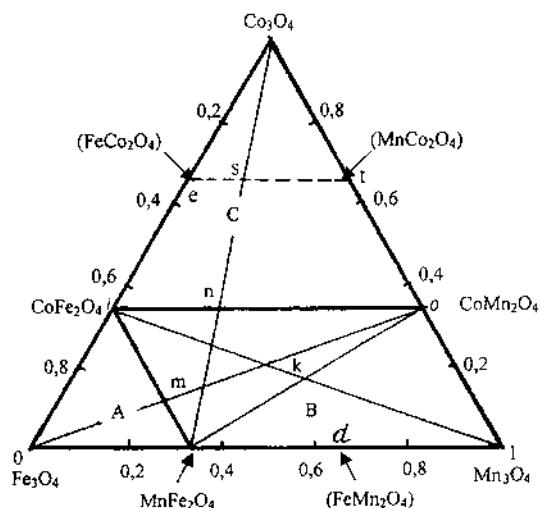


Рис. 1. Химические соединения и область твердых растворов со структурой шпинели в системе Mn—Co—Fe—O .

Mn_3O_4 , Co_3O_4 (рис. 1) являются соединениями по определению [10—12]: их свойства нельзя непрерывно перевести в свойства их составных частей изменением состава, поскольку последние имеют другую структуру и переход к ним сопровождается прерывностью фазового состава. Существование MnFe_2O_4 в виде соединения, а FeMn_2O_4 в виде твердого раствора доказано в работе [4]. Такую принадлежность оставшихся оксидов (CoFe_2O_4 , CoMn_2O_4 , FeCo_2O_4 , MnCo_2O_4) установим термодинамическим путем [4]. Для этого необходимо вычислить ΔH_{298}^0 оксида Co_2O_3 .

В табл. 1 представлены энтальпии образования из элементов ΔH_{298}^0 и из оксидов $\Delta H_{p,298}^0$ соединений и твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$, а также значения k , равные отношению $\Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)$ к сумме энтальпий образования начальных оксидов с учетом стехиометрических коэффициентов n_i . При вычислениях использовали уравнения:

$$\Delta H_{p,298}^0 = \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}}; \quad (1)$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}^* = k \cdot \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{нач}} \quad (2)$$

(* поскольку в результате реакций в данной работе получается только шпинельный оксид, то $\sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^0)_{\text{кон}} = \Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$).

Учитывая, что k мало изменяется в ряду однотипных реакций ($k_{\text{cp}} = 1.0266 \pm 0.008$) (табл. 1, реакции 1—5), а также величины ΔH_{298}^0 для оксидов реакции 6 (табл. 1) оценим величину стандартной энтальпии образования оксида Co_2O_3 :

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = (\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_3\text{O}_4) / k_{\text{cp}}) -$$

Т а б л и ц а 1

Энтальпия образования из элементов DH_{298K}^0 и из оксидов $DH_{p,298K}^0$ 1 моль соединений и твердых растворов со структурой шпинели, а также $DH_{298K}^0 \text{Co}_2\text{O}_3$ и значения $\kappa = DH_{298K}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}} : S(n_i DH_i^0)_{\text{нач}}^*$

Реакция		$-\Delta H_{p,298K}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{298K}^0$, кДж/моль [6, 13–17]			κ
			$\text{Co}_2\text{O}_3^{(3)}$	$\Sigma(n_i H_i^0)_{\text{нач}}$	$(\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$	
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(1)	30.12	—	1087.01	1117.13	1.0277
$\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(2)	44.78	—	1342.82	1387.6	1.0333
$\text{CoO}^{(4)} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(3)	34.18	—	1196.72	1230.9 [15]	1.0286
$\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(4)	22.34 ¹⁾	—	1207.26	1229.6	1.0185
$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	(5)	26.24 ¹⁾	—	1061.16	1087.4	1.0247
$\kappa_{\text{ср}}$						1.0266 ± 0.008 (0.8 %)
$\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(6)	22.6	608.9	847.90	870.5 ²⁾	1.0266
$\text{CoO} + 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(7)	27.19	609.3	1022.51	1049.7 ¹⁾	1.0266
Среднее значение			609.1 ± 0.2			
$\text{CoO} + 0.5\text{Co}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(8)	25.39 ³⁾	609.1	954.63	980.02 ³⁾	1.0266
$\text{MnO} + 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$	(9)	33.96 ³⁾	—	1275.04	1309.0 ³⁾	1.0266
$1/3\text{FeO} + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{CoO} + 2/3\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Fe}_{1/3}^{2+}\text{Fe}_{2/3}^{3+}\text{Co}_{2/3}^{2+}\text{Co}_{4/3}^{3+}\text{O}_4$	(10)	—	—	927.74	980.02	1.0564
$1/3\text{MnO} + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2/3\text{CoO} + 2/3\text{Co}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Mn}_{1/3}^{2+}\text{Co}_{2/3}^{2+}\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Co}_{4/3}^{3+}\text{O}_4$	(11)	—	—	1013.01	1049.7	1.0362
$\text{FeO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(12)	106.07	609.1	873.95	980.02	1.1214
$\text{MnO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$	(13)	55.5	609.1	994.2	1049.7	1.0558
$2\text{CoO} + \text{MnO}_2^{(4)} = \text{Co}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(14)	50.21	—	999.49	1049.7	1.0502
$\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	(15)	86.43	—	1222.57	1309.0	1.0707
$2\text{FeO} + \text{MnO}_2 = \text{Fe}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(16)	178.5	—	1051.19	1229.6	1.1697
$2\text{MnO} + \text{MnO}_2 = \text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	(17)	95.91	—	1291.69	1387.6	1.0743

¹⁾ Данные [6, 16, 17], приведенные к 298 К; ²⁾ среднее значение из данных [13, 14]; ³⁾ расчет (пояснение в тексте);

⁴⁾ $-\Delta H_{298K}^0 (\text{CoO}) = 239.0$ кДж/моль [14].

$$-\Delta H_{298}^0 (\text{CoO}), \quad (3)$$

а именно: $(-870.5:1.0266) + 239.0 = -608.9$ кДж/моль.

Аналогичный расчет позволил установить, что для реакции 7 (табл. 1) $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = -609.3$ кДж/моль. Среднее, рекомендуемое для использования оценочное значение $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = -609.1 \pm 0.2$ кДж/моль. Реальность его подтверждает малое различие значений $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3)$ для двух реакций (6 и 7).

Энтропию оценивали по эмпирическому уравнению [13]:

$$S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = a \lg M + b, \quad (4)$$

где M — относительная молекулярная масса; a , b — константы, равные соответственно 138.49

и -227.61 . Найденное оценочное значение $S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = 79.84$ Дж/моль·К.

CoFe_2O_4 , CoMn_2O_4 , FeCo_2O_4 , MnCo_2O_4 образуются в ряду твердых растворов оксидов со структурой шпинели (рис. 1), поэтому их свойства можно непрерывно перевести в свойства составляющих изоструктурных оксидов. Прерывность возможна в ионном составе [10, 12, 18]. Она обуславливает изменение характера зависимостей свойств от состава с образованием экстремальных точек. Однако экспериментальное определение ионного состава представляет проблему, поэтому решим ее как в работе [4] через энергию Гиббса реакций ионных (оксидных) превращений, которую находили по уравнению:

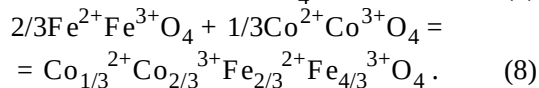
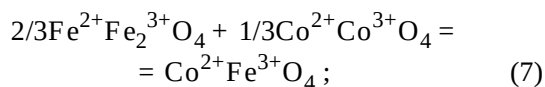
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (5)$$

Изменение энтропии вычисляли по уравнению:

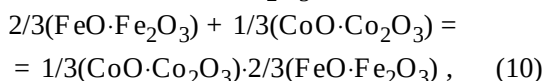
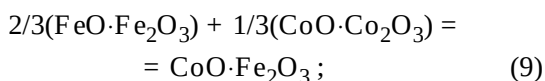
$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{i,298}^0)_{\text{кон}} - \sum (n_i S_{i,298}^0)_{\text{нач}}, \quad (6)$$

где $S_{i,298}^0$ — стандартные энтропии образования начальных и конечных веществ реакции; T — температура, К. Использовали данные работ [13—17]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

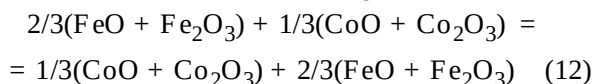
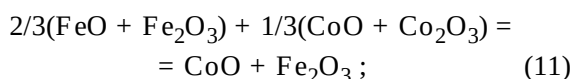
В точке i (рис. 1) с учетом валентных состояний в шпинелях Fe, Co (2,3) возможно образование соединений или твердого раствора (ионы суммируются) по реакциям [1, 19—21]:



Выразим шпинели в уравнениях (7), (8) через составляющие их простые оксиды:

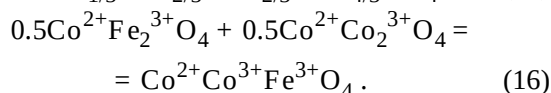
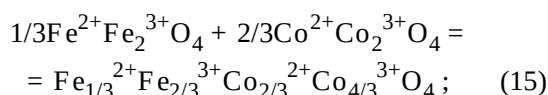
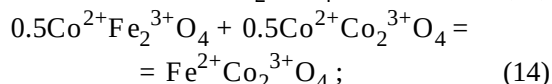
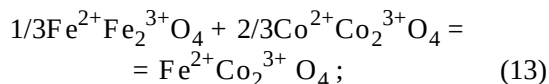


а затем согласно [4] — в виде несмешанных оксидов:

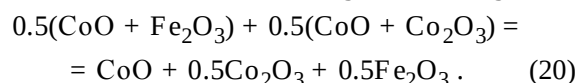
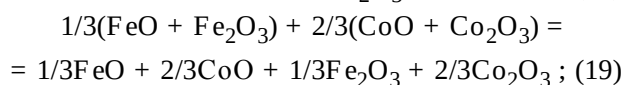
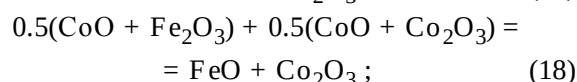
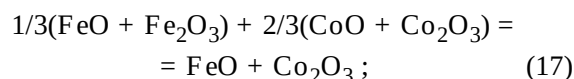


и рассчитаем ΔG_T^0 по уравнению (5) с учетом уравнений (1), (4), (6). Для реакции (11) $\Delta G_T^0(\text{кДж}) = -53.78 + 0.003T^*$, а для (12) $\Delta G_T^0 = 0$ (табл. 2). Следовательно, точке i соответствует химическое соединение CoFe_2O_4 , образующееся вследствие ионного превращения: $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ по уравнениям (7), (9).

В точке e (рис. 1) возможно образование соединения $\text{Fe}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$ или одного из растворов по реакциям:



Этим реакциям при отсутствии смешения оксидов соответствуют уравнения:



Энергетически (табл. 2) подтверждается образование твердого раствора, а не соединения. Учитывая, что точка e располагается между соединениями CoFe_2O_4 и Co_3O_4 (рис. 1) следует считать, что реальным является раствор, образующийся по уравнениям (16), (20), которым соответствует реакция 8 (табл. 1).

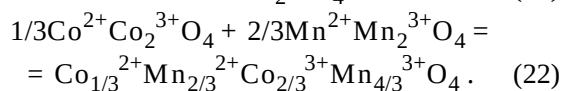
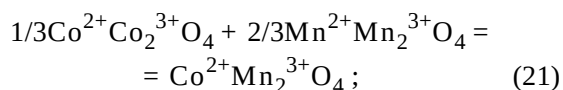
В точке o (рис. 1) с учетом валентностей в шпинелях Co (2,3), Mn (2,3,4) может образоваться либо соединение $\text{Co}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$, либо твердый раствор (ионы аддитивно суммируются) по реакциям:

Т а б л и ц а 2

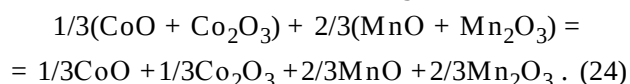
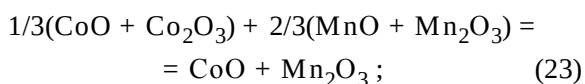
Изменение энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при образовании шпинельных оксидов в количестве 1 моль

Уравнение реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль	Уравнение реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль
(11)	$-53.78 + 0.003T$	(32)	$28.21 + 0.007T$
(12)	0	(33)	$22.92 - 0.011T$
(17)	$53.78 - 0.003T$	(34)	$13.52 - 0.013T$
(18)	$80.70 - 0.004T$	(35)	0
(19)	0	(36)	0
(20)	0	(39)	$-34.97 + 0.007T$
(23)	$-18.81 - 0.004T$	(41)	$-18.81 - 0.004T$
(24)	0	(43)	0
(31)	$18.81 + 0.004T$		

* В пределах применяемых в работе температур обжига (до 1670 К) направление процесса определяется знаком ΔH_{298}^0 .

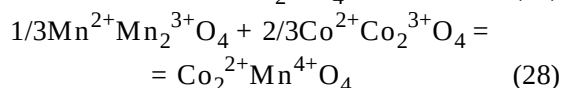
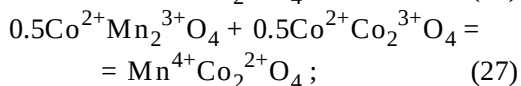
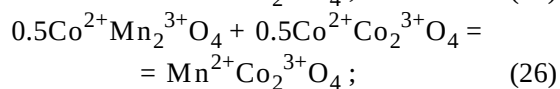
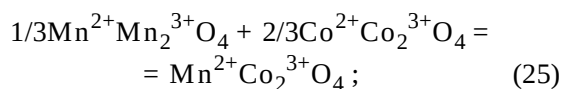


Этим реакциям без смешения оксидов соответствуют уравнения:

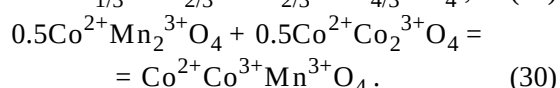
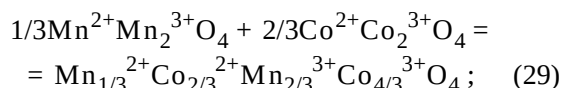


Из табл. 2 видно, что в точке *o* формируется соединение CoMn_2O_4 с ионным превращением $\text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$ (уравнения (21), (23)).

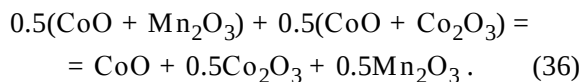
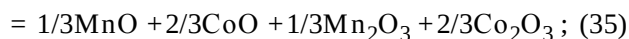
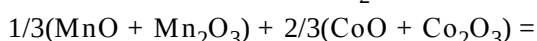
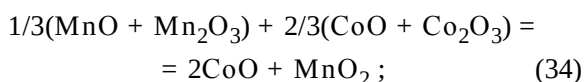
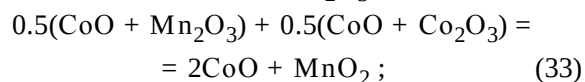
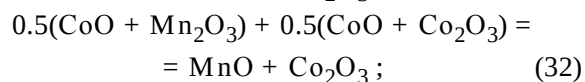
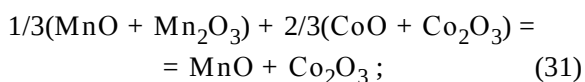
Наконец, в точке *t* можно предполагать образование соединения $\text{Mn}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$ или $\text{Co}_2^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ по реакциям:



или твердых растворов по реакциям:



В отсутствие смешения оксидов уравнения (25)–(30) соответственно примут вид:

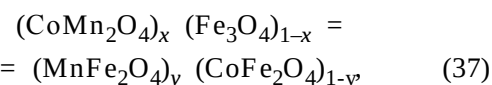


Рассчитанные ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствуют о том, что точке *t* соответствует твердый раствор, образующийся по уравнениям (30), (36) или (29), (35). Значения ΔG_T^0 в обоих случаях одинаковы, поэтому не позволяют установить реальный раствор. Однако непосредственно соседствуют с точкой *t* соединения CoMn_2O_4 , Co_3O_4 , а не Mn_3O_4 , Co_3O_4 (рис. 1), поэтому реальным следует считать раствор, образующийся по уравнениям (30), (36), которым соответствует реакция 7 (табл. 1) с $\kappa = 1.0266$ как у соединений с реальными ионными составами (табл. 1, реакции 1–6). Такой подход позволяет считать, что и уравнения реакций 8, 9 (табл. 1) описывают реальные ионные составы растворов в точках *e*, *d* (рис. 1). Следовательно, для них $\kappa = 1.0266$. Это позволяет рассчитать ΔH_{298}^0 и $\Delta H_{p,298}^0$ для $(\text{M}_3\text{O}_4)_{\text{кон}}$.

Для уравнений реакций, описывающих получение соединений и растворов с гипотетическим ионным составом значения κ существенно отличаются от $\kappa_{\text{ср}}$ (табл. 1, реакции 10–16). Эта закономерность позволяет расчетным путем находить ионный состав и энтальпии образования оксидов из элементов и оксидов.

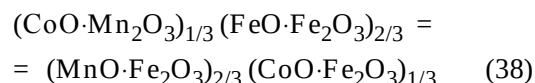
Далее, на рис. 1 в соответствии с [4, 10, 18] проведем прямые линии между всеми соединениями и в характерных точках их пересечения (*m, n, k*) найдем линии, на которых происходит смена химических соединений — компонентов твердого раствора и которые разбивают область растворов на участки с аддитивной зависимостью свойств от состава.

Состав в точке *m* можно записать с помощью двух пересекающихся в ней систем уравнением:

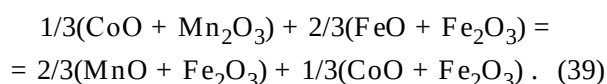


где $x = 1/3$; $y = 2/3$.

Выразим соединения через составляющие их простые оксиды:



и запишем согласно работе [4] в виде несмешивающихся оксидов:



Вычисленное значение ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствует о том, что реакция (39) протекает слева направо. Следовательно, точке *m* соответствует твердый раствор, но не Fe_3O_4 с CoMn_2O_4 , а MnFe_2O_4 с CoFe_2O_4 . Этот вывод подтверждается линейной зависимостью a , μ , T_c от состава в системе MnFe_2O_4 — CoFe_2O_4 (рис. 2) и сложной — в системе Fe_3O_4 — CoMn_2O_4 (рис. 3). В точке *m* (на линии MnFe_2O_4 — CoFe_2O_4) происходит ионное превращение: $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, приводящее к изменению компонентного состава раствора и характера концентрационных зависимостей свойств. При движении к Fe_3O_4 это соединение оказывается в избытке и компонентами твердого раствора являются MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 . Линия MnFe_2O_4 — CoFe_2O_4 отсекает от области растворов участок А (рис. 1), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

Состав в точке *n* выразим уравнением:

$$\begin{aligned} (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_y(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{1-y}, \end{aligned} \quad (40)$$

где $x=y=2/3$, или соответствующим ему уравнением [4]:

$$\begin{aligned} 2/3(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/3(\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3) = \\ = 2/3(\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/3(\text{CoO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \end{aligned} \quad (41)$$

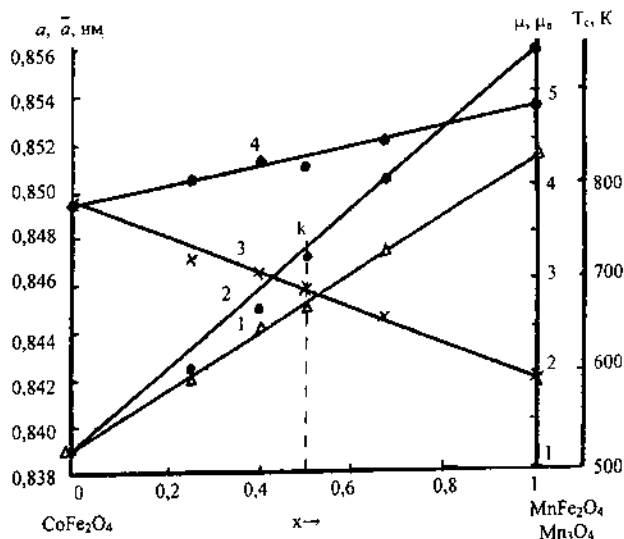


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки a (1,2), точки Кюри T_c (3), молекулярного магнитного момента насыщения μ при 0 К (4) от состава твердых растворов $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ (1,3,4) и $(\text{Mn}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ (2): линии — расчет, точки — эксперимент. Для $x=0$ — данные [23].

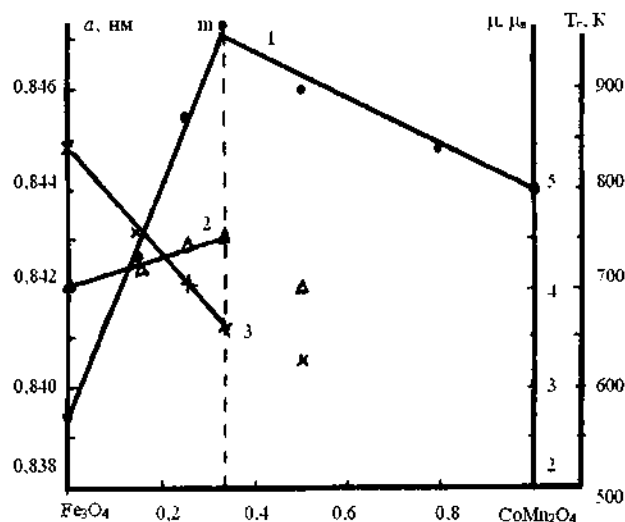


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки a (1), молекулярного магнитного момента насыщения μ при 0 К (2) и точки Кюри T_c (3) от состава твердых растворов $(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$: линии — расчет; ●, x, Δ — эксперимент. Для $x=0$ — данные [18, 22], для $x=1$ — [16].

Выражение ΔG_T^0 (табл. 2) свидетельствует о том, что в точке *n* (в системе CoFe_2O_4 — CoMn_2O_4) происходит превращение ионов $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ с образованием CoFe_2O_4 , CoMn_2O_4 в качестве компонентов растворов. По мере движения к Co_3O_4 раствор становится трехкомпонентным. В результате система (линия) CoFe_2O_4 — CoMn_2O_4 отсекает от концентрационной области треугольник шпинельных растворов С (рис. 1), компонентами которых являются соединения, расположенные в его вершинах.

В оставшемся участке В (рис. 1) интерес представляет только точка *k*. Выразим ее состав с помощью пересекающихся систем уравнением:

$$\begin{aligned} (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_x(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_y(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-y}, \end{aligned} \quad (42)$$

где $x=y=0.5$, или по аналогии с (38), (39) уравнением:

$$\begin{aligned} 0.5(\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{CoO} + \text{Mn}_2\text{O}_3) = \\ = 0.5(\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.5(\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3). \end{aligned} \quad (43)$$

Вычисленное $\Delta G_T^0=0$ свидетельствует об отсутствии ионного превращения, а следовательно, линии смены химических соединений, а также о том, что уравнения (42), (43) описывают равновесие. Тогда компонентами растворов участка В являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Согласно работе [4], структурно не чувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого заключения оценим с помощью экспериментальных данных.

На рис. 3 представлены значения a , T_c , μ в системе $(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$, которая проходит через участки растворов А ($0 \leq x \leq 0.333$), В ($0.333 \leq x \leq 1.0$) (рис. 1). В соответствии с полученными выше результатами выразим составы твердых растворов в участке А с помощью трех, а на участке В — четырех компонентов. Так, в интервале $0 \leq x \leq 0.333$:

$$\begin{aligned} & (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{2x}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-3x}. \end{aligned} \quad (44)$$

Применяя для правой части уравнения (44) правило аддитивности и используя значения a , μ , T_c для Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 [18, 22], CoFe_2O_4 [23] находим:

$$a, \text{ нм} = 0.8394 + 0.0231x; \quad (45)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 540x; \quad (46)$$

$$\mu, \mu_B = 4.05 + 1.35x. \quad (47)$$

Рассчитанные по уравнениям (45)–(47) зависимости $a(x)$, $T_c(x)$, $\mu(x)$ (рис. 3, линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В интервале $0.333 \leq x \leq 1.0$ состав растворов запишем уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{y_1} \cdot \\ & \cdot (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{y_2}(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{y_3}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-y-y_2-y_3}. \end{aligned} \quad (48)$$

Значения y_1 , y_2 , y_3 для заданных значений x находили графически, как в работе [18]. Затем рассчитывали параметр решетки по уравнению:

$$\begin{aligned} a, \text{ нм} = & 0.8390y_1 + 0.8513y_2 + 0.8440y_3 + \\ & + 0.8558(1 - y_1 - y_2 - y_3), \end{aligned} \quad (49)$$

где коэффициенты — значения a соединений правой части уравнения (48). Полученная таким образом зависимость $a(x)$ (рис. 3, линия 1) согласуется с экспериментом.

Аналогичным образом была рассчитана зависимость $a(x)$ и для растворов $(\text{Mn}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ (рис. 2, линия 2), которая также коррелирует с экспериментальными данными. Так, для раствора в точке k (рис. 1, 2) — $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{0.25}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.25}$ — $a_s = 0.8471$ нм, а $a_p = 0.8474$ нм.

Система $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ проходит че-

рез участки растворов В, С (рис. 1) соответственно с четырьмя ($0 \leq x \leq 0.333$) и тремя ($0.333 \leq x \leq 1.0$) компонентами. Зависимость $a(x)$ в интервале $0 \leq x \leq 0.333$ (рис. 4) получали с помощью геометрических построений [18] и расчетов по уравнению (49).

В интервале $0.333 \leq x \leq 1.0$ состав растворов можно выразить уравнением:

$$\begin{aligned} & (\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x} = \\ & = (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{0.5(1-x)}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Co}_3\text{O}_4)_{1.5x-0.5}. \end{aligned} \quad (50)$$

Применяя для правой части уравнения правило аддитивности и используя значения a для CoMn_2O_4 , CoFe_2O_4 , Co_3O_4 (0.8088 нм) находим:

$$a(x) = 0.8566 - 0.0478x. \quad (51)$$

Рассчитанные по уравнениям (49), (51) зависимости $a(x)$ представлены на рис. 4 (линия 1). Видно хорошее их согласие с экспериментом. Методические трудности, обусловленные низкой T_c растворов со значительным содержанием CoMn_2O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , не позволили измерить их T_c , μ и рассчитать зависимости $T_c(x)$, $\mu(x)$. Тем не менее главная задача работы — разбиение области растворов со сложной концентрационной зависимостью свойств на участки с аддитивной зависимостью — достигнута. Свойства твердых рас-

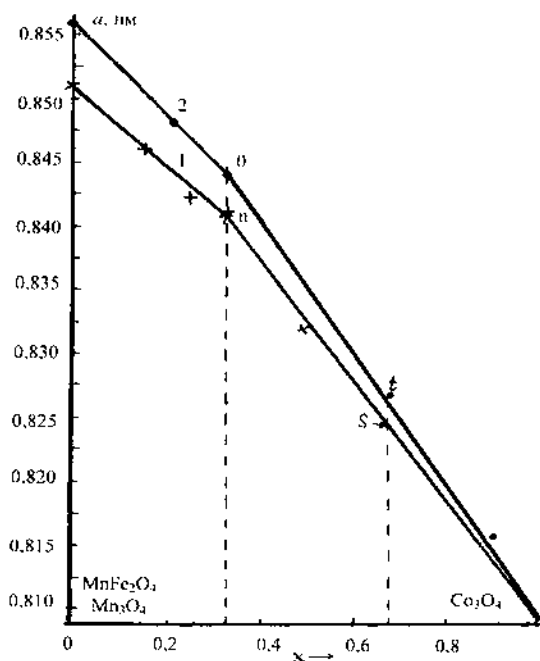


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки a от состава твердых растворов $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ (1); $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-x}$ (2): линии — расчет, точки — эксперимент (о — данные [7], • — [16]).

творов таких участков аддитивно складываются из свойств химических соединений, которые их образуют потому, что энергетические факторы, обуславливающие заряд и распределение ионов по узлам шпинельной решетки в соединениях сохраняют свое значение и при образовании твердых растворов [4, 10]. Это обстоятельство при условии определения таких участков позволяет прогнозировать структурно не чувствительные свойства неизученных растворов, исходя из свойств соединений, которые их образуют.

Таким образом, предложенный способ позволил оценить энтальпию образования Co_2O_3 и с помощью термодинамического подхода к прогнозированию свойств шпинелей провести физико-химический анализ системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$, результаты которого согласуются с экспериментальными данными.

РЕЗЮМЕ. Вперше встановлено закономірність — відношення ентальпії утворення шпинельних сполук і твердих розчинів із елементів до суми ентальпій утворення початкових оксидів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в межах системи Fe—Mn—Co—O постійне і дорівнює 1.0266 ± 0.008 , яка дозволяє прогнозувати йонний склад шпинелей та ентальпії утворення ΔH_{298}^0 оксидів. Зокрема, для нестабільного оксиду Co_2O_3 знайдене значення ΔH_{298}^0 становить -609.1 кДж/моль. За допомогою запропонованого методу проведено фізико-хімічний аналіз твердих розчинів системи $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ і вперше описано залежності параметра ґратки, магнітного моменту і точки Кюрі від складу в межах всієї концентраційної області, що узгоджується з експериментом.

SUMMARY. Solid solutions with spinel structure in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$ system were synthesized in the air. If Co_3O_4 exceeds 50 % mol. solutions split into 2 spinel phases. Parameters of elementary gate, magnetic moment and Kuri point were studied. It was found that relation enthalpy in forming spinel compounds and solid solutions to the total sum of enthalpy compound of initial oxides taking into account stochiometrical coefficients witching Fe—Mn—Co—O system is constant and equals 1.0266 ± 0.008 . This regularity makes it possible to calculate compounded enthalpy from ΔH_{298}^0 elements for spinel and other oxides and rorcast ion composition or chemical compounds and solid solutions. So we found the equation $\Delta H_{298}^0 = -609.1$ kDj/mol for the unstable oxide Co_2O_3 . We determined Gibbs's energy reactions for oxide (ion) transformations that promoted setting nomenclature for chemical compounds and divide all set of

spinel solutions having complex properties concentration dependence into zones with additive dependence where solution components determining their properties are chemical compounds positioned in the corners.

1. Зиновик М.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. - Свердловск: Изд-во ин-та металлургии УНЦ АН СССР, 1985.
2. А.с. №576494 // Открытия. Изобрет. -1980, № 30.
3. А.с. №1633465 // Там же. -1991, № 9.
4. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 81—87.
5. Зиновик Е.В., Приседский В.В., Максимова Е.М. и др. Мат-лы конф. "Функциональные материалы", ISCFM 2007, 1—6 октября 2007, Крым. -С. 57.
6. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
7. Щепеткин А.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск: Изд-во УПИ, 1973.
8. Зиновик М.А., Найденов Е.П., Жиликов С.М. // Изв. вузов. Физика. -1975. № 10. -С. 114—117.
9. Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория. -1974. № 4. -С. 409—412.
10. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1272—1276.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1996.
12. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 8. -С. 1990—1994.
13. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. -Л.: Химия, 1983.
14. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
15. Голиков Ю.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1979.
16. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В. и др. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. -Екатеринбург: Институт металлургии УО РАН, 2000.
17. Van Vleck I.H. // Chem Phys. -1935. -3. -Р. 807—809.
18. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии АН СССР. -1984. -29, № 7. -С. 1811—1817.
19. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. -М.: Металлургия, 1968.
20. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. -М.: Мир, 1964.
21. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.
22. Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. -1982. -263. -С. 885—889.
23. Зиновик М.А. // Журн. физ. химии. АН СССР. -1983. -57. -С. 482—483.

УДК 541.13: 621.357

М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, Б.І. Байрачний

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ КАТАЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ З МЕТАЛАМИ РОДИНИ ФЕРУМУ

Досліджено закономірності осадження сплавів вольфраму з металами родини феруму електролізом з водних розчинів і показано, що процес сплавоутворення включає хімічну стадію відновлення вольфраматів адсорбованими атомами гідрогену. Встановлено чинники, що впливають на склад і властивості покриттів, та наведено переваги імпульсних режимів електролізу. Визначено склад сплавів з максимальною активністю в реакції електрохімічного виділення водню.

Каталізатори гетерогенних окисно-відновних реакцій, що перебігають у водних розчинах електролітів або газових середовищах, за природою каталітично-активного матеріалу (КМ) в першому наближенні можна представити як сукупність окремих груп: КМ з коштовних металів (платиноїди, срібло, золото); сплави на основі коштовних металів; сплави, що не містять платиноїдів, а каталітичні властивості реалізують за рахунок синергетичного ефекту; оксидні системи, як індивідуальні, так і змішані; КМ, поверхня яких модифікована полімерними та іншими матеріалами; матеріали, властивості поверхневих шарів яких змінено шляхом іонної імплантації, допудування тощо.

Більш детальна класифікація КМ не може бути виконана коректно, оскільки означені підмножини можуть мати спільні області співіснування, перетинатись, об'єднуватись і т.ін. Зважаючи на дефіцитність та високу собівартість традиційних КМ на основі платиноїдів з високою активністю в електрохімічних реакціях, процесах синтезу, при знешкодженні викидів транспорту, підприємств хімічної промисловості та енергетики, значну кількість досліджень спрямовано на зниження вмісту коштовних металів і навіть їх повну заміну. Важливу роль в цьому відіграють оксиди перехідних металів, змішані та складні оксиди і сплави, в той час як імовірно більш перспективні КМ, створені шляхом модифікування поверхні, ще не набули достатнього розповсюдження.

Активність сплавів щодо електро- та газозового каталізу змінюється із складом нелінійно [1] і в ряді випадків може бути набагато вищою за активність окремих компонентів, що зумовлює необхідність встановлення залежностей між вла-

стивостями КМ і сукупністю параметрів, які відбивають їх кристалографічну структуру, електронну будову та енергетику [2]. Нагальною проблемою залишається і визначення оптимального складу та прогнозування каталітичної активності сплавів. Оскільки остання обумовлюється, зокрема, здатністю адсорбувати молекули реагентів та впливати на перерозподіл електронної густини і руйнування міжатомних зв'язків, енергію зв'язку метал—адсорбат співставляють з енергією зв'язків у адсорбаті та енергією кристалічних ґраток. Імовірно, при підвищенні енергії зв'язку метал—елемент E_{M-E} зростає здатність елемента до адсорбції на поверхні металу або навіть до утворення відповідної сполуки. За величинами енергій кристалічних ґраток E_{M-M} та різниць енергій зв'язків метал—елемент E_{M-E} ($\Delta E_{E_1-E_2}^M = E_{M-E_1} - E_{M-E_2}$) найбільш розповсюджені КМ можна надати у вигляді ранжованих рядів:

$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Pd} < \text{Ni} < \text{Pt} < \text{Mo} < \text{W}; \quad (1)$$

$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Pd} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Pt} < \text{Cr} < \text{Ti} < \text{Mo} < \text{Mo} < \text{W}; \quad (2)$$

$$\text{Mn} < \text{Ag} < \text{Ti} < \text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Mo} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Cr} < \text{W}; \quad (3)$$

$$\text{Cr} < \text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{W} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Ti} < \text{Mn} < \text{Mo}; \quad (4)$$

$$\text{Cr} < \text{Pt} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{W} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} <$$

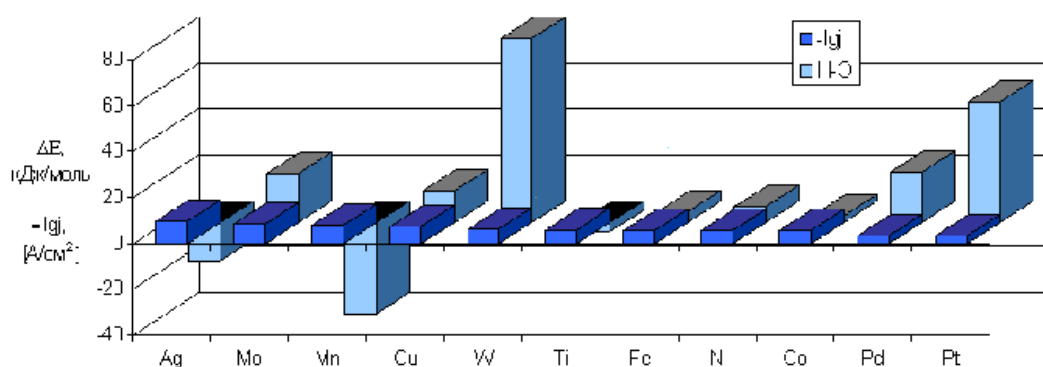
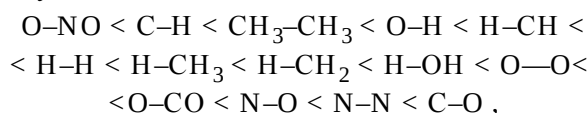


Рис. 1. Співставлення густини струму обміну реакції виділення водню з різницею енергій зв'язків метал—гідроген і метал—окисен.

$$< \text{Co} < \text{Ti} < \text{Mn} < \text{Mo} . \quad (5)$$

За даними аналізу міцності зв'язків у гетерополуках [3] також можна сформуванати ранжовану послідовність:



з якої витікає, що, зокрема, при наявності у суміші одночасно вуглеводнів та оксидів нітрогену і карбону термодинамічно більш імовірними будуть реакції відновлення NO_x до N_2 , окиснення CO та вуглеводнів до CO_2 .

Оскільки електролітичне виділення водню, яке останнім часом привертає значну увагу в зв'язку з проблемами водневої енергетики [4, 5], відбувається у водних розчинах з руйнуванням зв'язку $\text{H}-\text{O}$, то каталітичну активність електродів щодо цієї реакції можна, на наш погляд, оцінювати за різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}} = E_{\text{M}-\text{H}} - E_{\text{M}-\text{O}}$. З іншого боку, кількісною характеристикою електрохімічної активності КМ є густина струму обміну гідрогену (j_{H}^0), тому в межах цієї гіпотези повинен існувати кореляційний зв'язок між послідовністю металів за різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$ та j_{H}^0 . Дійсно, така залежність для індивідуальних металів (рис. 1) є добре корельованою, а деяку розбіжність для Mo і W можна пояснити значною енергією зв'язку $\text{M}-\text{H}$, у порівнянні з якою навіть висока енергія зв'язку $\text{M}-\text{O}$ не є визначальною. Така тенденція візуалізується залежністю $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$ (рис. 2), що відбиває вплив природи металу (каталітичну активність) на руйнування зв'язку $\text{H}-\text{O}$ при відновленні гідрогену з водних розчинів, та, попри деяке розсіювання, має добре визначений тренд. З аналізу розташування елементів стосовно лінії тренда випливає, що відомі

з літературних джерел синергетичні сплави [1, 6, 7] утворюються елементами, що лежать по її різні боки. В цьому полягає суттєва відміна запропонованої нами моделі від так званої вулканоподібної залежності, відомої з робіт М.В. Коровіна та його попередників [8]. Деяку обмеженість такої залежності ми довели раніше [9], відзначивши підвищення j_{H}^0 на сплаві $\text{Cu}-\text{Ni}$, хоча сплавотворюючі метали відносяться до однієї гілки, тобто не схильні до синергізму [1]. В той же час з аналізу тренду (рис. 2) цілком ґрунтовним виглядає припущення про утворення каталітично активних сплавів $\text{Cu}-\text{Ni}$, як і вольфраму (молібдену) з Fe , Co або Ni , що були одержані експериментально [7, 10, 11]

Такий підхід можна поширити і на процедуру прогнозування активності (тестування) КМ-сплавів у газофазових окисно-відновних реакціях, зокрема, за участю вуглеводнів, в яких окиснення сполук пов'язано з руйнуванням зв'язку $\text{H}-\text{C}$. Звичайно, щоб довести висунуту гіпотезу, необхідно попередньо надати переконливі докази зв'язку па-

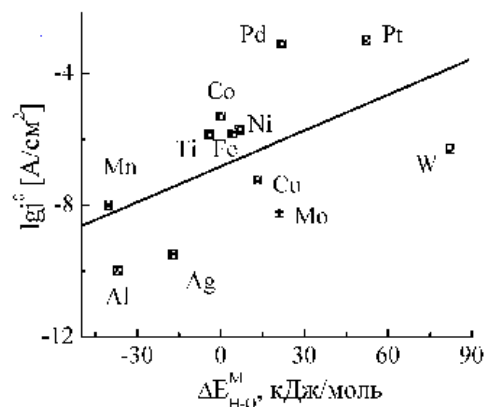


Рис. 2. Взаємозв'язок каталітичної активності металів з різницею енергій $\Delta E_{\text{H}-\text{O}}^{\text{M}}$.

раметрів виділення водню і складу сплавів, тобто залежності j_H^0 від вмісту компонентів за різних режимів їх формування.

Прогнозування властивостей сплавів Ni—W та Co—W з використанням апарату нечітких множин на базі сукупності фізико-хімічних характеристик сплавоутворюючих металів [9] показало, що найбільша активність буде притаманна сплавам з $\omega(W) = 18\text{—}24\%$ мас. З огляду на очікувані властивості керування вмістом компонентів сплавів здебільшого здійснюють варіюванням складу електроліту — природою лігандів та співвідношенням концентрацій сплавоутворюючих компонентів, ПАР, рН. Цей шлях є перспективним при співосадженні металів, механізм відновлення яких близький (Ni—Pd, Ni—Cu), якщо ж один із компонентів виділяється при розряді катіону або комплексу, інший — з оксоаніону, наприклад, сплав Ni—W, а механізми реакцій суттєво різняться, гнучке керування складом сплавів можуть забезпечити нестационарні, зокрема, імпульсні режими електролізу [12]. Відомо, що відновленню вольфрамат-та молібдат-йонів до металу з водних розчинів перешкоджає реакція виділення водню, тоді як у присутності катіонів родини феруму відбувається осаження сплавів із значним вмістом тугоплавкого компоненту [13]. Цей феномен пояснюють формуванням напівпроникної плівки оксидно-гідроксидних сполук [14] або змішаних комплексів [15], з яких метали співосаджуються у сплав. Запропоновано також модель [10], за якою відновлення молібдену до сплаву Ni—Mo контролюється дифузією, а нікелю — переносом заряду. В роботах [16, 17] подано механізм, за яким утворюється проміжний адсорбований комплекс частково відновлених сполук вольфраму з кобальтом або нікелем. Однак жодна схема не дає однозначної відповіді, чому вольфрам співосаджується у сплав саме з металами родини феруму. Крім того, дослідження здебільшого виконували на підкладках з міді або латуней, що не мало практичного сенсу, одержували сплави у вузькому інтервалі вмісту вольфраму від 7 [18] до 12—28 % мас. [16, 17] або низьких виходів за струмом — від 20 [19] до 38 % [20].

Отже, мета роботи — осаження на підкладки з нержавіючої сталі сплавів вольфраму з нікелем та кобальтом з варіюванням вмістом тугоплавкого елемента та дослідження впливу складу сплаву на його каталітичні властивості.

Покриття сплавами наносили на підкладки зі сталі Ст3 та Х18Н10Т після їх попередньої формоутворюючої обробки [21]. Сплав Ni—W одер-

жували з комплексного цитратно-амонійного електроліту, вміст вольфрамату натрію в якому варіювали в межах $0.025\text{—}0.1$ моль/дм³ при загальній концентрації сульфату нікелю і вольфрамату натрію 0.2 , цитратної кислоти — 0.3 моль/дм³, рН розчину підвищували до 8 додаванням гідроксиду амонію [9], а Co—W — з цитратного електроліту, до якого, крім сульфату кобальту ($0.2\text{—}0.3$ моль/дм³), вольфрамату натрію ($0.0\text{—}0.15$ моль/дм³) та цитратної кислоти (0.3 моль/дм³), додавали боратну кислоту до рН 5 . Осадження проводили в гальваностатичному та імпульсному режимах при варіюванні температури, амплітуди густини струму, частоти та скважності імпульсів. Склад сплавів визначали фотоколориметрично та рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному спектрометрі Спрут. Каталітичні властивості сплавів оцінювали за струмом обміну гідрогену в розчині сульфатної кислоти концентрацією 1 моль/дм³. Видалення кисню з комірки здійснювали пропусканням аргону водночас з катодною поляризацією протягом 30 хв. Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 і програматора ПР-8 у стандартній комірці ЯСЕ-2 у динамічних режимах при варіюванні швидкості розгортання потенціалу в межах $s = 1\cdot 10^{-3}\text{—}1\cdot 10^{-1}$ В/с.

Парціальні вольтамперограми відновлення нікелю та кобальту з розчинів простих солей (рис. 3) лінеаризуються у напівлогарифмічних координатах, що відповідає гальмуванню стадії переносу заряду. Добуток коефіцієнту переносу (α) та кількості зарядів (z), що беруть участь у відновленні нікелю та кобальту, становить 0.57 та 0.89 , а гетерогенні константи швидкості реакції k_s , розраховані за рівнянням Я. Гохштейна, — $1.54\cdot 10^{-7}$ та $3.24\cdot 10^{-7}$ см/с відповідно. У присутності вольфрамат-йонів катодна реакція ускладнюється (рис. 3), а лінеаризація відгуку системи у координатах змішаної кінетики свідчить про внесок хімічної стадії у гальмування процесу осаження сплавів вольфраму.

Аналіз діагностичних критеріїв кінетики реакцій [22, 23] та їх залежностей від швидкості сканування потенціалу і концентрації йонів Co^{2+} та WO_4^{2-} (на фоні 1 моль/л NaNO_3 та 0.4 моль/л H_3BO_3) дозволив встановити, що при $c(\text{WO}_4^{2-}) \leq 0.01$ моль/л та співвідношенні $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) < 1$ підвищення s зменшує добуток $j_p \cdot s^{-1/2}$ (рис. 4, а). Звідси випливає, що електродний процес ускладнений наступною хімічною реакцією. Можна припустити, що при розряді йонів кобальту водночас перебігають суміщені реакції відновлення гідрогену та

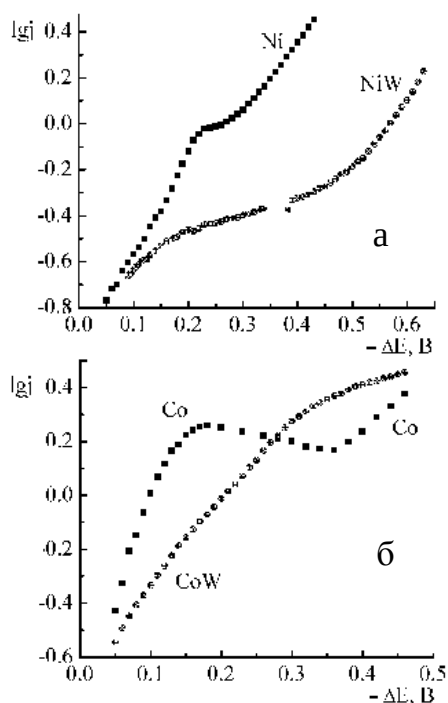


Рис. 3. Вольтамперограми відновлення нікелю і сплаву нікель—вольфрам (а) та кобальту і сплаву кобальт—вольфрам (б) у фоновому розчині.

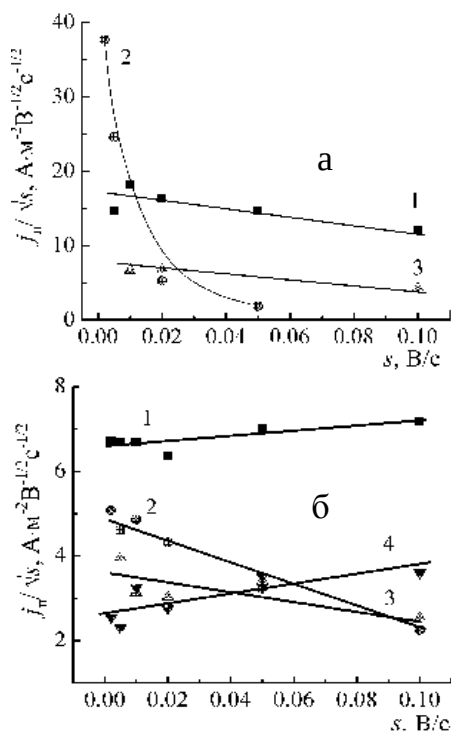
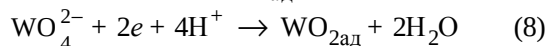
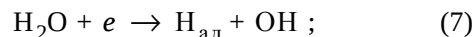
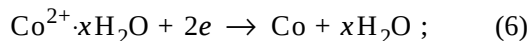


Рис. 4. Характеристичні залежності відновлення сплавів Co—W (а) і Ni—W (б) при $c(M^{2+}) = 0.005$ моль/л (1) та $c(WO_4^{2-})$, моль/л: а — 0.005 (2); 0.075 (3); б — 0.001 (2); 0.005 (3); 0.075 (4).

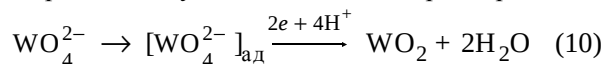
вольфрамат-йонів до оксидів проміжних ступенів окиснення:



і наступна спряжена хімічна реакція:



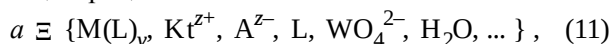
сукупність яких приводить до утворення сплаву Co—W. При збільшенні $c(WO_4^{2-})$ до 0.075 моль/л та $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) > 10$ механізм реакцій змінюється: при зростанні швидкості сканування потенціалу спостерігається симбатна, хоч і незначна, зміна j_p , а добуток $j_p \cdot s^{-1/2}$ зменшується. Процес, імовірно, гальмується стадією адсорбції реагента



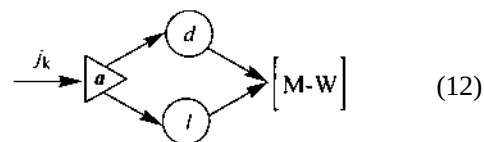
з наступним перебігом хімічної реакції (9).

Аналогічний характер $j_p \cdot s$ і $j_p \cdot s^{-1/2}$ залежностей притаманний системі Ni^{2+}/WO_4^{2-} , тобто механізм осадження сплаву Ni—W цілком відповідає реакціям (6)—(10). Підвищення загальної концентрації $c(WO_4^{2-})$ та $c(WO_4^{2-})/c(Ni^{2+}) > 2$ приводить до гальмування стадії адсорбції реагента та наступної хімічної реакції, як це спостерігалось і для Co—W. Значення критерію Семерано близькі до 0.5, отже, в цих умовах адсорбційні ускладнення не є вирішальними для електродних процесів сплавоутворення.

Якщо представити склад електроліту як вектор концентрацій компонентів a :

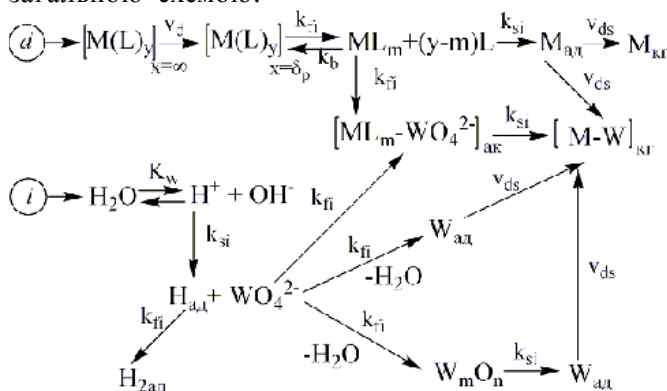


де $M \equiv \{Ni, Co\}$, Kt^{z+} — катіон, A^{z-} — аніон, L — ліганд, $L \equiv \{OH^-, Cit^-, NH_3, \dots\}$, то загальна схема перетворень при електрохімічному осадженні сплавів вольфраму $[M—W]$ в конденсованій формі матиме вигляд:



Перебіг парціальних процесів d та l , що враховують швидкості об'ємної (v_d) та поверхневої (v_{ds}) дифузії компонентів a з об'єму розчину ($x=\infty$) до поверхні електрода ($x=0$) або реакційного шару ($x=\delta_p$), електрохімічних (k_{sl}) та хімічних (k_{fi}) реакцій, йонний добуток води K_w , утворення ад-атомів $O_{ад}$ або атомів кристалічної ґратки $O_{кг}$, на наш погляд, може бути наданий

загальною схемою:



Така схема враховує класичні уявлення [10, 16, 17] про формування сплавів через утворення активованих комплексів $[ML_m-WO_4^{2-}]_{ак}$ з металами родини феруму. На користь висунутого механізму співосадження свідчить характер залежності виходу сплавів за струмом (B_c) від амплітуди при сталій частоті імпульсів (рис. 5, а). Вищі значення B_c сплаву $Co-W$ цілком узгоджуються із співвідношенням констант швидкості реакцій відновлення кобальту і нікелю, а вищий

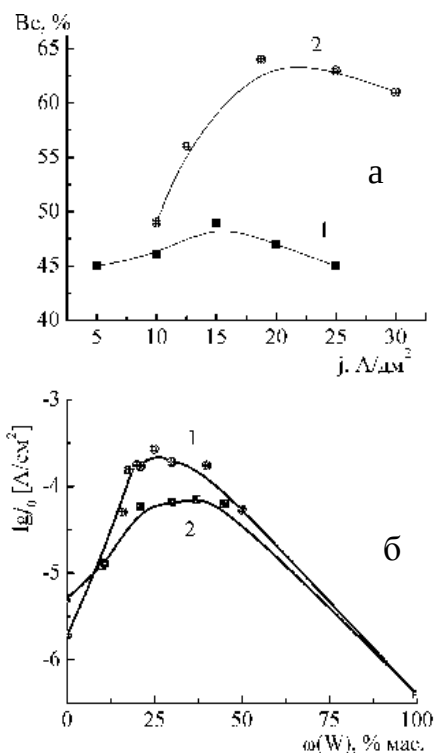


Рис. 5. Залежності виходу за струмом від амплітуди густини імпульсного струму (а) та каталітичної активності від вмісту вольфраму (б) для сплавів $Ni-W$ (1) та $Co-W$ (2).

вміст вольфраму в сплаві $Ni-W$ можна пояснити рядом обставин. По-перше, зростання імовірності перебігу наступної хімічної реакції є наслідком збільшення швидкості утворення $H_{ад}$. По-друге, ця імовірність зростає з підвищенням струму, оскільки за високих густин струму відновлення гідроген-йонів саме на металах родини феруму лімітується стадією рекомбінації, уповільнений перебіг якої і приводить до накопичення значної кількості реакційно-активного гідрогену на поверхні [4, 13].

Зростання $\omega(W)$ та зниження B_c сплавів при збільшенні тривалості паузи і частоти імпульсів також свідчить на користь наданого механізму: катодний струм в імпульсі переважно зумовлений реакціями (6), (8) та відновленням гідрогену, причому при високих густинах струму лімітуючою стадією останньої реакції буде рекомбінація. За рахунок цього під час паузи створюються умови для хімічної взаємодії (9). Саме тому, на наш погляд, вміст вольфраму в сплавах практично не залежить від амплітуди густини струму поляризації. На користь наведеної схеми свідчить і той факт, що при гальваностатичному електролізі вихід за струмом сплавів досягає 75 %, але вміст вольфраму в більшості випадків не перевищує 28 % мас., тоді як при імпульсному масова частка вольфраму $\omega(W)$ у сплаві $Ni-W$ досягає 54 %, а у сплаві $Co-W$ – 45 %. Суттєву роль відіграє співвідношення концентрацій солей сплавотворюючих металів в електроліті: максимальний вміст вольфраму в сплавах відповідає інтервалам $c(Co^{2+})/c(WO_4^{2-}) = 1.0-2.5$, $c(Ni^{2+})/c(WO_4^{2-}) = 2-3.5$, з підвищенням $c(M^{2+})/c(WO_4^{2-})$ вміст вольфраму у сплаві $Ni-W$ знижується.

Аналіз кінетичних параметрів реакції виділення водню (рис. 5, б) на електролітичних сплавах, осаджених в імпульсному режимі, дозволяє стверджувати, що прискорення реакції відбувається на покриттях з вмістом вольфраму 20–35 %, які є твердими розчинами інтерметалідів Co_3W і Ni_4W у кобальті та нікелі відповідно. Тестові випробування макетних зразків конверторів на сплавах оптимального складу довели, що очищення викидів дизельних двигунів від вуглеводнів і CO забезпечується на 92–95 %, від оксидів нітрогену (NO_x) – на 20–25 % при зниженні температури реакції.

Таким чином, нами сформульовано гіпотезу про можливість використання різниці енергій зв'язків метал–гідроген і метал–окисен для прогнозування каталітичної активності матеріалів. Показано, що результати тестування металів у

реакції електрохімічного відновлення водню можна використовувати для оцінки їх активності щодо газофазних реакцій конверсії вуглеводнів. Для технологій природоохоронного спрямування, зокрема знешкодження газових викидів техногенного походження, доцільно застосовувати сплави вольфраму, активність яких наближається до платиноїдів. Встановлено, що найвища активність притаманна сплавам з вмістом вольфраму 21—25 %. Показано, що при осадженні сплавів вольфраму з металами родини феруму поряд з електрохімічним може відбуватись також і хімічне відновлення вольфраматів атомами гідрогену. Умови для співосадження металів створюються завдяки гальмуванню стадії рекомбінації гідрогену на металах родини феруму при високих густинах струму, зокрема при застосуванні імпульсних режимів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности осаждения сплавов вольфрама с металлами семейства железа электролизом из водных растворов и показано, что процесс сплавообразования включает химическую стадию восстановления вольфраматов адсорбированными атомами водорода. Установлены факторы, влияющие на состав и свойства покрытий, и показаны преимущества импульсных режимов электролиза. Определены составы сплавов с максимальной активностью в реакциях электрохимического выделения водорода.

SUMMARY. Some regular trends for the Tungsten alloys with Ferrum family metals electrochemical deposition were studied and shown the process includes chemical step — tungstanate ions reduction by adsorbed hydrogen atoms. The parameters influence on the composition and properties of deposited coatings were established. The advantage of the pulse electrolysis regimes was indicated. The alloys composition characterized by maximum activity in the hydrogen electrochemical reduction reactions was estimated.

1. Коровин Н.В. // Электрохимия. -1991. -27, № 12. -С. 1629—1634.
2. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С. Багоцкого. -М.: Наука, 1980.

3. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. -М.: Наука, 1974.
4. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
5. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. / Proc. of the Vth Int. Conf. "Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials". -2007. -Vol. 1. -P. 413—417.
6. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. -1993. -29, № 4. -С. 448—460.
7. Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S. // J. Molecular Catal. A: Chem. -2005. -226, № 2. -P. 179—197.
8. Trassati S. // J. Electroanal. Chem. -1971. -33. -P. 351—378.
9. Сахненко Н.Д., Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В. // Вестн. НТУ "ХПИ". -Харьков: НТУ "ХПИ", 2003. -№ 13. -С. 17—22.
10. Marlot A., Kern P., Landolt D. // Electrochim. Acta. -2002. -48, № 1. -P. 29—36.
11. Wikiel K., Osteryoung J. // J. Appl. Electrochem. -1992. -22, № 6. -P. 506—511.
12. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наук. думка, 1996.
13. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. -Киев: Техніка, 1983.
14. Кузнецов В.В., Павлов М.П., Кузнецов К.В., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. -2003. -39, № 12. -С. 1494—1498.
15. Younes-Metzler O., Zhu L., Gileadi E. // Electrochimica Acta. -2003. -48, № 18. -P. 2551—2562.
16. Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc. -1996. -143. -P. 885—892.
17. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. // Ibid. -1999. -146. -P. 2886—2891.
18. Franz S., Marlot A., Landolt D. // Abs. 204th Meeting of the Electrochem. Soc. -2003. -on CD. -Abs. 679.
19. Mizushima I., Tang P.T., Hansen H.N., Somers M.A.J. // Electrochim. Acta. -2005. -51, № 5. -P. 888—896.
20. Santana R.A.C., Prasad S., Campos A.R.N. // J. Appl. Electrochem. -2006. -36, № 1. -P. 105—113.
21. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ненастина Т.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 3. -С. 123—127.
22. Nicholson R.S., Shain I. // J. Anal. Chem. -1964. -36. -P. 706—723.
23. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред.Ф. Шольца. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Надійшла 17.04.2007

МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ПРИ АНОДНОМУ РОЗЧИНЕННІ МЕТАЛУ З УТВОРЕННЯМ ПОРИСТОЇ ГІДРОКСИДНОЇ ПЛІВКИ В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

Вивчено поведінку електрохімічної системи з анодним розчиненням металу в потенціостатичному режимі, що супроводжується побічною реакцією електрохімічного та хімічного утворення-розчинення пасивуючої гідроксидної (оксидної) плівки. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджено умови виникнення нестійкості стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною їх виникнення може бути утворення-розчинення пористої гідроксидної плівки.

Протягом тривалого часу існувала невірна думка, що якщо на систему накласти постійні в часі термодинамічні сили, то в системі встановиться стан з постійними термодинамічними потоками.

Дослідження останніх десятиріч показали, що фундаментальна глобальна точка зору на поведінку систем, далеких від рівноваги, полягає в тому, що переважають нерівноважності, де проявляються нестійкості, які відкривають шлях до самоорганізації. Ця тенденція нерівноважних систем може проявлятися в формі часової (спонтанних осциляцій) або просторової (просторове структуровання) періодичностей.

Спонтанні осциляції струму або потенціалу, які спостерігаються при анодному розчиненні або катодному осадженні металів [1—5] в області активно-пасивних переходів, і, очевидно, пов'язані з послідовним утворенням-розчиненням пасивуючої плівки [6], а також у великій кількості електрокаталітичних поверхневих реакцій [7—15], заслуговують на увагу тому, що аналіз причин періодичної поведінки може надати корисну інформацію щодо найбільш імовірного механізму процесу, включаючи природу зв'язку між окремими стадіями.

Вивчення автоколиливних режимів в електрохімічних системах носило, в основному, експериментальний характер, а пояснення спонтанного виникнення та існування коливань було феноменологічним. Таке пояснення, як відмічалось в роботі [3], хоча і може по суті бути логічно вірним, потребує доказів, які можна отримати лише шляхом вивчення властивостей адекватної математичної моделі.

В нашій роботі вивчається поведінка електрохімічної системи з анодним розчиненням металу в потенціостатичному режимі. Розглядається механізм розчинення, який супроводжується побічною реакцією електрохімічного та хімічного утворення-розчинення пасивуючої гідроксидної (ок-

сидної) плівки в кислому середовищі:

а) $M \xrightarrow{k_e} M^{m+} + me^-$ — електрохімічне окиснення металу;

б) $M + mH_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} M(OH)_m + mH^+ + me^-$ — електрохімічне утворення гідроксидної пасивуючої плівки;

в) $M^{m+} + mH_2O \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} M(OH)_m + mH^+$ — хімічне розчинення гідроксидної плівки в кислому середовищі ($k_{-2} \gg k_2$).

Ключовою особливістю процесів анодного розчинення (катодного осадження) металів у потенціостатичному режимі є те, що вони включають стадію утворення-розчинення пасивуючої плівки на поверхні електрода. Нами було показано, що утворення пасивуючої плівки на поверхні електрода у вигляді моношару (або кінцевого n -шару) є загальною причиною виникнення осциляцій в електрохімічних системах у потенціостатичному режимі [16].

У даній роботі гідроксидна плівка розглядається не як моношар, а як об'ємна фаза. Анодне розчинення металу вивчалось також в роботах [6, 7]. При цьому в роботі [6] розглядалось утворення пасивуючої плівки в дві стадії: гідроліз йонів металу в розчині з наступною адсорбцією молекул гідроксиду на поверхні електрода, а сама гідроксидна плівка розглядалась як адсорбований моношар. Що стосується роботи [7], то хоча утворення пасивуючої плівки і розглядалось як зворотня електрохімічна стадія, процес розчинення не враховував суттєвої стадії хімічного розчинення, характерної для кислих середовищ.

Основні припущення, що використовуються при отриманні математичної моделі:

— у розчині є катіони металу Me^{n+} , водню H^+ та аніони A^- кислоти. У кожній точці (в дифузійному шарі біля аноду також) виконується умова електронейтральності:

$$[H^+]_x + m[Me^{m+}]_x = [A^-]_x;$$

– рухливість йонів водню значно перевищує рухливість Me^{m+} та A^- ;

– у межах дифузійного шару основний внесок у міграційний потік вносять йони H^+ ;

– концентрація аніонів A^- внаслідок відсутності потоку цих йонів у межах дифузійного шару є постійною і рівною об'ємній концентрації $[A^-] = A = \text{const}$, так що $[H^+]_x = A - m[Me^{m+}]_x$, електронейтральність розчину в кожній точці дифузійного шару підтримується за рахунок потоку йонів водню, концентрація яких визначається концентрацією йонів металу. Тому $\delta_1 = \delta_2$, де δ_1 і δ_2 — товщини дифузійних шарів металу та водню відповідно;

– $\delta_1 = \delta_2 = \text{const}$, а розподіл концентрації йонів в цьому шарі вважаємо лінійним;

– гідроксидна плівка утворюється переважно електрохімічно на поверхні електрода (границя розділу фаз метал—розчин) та незначною мірою хімічно на границі розділу фаз гідроксид—розчин ($k_1 \gg k_2$). Розчинення ж гідроксидної плівки в кислому середовищі протікає переважно хімічним способом на границі розділу фаз гідроксид—розчин і незначною мірою електрохімічно ($k_{-2} \gg k_{-1}$);

– товщина шару, де утворюється гідроксидна плівка δ , не змінюється з часом ($\delta = \text{const}$);

– кінетику розчинення гідроксидної плівки будемо описувати, замінюючи концентрацію йонів металу та водню в кожній точці усередненими концентраціями цих йонів у просторі, де утворюється гідроксидна плівка ($0 \leq x \leq \delta$).

Для опису поведінки системи введемо дві змінні — кількість гідроксиду на поверхні аноду γ (моль) та середню концентрацію катіонів металу в просторі, де утворюється гідроксидна фаза.

Зміна кількості гідроксиду γ , зумовлена протіканням електрохімічної реакції, дорівнює:

$$\frac{d\gamma'}{S_m dt} = k_1 \frac{S_m - S_1}{S_m} - k_{-1} \frac{S_1}{S_m} h_0^m, \quad (1)$$

а її зміна внаслідок протікання хімічних реакцій γ'' запишеться у вигляді:

$$\frac{d\gamma''}{S_2 dt} = k_2 U - k_{-2} h^m. \quad (2)$$

Таким чином, сумарна зміна кількості гідроксиду γ визначиться наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma'}{dt} + \frac{d\gamma''}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-1}S_1h_0^m + k_2S_2U - k_{-2}S_2h^m. \quad (3)$$

Внаслідок малих значень констант k_{-1} та k_2 по відношенню до k_1 та k_{-2} рівняння (3) прийме вигляд:

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2h^m, \quad (4)$$

де S_2 , S_m та S_1 — площі поверхні розділу фаз гідроксид—розчин, електрод—розчин у випадку відсутності пасивуючої плівки на поверхні електроду та площі розділу фаз електрод—гідроксид; h_0 , U_0 — концентрація йонів водню біля поверхні електрод—розчин; h , U — середні концентрації йонів водню та металу в просторі, де утворюється гідроксидна плівка; k_e , k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} — константи швидкостей реакцій електрохімічного розчинення металу, електрохімічного та хімічного утворення та розчинення гідроксидної плівки.

Використовуючи лінійну залежність концентрації металу від координати у вигляді:

$$C_M = C_M(t, x) = \alpha_1(t)x + \beta_1(t)$$

та враховуючи граничні умови, можна показати, що

$$C_M = C_1(t, x) = -\frac{U_0(t)}{\delta_1}x + U_0(t), \quad (5)$$

де U_0 — концентрація йонів металу біля поверхні електрод—розчин.

При цьому середня концентрація йонів металу в просторі, зайнятому гідроксидною плівкою, буде визначатись наступним чином:

$$U = \frac{\gamma_M}{V_p} = \frac{\gamma_M}{V - V_r} = \frac{\int_0^\delta C_1(t, x) dx}{S_m \delta (1 - K \gamma)}, \quad (6)$$

де $\gamma_M = \int_0^\delta C_1(t, x) dx$, $V = S_m \delta$ — кількість йонів металу та об'єм простору в розчині, де утворюється гідроксидна плівка; $V_r = K S_m \delta \gamma$ — об'єм, який займає гідроксидна плівка; $V_p = V - V_r = S \delta$ — об'єм розчину в просторі, де утворюється гідроксидна

плівка; $S = \frac{V}{\delta} = \frac{S_m(1 - K\gamma)\delta}{\delta} = S_m(1 - K\gamma)$ — серед-

ня площа розчину за умови, що він рівномірно розподілений в об'ємі утворення гідроксидної плівки і має товщину δ .

Враховуючи (5), рівняння (6) можна записати у вигляді:

$$U(t) = \frac{\delta}{2\delta_1} U_0(t) + U_0(t) = U_0(t) \left[t - \frac{\delta}{2\delta_1} \right]. \quad (7)$$

Аналогічно для йонів водню можна отримати:

$$h = \frac{\delta}{2\delta_2}(h_p - h_0) + h_0 = h_0 \left(1 - \frac{\delta}{2\delta_2} \right) + \frac{\delta}{2\delta_2} h_p. \quad (8)$$

Зміна кількості йонів металу $(d\gamma_M)/dt$ в просторі, де утворюється гідроксидна плівка, обумовлена зміною $(d\gamma_M')/dt$ за рахунок потоків та $(d\gamma_M'')/dt$ внаслідок реакцій утворення–розчинення гідроксидної плівки:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma_M'}{S_m dt} &= J_e^M - J_d^M - J_m^M, \\ \frac{d\gamma_M''}{S_2 dt} &= k_{-2}h^m - k_2U,\end{aligned}$$

де J_m^M, J_d^M, J_e^M — потоки йонів металу, зумовлені міграцією, дифузією та протіканням електрохімічної реакції розчинення металу, з урахуванням різних поверхонь, на яких дані потоки мають місце.

Сумарна зміна кількості йонів металу визначається наступним диференціальним рівнянням:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma_M}{dt} &= S_m(J_e^M + J_d^M + J_m^M) + \\ &+ S_2(k_{-2}h^m - k_2U),\end{aligned}\quad (9)$$

де сумарний потік йонів металу через площу S_m визначається наступним чином:

$$\begin{aligned}S_m(J_e^M - J_d^M - J_m^M) &= k_e(S_m - S_1) - \\ &- \frac{S_m(1 - K\gamma)D_U}{\delta_1} U_0.\end{aligned}\quad (10)$$

Середня концентрація йонів металу в просторі утворення гідроксиду $U = \frac{\gamma_M}{V_p} = \frac{\gamma_M}{\delta S_m(1 - K\gamma)}$ змінюється як за рахунок зміни кількості йонів, так і за рахунок зміни об'єму розчину в цьому просторі. Тому

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{\delta S_m(1 - K\gamma)} \cdot \frac{d\gamma_M}{dt} + \frac{K}{(1 - K\gamma)} U \frac{d\gamma}{dt}.\quad (11)$$

Враховуючи рівняння (4), (7), (9), (10), (11), отримаємо наступну систему рівнянь для змінних, що описують поведінку системи:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2h^m; \\ \frac{dU}{dt} = \frac{1}{\delta S_m(1 - K\gamma)} \left[k_e(S_m - S_1) - \frac{S_m(1 - K\gamma)D_U}{\delta_1(1 - \delta/2\delta_1)} U \right. \\ \left. + S_2k_{-2}h^m \right] + \frac{K}{1 - K\gamma} U [k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2h^m]. \end{cases}\quad (12)$$

З урахуванням умов електронейтральності та зв'язку між концентраціями йонів водню та металу біля поверхні електрода з їх середніми концентраціями система рівнянь переписеться у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = k_1(S_m - S_1) - k_{-2}S_2 \left[A(1 - \delta/2\delta_2) - mU + \delta/2\delta_2h_p \right]^m; \\ \frac{dU}{dt} = \frac{k_e(S_m - S_1)}{\delta S_m(1 - K\gamma)} - \frac{D_U U}{\delta_1(1 - \delta/2\delta_1)} + \frac{KUk_1(S_m - S_1)}{(1 - K\gamma)} + \\ + \left(\frac{1}{\delta S_m} - KU \right) \frac{k_{-2}S_2}{(1 - K\gamma)} \left[A(1 - \delta/2\delta_2) - mU + \frac{\delta}{2\delta_2}h_p \right]^m \end{cases}\quad (13)$$

Величини S_1 і S_2 у загальному випадку залежать від кількості утвореної гідроксидної плівки.

Очевидно, що $dS_1/d\gamma > 0$, тобто площа поверхні електрода, заповненого гідроксидною плівкою, збільшується із зростанням кількості гідроксидної плівки. В найпростішому випадку маємо пряму пропорційність:

$$S_1 = B\gamma; \quad dS_1/d\gamma = B = \text{const} > 0.$$

Якщо гідроксидна (оксидна) плівка являє собою моношар, то величини S_1, S_2 є тотожними: $S_1 \equiv S_2 = B\gamma$; $dS_2/d\gamma = B > 0$.

У випадку утворення об'ємної гідроксидної фази S_1 і S_2 не співпадають.

Окремо треба відмітити ситуацію, при якій в стаціонарному стані має місце зменшення площі поверхні розділу фаз електроліт—гідроксид із збільшенням кількості утвореного гідроксиду: $\left. \frac{dS_2}{d\gamma} \right|_s < 0$. Це фізично можливо у двох випадках: 1) утворюється пориста гідроксидна плівка; 2) утворюється непориста гідроксидна плівка на поверхні металу з неоднаковим мікрорельєфом, що виникає за рахунок електрохімічного розчинення металу.

В обох випадках існують замкнені об'єми, заповнені розчином, стінки яких утворені гідроксидом. Їх можна уявити як трубки або конуси (капіляри, пори). Якщо в стаціонарному стані має місце зменшення площі поверхні розділу фаз електроліт—плівка із зростанням кількості гідроксиду, то це зумовлене зменшенням діаметру труб (пор), а тому і зменшенням площі внутрішньої поверхні пор (і, навпаки, площа поверхні розділу фаз збільшується із зменшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок хімічного розчинення гідроксиду всередині пор і відповідного збільшення їх діаметру чи площі). Тоді приріст об'єму при збільшенні кількості гідроксиду (збільшенні товщини стінки трубки) становить:

$$dV = S_m \delta K d\gamma = -\delta \frac{dS_2}{d\gamma} d\gamma;$$

$$\left. \frac{dS_2}{d\gamma} \right|_s = -S_m K < 0, \text{ тобто } S_2 = S_{2,0} - S_m K \gamma.$$

Для проведення аналізу системи диференціальних рівнянь введемо безрозмірні змінні: $K\gamma = x$; $0 < x < 1$; $U/A = y$; $Dt/\delta\delta_1 = \tau$, а також безрозмірні величини: $k_1 \frac{K\delta\delta_1 S_{m,1}}{D} = K_1$; $k_e \frac{K\delta\delta_1 S_{m,1}}{D} = K_e$; $k_{-2} \frac{K\delta\delta_1 S_{m,1}}{D} A^m = K_{-2}$; $\frac{S_1}{S_{m,1}} = \Theta_1$; $0 < \Theta_1 < 1$; $\frac{S_2}{S_{m,2}} = \Theta_2$; $0 < \Theta_2 < 1$; $\frac{S_{m,2}}{S_{m,1}} = \alpha$; $\frac{1}{KA\delta S_{m,1}} = \xi$; $\frac{h_p}{A} = \epsilon$; $\frac{\delta}{2\delta_1} = \frac{\delta}{2\delta_2} = \beta$.

Тоді диференціальні рівняння (14) приймають вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = K_1(1-\Theta_1) - K_2\Theta_2[1-my + \beta(\epsilon-1)]^m \equiv f_1(x,y); \\ \frac{dy}{d\tau} = K_e\xi \frac{1-\Theta_1}{1-x} - \frac{y}{1-\beta} + K_1 \frac{1-\Theta_1}{1-x} y + \\ + K_{-2}\Theta_2 \frac{\xi-y}{1-x} (1-my + \beta(\epsilon-1))^m \equiv f_2(x,y). \end{cases} \quad (15)$$

Оскільки $S_2 \geq S_1$, то перетин кривих $S_1(\gamma)$ і $S_2(\gamma)$ дає змогу знайти γ_m таке, що при $\gamma > \gamma_m$ вказані припущення втрачають фізичний зміст (звичайно, якщо робити загальний підхід, не вдаючись до лінійного наближення функцій $S_1(\gamma)$ і $S_2(\gamma)$ від γ , то модель має ширший зміст, проте для простоти ми обмежимося цим випадком).

Умова перетину: $S_1 = S_2 \Rightarrow S_{2,0} - S_m K\gamma = B\gamma$ і $\gamma = \frac{S_{2,0}}{B+S_m K}$. Умова в безрозмірних змінних:

$$x = K\gamma = \frac{S_{2,0}/S_{m,j}}{B/S_m K + 1} = \frac{\theta_0}{\eta + 1}.$$

Другий випадок має місце, якщо: $\gamma_0 < \gamma_S < \gamma_m$ або $\theta_0 < x < \frac{\theta_0}{\eta + 1}$.

Представимо залежність відносної площі поверхні електрод—гідроксид θ_1 та електроліт—гідроксид θ_2 від x .

І. Якщо утворюється моно- або бішарова гідроксидна плівка, тоді: $\theta_1 = \theta_2 = \frac{B}{S_m K} K\gamma = \eta x$.

II. 1. Утворюється пориста гідроксидна плівка. 2. Утворюється непориста гідроксидна плівка на поверхні металу з неоднаковим мікрорельєфом, що виникає за рахунок електрохімічного розчинення металу. Причому $\theta_0 < x < \frac{\theta_0}{\eta + 1}$, тоді $\theta_1 = \eta x$ і $\theta_2 = \theta_0 - x$.

Із умови стаціонарності маємо:

$$[K_1(1-\Theta_1(x_S)) - K_2\Theta_2(x_S)[1-my_S + \beta(\epsilon-1)]^m = 0,$$

$$\left\{ \begin{aligned} & K_e \xi \frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S} - \frac{y_S}{1-\beta} + K_1 \frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S} y_S + \\ & + K_{-2}\Theta_2(x_S) \frac{\xi-y_S}{1-x_S} (1-my_S + \beta(\epsilon-1))^m = 0, \end{aligned} \right. \quad (16)$$

або простіше:

$$\left\{ \begin{aligned} & K_1(1-\Theta_1(x_S)) - K_{-2}\Theta_2(x_S)[1-my_S + \beta(\epsilon-1)]^m = 0, \\ & K_e \xi \frac{1-\Theta_1(x_S)}{1-x_S} - \frac{y_S}{1-\beta} + K_{-2}\Theta_2(x_S) \frac{\xi}{1-x_S} \cdot \\ & \cdot (1-my_S + \beta(\epsilon-1))^m = 0. \end{aligned} \right. \quad (16')$$

Стаціонарні значення x_S і y_S можуть бути знайдені із (16') для конкретного вигляду функцій $\theta_1 = \theta_1(x)$ і $\theta_2 = \theta_2(x)$ і чисельних значень констант.

З рівняння (16') можна, виражаючи одну змінну через іншу, отримати одне рівняння — умову стаціонарного стану.

З першого і другого рівняння маємо:

$$\gamma_S = \frac{1}{2} \left(1 + \beta(\epsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}\eta x_S}} \right);$$

$$\gamma_S = \frac{1}{2} \left(1 + \beta(\epsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}(\Theta_0 - x_S)}} \right);$$

$$\gamma_S = \frac{2(1-\beta) \xi [K_e + K_1](1-\eta x_S)}{1-x_S}.$$

Враховуючи ці вирази, умову стаціонарності (16') можна переписати у вигляді одного рівняння для знаходження x_S :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(1 + \beta(\epsilon-1) - \sqrt{\frac{K_1(1-\eta x_S)}{K_{-2}\eta x_S}} \right) = \\ & = \frac{2(1-\beta) \xi [K_e + K_1](1-\eta x_S)}{1-x_S}. \end{aligned} \quad (16'')$$

Дослідимо стійкість стаціонарних станів з допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Для цього обчислимо матрицю Якобі J системи, яка має вигляд: $J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$, де

$$a_{11} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial x} \right|_S = -K_1 - K_{-2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S [1-my_S + \beta(\epsilon-1)]^m,$$

враховуючи умову стаціонарності (16')

$$K_{-2}[1-my_S + \beta(\epsilon-1)]^m = K_1 \frac{1-\theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} \text{ вираз для } a_{11} \text{ набуває вигляду:}$$

$$a_{11} = K_1 \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1-\theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right);$$

$$\begin{aligned}
a_{12} &= \left. \frac{\partial f_1}{\partial y} \right|_S = m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) [1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1)]^{m-1} = \\
&= \frac{m^2 K_1 (1 - \theta_1(x_S))}{[1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1)]} > 0; \\
a_{21} &= \left. \frac{\partial f_2}{\partial x} \right|_S = \frac{1}{(1-x_S)^2} [K_e \xi (1 - \theta_1(x_S)) + K_1 (1 - \theta_1(x_S)) y_S + \\
&+ K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S) (1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1))^m] + \\
&+ \frac{1}{1-x_S} \left[- \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S (K_e \xi + K_1 y_S) + \right. \\
&+ \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S K_{-2} (\xi - y_S) (1 - m y_S + \beta(\epsilon - 1))^m \Big]; \\
a_{21} &= \frac{1}{1-x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \right. \\
&+ (K_e \xi + K_1 y_S) \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1 - \theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right) \Big\} = \\
&= \frac{1}{1-x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \frac{(K_e \xi + K_1 y_S)}{K_1} a_{11} \right\}; \\
a_{22} &= - \left. \frac{\partial f_2}{\partial y} \right|_S = \frac{1}{1-\beta} - \frac{m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S)}{1 - x_S} \left[1 - \right. \\
&- \left. m y_S + \beta(\epsilon - 1) \right]^{m-1} = - \frac{1}{1-\beta} - \frac{(\xi - y_S)}{1 - x_S} a_{12}.
\end{aligned}$$

Знайдемо трек $TrJ|_S$ і детермінант $DetJ|_S$ Якобіану в стаціонарному стані:

$$\begin{aligned}
TrJ|_S &= a_{11} + a_{22} = K_1 \left(- \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \frac{1 - \theta_1(x_S)}{\theta_2(x_S)} - \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \right|_S \right) + \\
&+ \frac{1}{1-\beta} - \frac{m^2 K_{-2} \theta_2(x_S) (\xi - y_S)}{1 - x_S} [1 - m y_S + \\
&+ \beta(\epsilon - 1)]^{m-1}. \quad (17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
DetJ|_S &= a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} = - \frac{a_{11}}{1-\beta} - \frac{\xi - y_S}{1 - x_S} a_{11} a_{12} - \\
&- \frac{a_{12}}{1 - x_S} \left\{ \frac{y_S}{1-\beta} \left[1 + \frac{(1-x_S)}{\theta_2} \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S \right] + \right. \\
&+ \left. \frac{K_e \xi + K_1 y_S}{K_1} a_{11} \right\}. \quad (18)
\end{aligned}$$

Оскільки нестійкість системи обумовлена додатним знаком головних діагональних елементів функціональної матриці Якобі, то маємо можли-

вість з'ясувати причину виникнення нестійкості в даній системі: $\left. \frac{\partial \theta_2}{\partial x} \right|_S < 0$ або $\xi - y_S < 0$.

Тобто першою причиною є особливість кінетики розчинення гідроксидної плівки, яка залежить від площі поверхні розділу фаз. Нестійкість виникає, коли площа поверхні розділу фаз починає зменшуватися із збільшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок закупорювання пор (і навпаки, площа поверхні розділу фаз збільшується із зменшенням кількості утвореного гідроксиду за рахунок хімічного розчинення гідроксиду всередині пор і відповідного збільшення їх діаметру чи площі).

Друга причина виникнення нестійкості в системі має наступний фізичний зміст: $\xi - y_S < 0$ означає згідно з (10)–(12), що зміна середньої концентрації йонів металу за рахунок проходження хімічного розчинення гідроксиду перевищує зміну середньої концентрації йонів металу за рахунок зміни об'єму розчину в просторі, де утворюється гідроксидна плівка (зумовлене виштовхуванням розчину з об'єму пор) за рахунок утворення гідроксидної плівки.

Для випадку, коли утворюється моношарова або бişарова адсорбована гідроксидна плівка, тобто $\theta_1 = \theta_2 = \frac{b}{S_m K} K \gamma = \eta x$ і одночасно виконується умова $\xi - y_S > 0$ трек Якобіану має завжди від'ємний знак, а детермінант системи може змінювати знак, а тому згідно з теоремою стійкості Ляпунова в системі реалізується стійкий стаціонарний стан при умові $TrJ|_S < 0$ і $DetJ|_S > 0$, а також можливе виникнення нестійкого стаціонарного стану типу сідла та множинності стаціонарних станів при умові: $DetJ|_S < 0$. Коли ж мають місце вказані причини нестійкості системи разом або окремо, то можливе виконання як умов виникнення коливань через біфуркацію Хопфа: $TrJ|_S = 0$ і $DetJ|_S > 0$, так і виконання умов виникнення множинності стаціонарних станів через статичну біфуркацію: $TrJ|_S < 0$ і $DetJ|_S = 0$.

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель анодного растворения металла в потенциостатическом режиме при наличии процесса пассивации за счет образования пористой гидроксидной пленки. С помощью методов линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа определены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторных решений. Показано, что как пористая пассивационная, так и монослойная пленка могут быть причиной возникновения осцилляторного поведения.

SUMMARY. The mathematical model of anodic dissolution of metal with formation pore hydroxyl film was described at the potentiostatical regime. Using the theory of linear stability and bifurcation analysis was found conditions of derivations multiplicity of steady states and current oscillations. Was shown that pore and monolayer passivation film maybe cause of beginning the oscillatory behaviour.

1. *Franck U.F.* // *Z. Electrochem.* -1958. -**62**. -S. 649.
2. *Феттер К.* // *Электрохимическая кинетика.* -М.: Химия, 1967.
3. *Wojtowicz J.* // *Modern Aspects of Electrochemistry.* -1972. -№ 8. -P. 47.
4. *Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б.* // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* -М.: ВИНТИ, 1989. -Т. 30. -С. 170.
5. *Нечипорук В.В., Берладин И.В.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -**70**, № 2. -С. 99.
6. *Talbot J.B., Oriani R.A.* // *J. Electrochim. Acta.* -1985.

- 30**. -P. 1277.
7. *Koper M.T.M.* *Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos.* -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
8. *Hachkar M., Beden B., Lamy C.* // *J. Electroanal. Chem.* -1990. -**287**. -P. 81.
9. *Hunger H.F.* // *J. Electrochem Soc.* -1968. -**115**. -P. 492.
10. *Xu Y., Schell M.* // *J. Phys. Chem.* -1990. -**94**. -P. 7137.
11. *Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E.* // *J. Chem. Phys.* -1968. -**48**. -P. 4333.
12. *Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M.* // *J. Electroanal. Chem.* -1990. -**286**. -P. 279.
13. *Albahadily F.N., Shell M.* // *Ibid.* -1991. -**308**. -P. 151.
14. *Joncich M.J., Hackermann N.* // *J. Phys. Chem.* -1953. -**57**. -P. 674.
15. *Sawyer D.T., Seo E.T.* // *J. Electroanal. Chem.* -1963. -**5**. -P. 23.
16. *Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д.* // *Электрохимия.* -2007. -**43**, № 9. -С. 1—8.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 03.09.2007

541.183:546.23

А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, М.Ф. Зуй, Н.А. Иващенко, Н.В. Кривошея

СОРБЦИЯ СЕЛЕНА (IV) НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определены оптимальные условия сорбции селена (IV) на поверхности N-аллил-N-пропилтиомочевинного (АПТМС) и диэтилдитиокарбаматного (ДТКС) сорбентов. На АПТМС сорбция наиболее полно происходит из 1—2 М HCl, на ДТКС — от pH 4 до 1 М HCl. Время установления сорбционного равновесия на обоих сорбентах не превышает 10 мин. Показано, что при введении тиомочевины в раствор селенистой кислоты можно избежать окисления тиомочевинных групп на поверхности АПТМС. Это способствует росту сорбционной емкости сорбента по отношению к селену и увеличению степени его извлечения. Установлено, что оба сорбента можно использовать для количественного извлечения микроколичеств селена из растворов и его последующего определения в фазе сорбента.

Низкое содержание селена в объектах окружающей среды (10^{-5} — 10^{-7} %) и узкий диапазон физиологически оптимальных для жизнедеятельности человека норм его употребления (50—200 мкг/день) требуют разработки новых методик его концентрирования и определения. Среди методов концентрирования Se используются дистилляционные методы, которые, к сожалению, не пригодны для отделения микроконцентраций селена. Достаточно эффективны и специфичны экстракционные методы, позволяющие количественно экстрагировать до 0.02 мкг селена, но их существенным недостатком является значительная токсичность используемых растворителей.

Сорбционное концентрирование является достаточно специфическим, количественным и безопасным, поскольку не предусматривает использования токсичных веществ. Высокая эффективность и технологичность сорбции обуславливает широкое использование и перспективность этого метода разделения веществ [1]. В последнее время для концентрирования элементов применяются химически модифицированные кремнеземы (ХМК), преимуществами которых являются высокая скорость установления сорбционного равновесия, механическая прочность частиц и обратимость сорбции.

В данной работе для концентрирования Se были использованы силикагели с ковалентно связанными N-аллил-N-пропилтиомочевинными (АПТМ) и дитиокарбаматными (ДТК) группами. Выбор сорбентов обусловлен способностью селе-

на образовывать комплексы с серосодержащими соединениями [2]. Цель данной работы — исследование сорбционной активности АПТМС и ДТКС по отношению к селену (IV) и перспективности их аналитического применения.

В качестве основы для синтеза сорбентов был использован силикагель Silika Gel 60 фирмы Merck (фракция 0.06—0.16 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность 370 м²/г). Синтез АПТМС проводили, модифицируя поверхность силикагеля продуктом взаимодействия γ -аминопропилтриэтоксисилана (γ -АПТЭС) и аллилтаиоцианата при 110 °C и τ =6—8 ч в толуоле [3]. ДТКС синтезировали при 10—15 °C в среде обезвоженного изопропилового спирта. Поверхность силикагеля обрабатывали γ -АПТЭС при 110 °C в течение 10 ч, после чего к силикагелю с ковалентно связанными с поверхностью γ -аминопропильными группами добавляли сероуглерод с молярным соотношением $\text{NH}_2 : \text{CS}_2 = 1:2$. Смесь нагревали при перемешивании с обратным холодильником на водяной бане в течение 3—4 ч. Избыток модификатора удаляли при отмывании сорбента толуолом.

Концентрации привитых групп на поверхности рассмотренных сорбентов определяли элементным анализом на содержание серы. Для АПТМС оно составляло 0.51, для ДТКС — 0.4 ммоль/г.

Исходный раствор Se (IV) с концентрацией 100 мкг/см³ готовили растворением необходимой навески NaHSeO_3 в воде. Для установления точной концентрации селена раствор титровали 0.05 М

раствором иода. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходного раствора. Необходимую кислотность растворов создавали добавлением 0.1 М хлороводородной кислоты и 0.1 М гидроксида натрия и контролировали иономером И-130.2М.1 со стеклянным электродом.

Сорбцию селена (IV) проводили в статическом режиме. Масса сорбентов составляла 0.2 г, объем рабочих растворов — 25 см³. Растворы контактировали при перемешивании на магнитной мешалке с сорбентами до установления сорбционного равновесия, после чего раствор отфильтровывали. Содержание селена в фазе сорбентов определяли по разности между его концентрацией в исходных и равновесных растворах.

Равновесную концентрацию Se (IV) после прохождения сорбционных процессов устанавливали фотометрически со SnCl₂ [4] или с *o*-фенилендиамином [5]. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Спектры диффузного отражения твердых образцов с сорбированным селеном регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в области 380—750 нм.

Скорость установления сорбционного равновесия на исследуемых ХМК достаточно высока: количественное извлечение Se (IV) на обоих сорбентах из хлороводородной среды проходит максимум за 10 мин. Степень извлечения селена на АПТМС в оптимальных условиях сорбции (1—2 М HCl) составляет 90 %. С понижением кислотности сорбция уменьшается и в растворах с pH 4 составляет только 5 % (рис. 1).

На ДТКС количественная сорбция селена происходит в интервале pH 0—4. Степень извлечения при этом достигает 99 %. Такой количественный

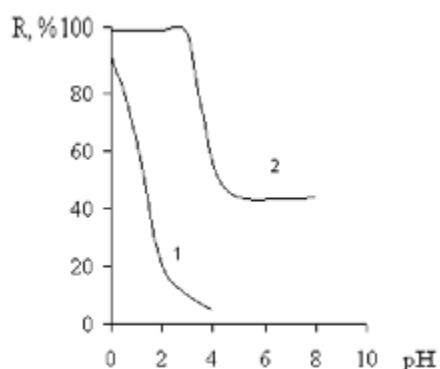


Рис. 1. Зависимость степени извлечения селена (IV) на АПТМС (1) и ДТКС (2) от кислотности среды ($m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, $C_{\text{Se}} = 10$ мкг/мл, $V = 25$ мл, $\tau_{\text{сорб}} = 30$ мин).

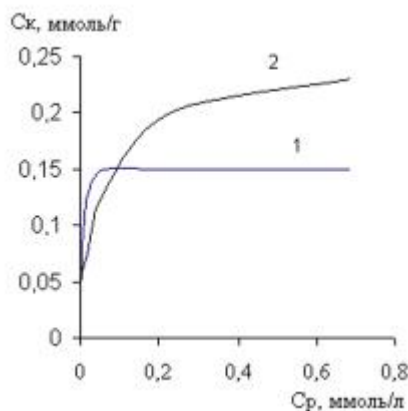
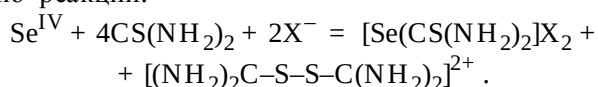


Рис. 2. Изотерма сорбции селена (IV) на АПТМС (1) и ДТКС (2) ($m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, фон — 1 М HCl, $V = 25$ мл, $\tau_{\text{сорб}} = 30$ мин).

переход Se (IV) в твердую фазу можно объяснить образованием прочных связей селена с серой ди-тиокарбаматных групп.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции Se (IV) из растворов 1 М HCl на исследуемых сорбентах, из которых установлено, что мольное отношение содержания селена в фазе ДТКС к концентрации привитых функциональных групп составляет 1:2. По данным изотермы сорбции селена на АПТМС, сорбционная емкость его составляет 0.15 ммоль/г. Столь низкое значение сорбционной емкости (по сравнению с концентрацией привитых АПТМ групп — 0.51 ммоль/г), по всей видимости, обусловлено окислительно-восстановительными процессами, которые происходят на поверхности АПТМС при контакте с раствором Se (IV). Известно [6], что введение в раствор селенистой кислоты тиомочевин (Thio) в кислой среде приводит к восстановлению Se (IV) до Se (II) и образованию комплекса типа $[\text{Se}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ согласно реакции:



Нами была рассмотрена возможность сорбции селена в его восстановленной форме Se (II), которая образуется при введении Thio в раствор. Как видно из рис. 3, введение избытка Thio, начиная с соотношения Se : Thio = 1:2, повышает степень сорбции селена до 97.7 % и вплоть до соотношения Se : Thio = 1:10 не влияет на сорбционную активность АПТМС. Дальнейшее увеличение концентрации Thio приводит к некоторому снижению степени сорбции селена.

Поскольку образцы селена, сорбированного на поверхности ДТКС и АПТМС, окрашены, для

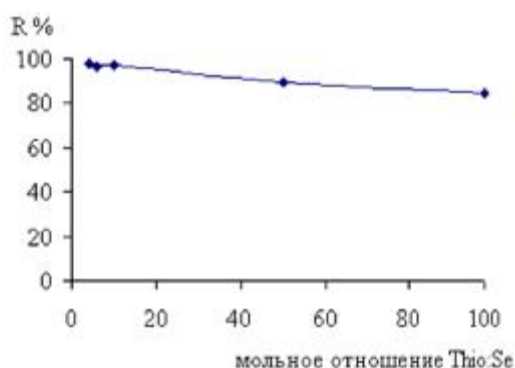


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Se(IV) в присутствии тиомочевины на АПТМС от мольного избытка Thio в растворе селенистой кислоты (фон — 2 М HCl, $m_{\text{сorb}} = 0.2$ г).

исследования комплексообразования в твердой фазе был использован метод спектроскопии диффузного отражения (СДО). Для образцов ДТКС, содержащих селен, в спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения с увеличением длины волны от 350 до 600 нм без четко выявленного максимума (рис. 4, а). Зависимость величины функции Кубелки–Мунка от количества селена (IV) на кремнеземе позволяет определять Se(IV) в пределах 0.05—2.00 мг/дм³ по уравнению градуировочной прямой $y = 0.03 + 9.0 \cdot 10^4 \cdot C$, где C — концентрация Se(IV) в моль/дм³.

Показана возможность концентрирования селенит-ионов из водных модельных растворов на ДТКС с последующим определением методом СДО. Проверка правильности определения была проведена методом „введено—найдено”. Полученные результаты представлены в таблице.

Определение селена в природной воде методом „введено—найдено”

Проба водопроводной воды	Объем раствора, мл	Se(IV), мкг		
		Исходный раствор	Введено	Найдено
№ 1	100.0	0.00	10.00	10.5 ± 0.4
№ 2	100.0	0.00	5.00	4.7 ± 0.3

Изучено мешающее влияние неорганических катионов и анионов — основных компонентов природных вод — на степень извлечения селена (VI) из водных растворов кремнеземом з дитиокарбаматными группами. Доказано, что определению неорганического селена на уровне 0.03—1.00 мг/дм³ не мешают ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ,

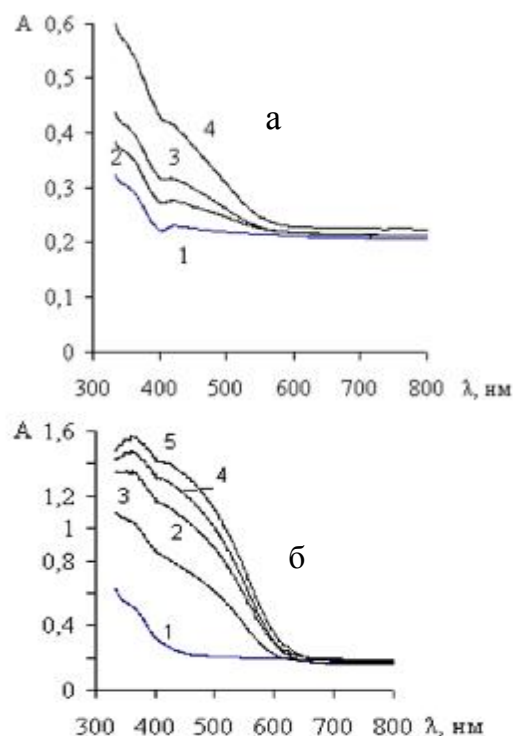


Рис. 4. Спектры диффузного отражения для сорбатов селена: а — на ДТКС: 1 — 2.5 мкг Se, 2 — 5 мкг, 3 — 10 мкг, 4 — 50 мкг ($m_{\text{сorb}} = 0.1$ г, фон — 1 М HCl, $\tau_{\text{сorb}} = 10$ мин); б — на АПТМС: 1 — 250 мкг Se, 2 — 1.25 мг, 3 — 1.8 мг, 4 — 2.5 мг, 5 — 3.7 мг ($m_{\text{сorb}} = 0.2$ г, фон — 1 М HCl, $\tau_{\text{сorb}} = 10$ мин, цвет образцов — розовый).

Mn^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^{2-} в средних количествах, характерных для природных вод [7], при условии маскирования указанных катионов раствором ЭДТА.

В спектрах диффузного отражения образцов АПТМС с сорбированным селеном также существует зависимость между интенсивностью полос в СДО и содержанием селена в сорбате (рис. 4, б). Однако образцы окрашены в розовый цвет, начиная лишь с содержания Se от 250 мкг/0.2 г АПТМС, что делает его определение методом СДО нецелесообразным.

Однако сорбционное концентрирование селена на поверхности АПТМС можно использовать для его дальнейшего определения рентгенофлуоресцентным методом. АПТМС с сорбированным селеном помещали в спектрометр Elvax с титановой трубкой при стабилизации загрузки 1000—1100. Интенсивность аналитической линии селена измеряли в течение 300 с. Поскольку для количественного определения микроэлементов этим методом большое значение имеет форма сорбционной матрицы и однородность поверхности [8], каждую

пробу измеряли трижды, изменяя положение сорбента в кювете, результаты усредняли. Кроме того, силикагель данной марки содержит в структуре примесь оксида циркония, который был использован в качестве внутреннего стандарта для уточнения измерений селена.

Градуировочный график сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения селена линеен в исследованном диапазоне содержаний селена от 2 до 20 мкг Se на 0.2 г АПТМС. Предел обнаружения селена 1 мкг/0.2 г АПТМС. Относительное стандартное отклонение составляет 0.4.

При использовании спектрометра с литий-кремниевым детектором чувствительность метода возрастает, нижний предел определения селена составляет 0.5 мкг на 1 г АПТМС.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентному определению селена с использованием АПТМС не мешают 10-кратные избытки Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II). Как указывалось ранее, оптимальная сорбция селена АПТМС наблюдается в 1—2 М HCl. Известно, что в этих условиях сорбция указанных выше металлов на АПТМС не происходит [9]. Таким образом, сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение селена перспективно для использования его определения в растворах, содержащих значительные избытки тяжелых металлов.

РЕЗЮМЕ. Визначено оптимальні умови сорбції селену (IV) на поверхні N-аліл-N'-пропілтіосечовинного (АПТСС) та діетилдитіокарбаматного (ДТКС) сорбентів. На АПТСС сорбція найбільш повно відбувається з 1—2 М HCl, на ДТКС — від pH 4 до 1 М HCl. Час встановлення сорбційної рівноваги на обох сорбентах не перевищує 10 хв. Показано, що при додаванні тіосечовини до розчину селенітної кислоти можна запобігти окисненню тіосечовинних груп на поверхні АПТСС. Це сприяє збільшенню сорбційної ємності сорбен-

та по відношенню до селену і збільшенню ступеня його вилучення. Встановлено, що обидва сорбента можна використати для кількісного вилучення мікрокілокостей селену з розчинів і його подальшого визначення в фазі сорбенту.

SUMMARY. Optimum conditions of selenium (IV) sorption on the surface of silica gels chemically modified by N-allyl-N'-propylthiourea (APTUS) and diethyldithiocarbamate (DTCS) groups were determined. On APTUS the most full sorption was reached from 1—2 M HCl solution, on DTCS — from the solution at pH 4 to 1 M HCl. The time it took to attain sorption equilibrium was not more than 10 minutes for both sorbents. It was shown, that in case of thiourea addition in the solution of selenium (IV) acid, the oxidation of thiourea groups on the surface of APTUS could be prevented. It increases the sorbent's sorption capacity in relation to selenium (IV) and degree of its extraction. It was established, that both sorbents could be used for quantitative extraction of selenium (IV) and its followed determination in the sorbent phase.

1. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура. -М.: Наука, 1971.
2. Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 5. -С. 548—550.
3. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. // Координац. химия. -1996. -22, № 5. -С. 346—348.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
5. Tanaka M., Kawashima T. S. // Talanta. -1965. -С. 211—214.
6. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г. // Журн. неорг. химии. -1967. -12, № 9. -С. 2411—2414.
7. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. -Київ: Сліка-Центр, 2001.
8. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
9. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -1993. -48, № 9. -С. 1514—1519.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 12.12.2007

УДК 542.61

Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед

ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт—вода—нитрат натрия— роданид калия для избирательного извлечения, спектрофотометрического и комплексометрического определения скандия в экстракте. Предел обнаружения для комбинированной методики спектрофотометрического определения

© Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед, 2008

скандия с арсеназо III составляет 0.02 мкг/см^3 . Для экстракционно-комплексометрического определения относительное стандартное отклонение не превышает 0.012, для спектрофотометрического — 0.06. Продолжительность определения — 30 мин.

Экстракция скандия из роданидных растворов применяется в технологической и аналитической практике для отделения от других элементов, повышения селективности комплексометрического и спектрофотометрического его определения в растворах сложного солевого состава, минералах и т.д. Описано извлечение роданидов скандия с применением изоамилового спирта, трибутилфосфата, диантипирилметана в хлороформе, метилизобутилкетона, диэтилового эфира и др. [1—4].

В качестве органической фазы можно использовать доступные и малоопасные водорастворимые экстрагенты в присутствии высаливателей. Изучена экстракция скандия в системе полиэтиленгликоль Loba Chemie 2000—роданид калия—вода, в которой роданид калия является поставщиком аниона, входящего в состав извлекаемого комплекса, и фазообразователем [5]. В данной системе скандий эффективно извлекается ($D > 100$) только из концентрированных роданидных растворов. Ранее нами была исследована экстракция скандия в системе полиэтиленгликоль ПЭГ 115—нитрат натрия—вода [6] и показана возможность извлечения его роданидных комплексов изопропиловым спиртом и полиэтиленгликолем ПЭГ 115 [7]. В продолжение проведенных исследований мы изучали влияние природы высаливателя на расслаивание фаз и избирательность извлечения скандия в двухфазных водных системах.

Цель работы — изучение экстракции роданидных комплексов скандия различными водорастворимыми экстрагентами и разработка на этой основе методик комплексометрического и спектрофотометрического его определения.

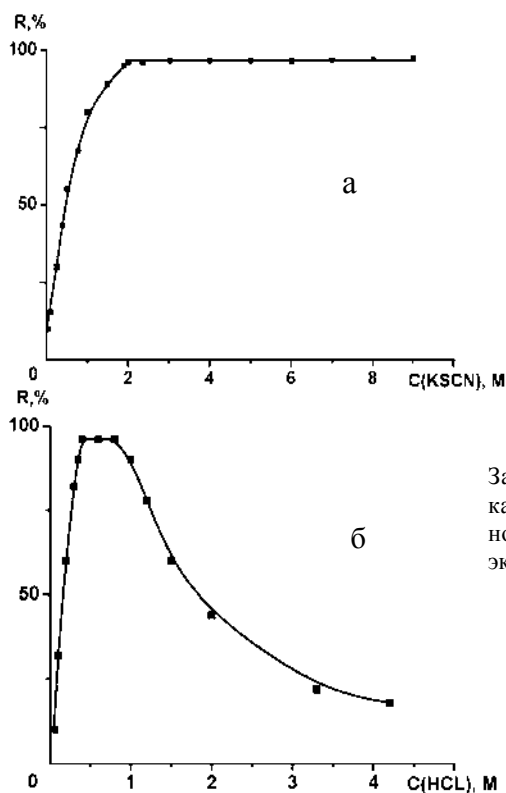
Высаливатель для извлечения скандия выбрали в соответствии с рядом устойчивости его комплексов с неорганическими лигандами ($\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NCS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$) [1] и с учетом образования высокозарядных ацидокомплексов типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, которые не извлекаются водорастворимыми экстрагентами. Установлено, что наряду с роданидом калия в качестве высаливателей при извлечении скандия можно использовать нитраты натрия и аммония. Это позволяет извлекать скандий из разбавленных роданидных растворов и изучить состав экстрагируемого соединения.

В работе использовали изопропиловый спирт, ацетон, этиловый спирт, нитрат натрия, нитрат аммония, соляную кислоту квалификации х.ч.,

роданид калия, толуол, комплексон III, арсеназо III квалификации ч.д.а., ксиленоловый оранжевый фирмы Reanal, полиэтиленгликоли ПЭГ-115 по ТУ 6-14-826-78 и Loba Chemie с молекулярной массой 2000. Стандартный раствор скандия готовили по ГОСТ растворением точной навески Sc_2O_3 с содержанием основного вещества 99.9 %. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum VX фирмы Perkin Elmer. Атомно-абсорбционные измерения выполняли на приборе Сатурн-3. Содержание микроколичеств скандия в равновесных фазах системы определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III [8], макроколичеств — комплексометрическим титрованием по ГОСТ 10398-76. Содержание других металлов в водной и органической фазах устанавливали спектрофотометрическим, комплексометрическим и атомно-абсорбционными методами анализа.

Этиловый спирт и ацетон, обладая высокой гидрофильностью, не образуют в изученных условиях расслаивающихся систем с нитратами натрия и аммония. Предварительными исследованиями было показано, что скандий на 96—98 % извлекается из разбавленных растворов роданида калия изопропиловым спиртом, полиэтиленгликолями ПЭГ-115 и Loba Chemie 2000 в присутствии высаливателя нитрата натрия или нитрата аммония. Для подавления гидролиза скандия использовали соляную кислоту. Расслаивание с изопропиловым спиртом происходит при концентрации нитрата натрия, равной 3.5—4.5, нитрата аммония — 4.0—5.5 моль/дм³. Соотношение водной и органической фаз 2:1 является оптимальным для извлечения скандия. Для полного извлечения скандия из роданидных растворов изучали влияние концентрации соляной кислоты, экстрагента, роданида калия, времени контакта фаз. В делительную воронку помещали раствор, содержащий скандий, добавляли необходимый для расслаивания фаз объем раствора нитрата натрия, переменные количества соляной кислоты и роданида калия, дистиллированную воду для достижения объема водной фазы 10 и 5 см³ экстрагента. Экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин.

Максимальная степень извлечения скандия ($R=96\text{—}98\%$) наблюдается в диапазоне концентраций роданида калия 2.0—9.0 моль/дм³ (рису-



Зависимость степени извлечения скандия от концентрации роданида калия: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl})=0.5$ моль/дм³ (а); от кислотности водной фазы: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{SCN}^-)=2.0$ моль/дм³ (б); от концентрации экстрагента: $C(\text{Sc})=2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl})=0.5$, $C(\text{SCN}^-)=2.0$ моль/дм³ (в).

нок, а), что сопоставимо с данными, полученными для метилизобутилкетона [3]. В отсутствие роданида калия скандий извлекается на 10 %, вероятно, в виде нитратного комплекса.

Кислотность водной фазы влияет на степень извлечения скандия. Наиболее полно он извлекается при концентрации соляной кислоты, равной 0.4—0.8 моль/дм³ (рисунок, б). С увеличением кислотности водной фазы содержание роданид-ионов в экстракте возрастает. Снижение извлечения скандия при концентрации соляной кислоты выше 0.8 моль/дм³ обусловлено конкурентной экстракцией HSCN . Понижение степени извлечения скандия при кислотности менее 0.4 моль/дм³ связано с разрушением извлекаемого соединения из-за процессов гидролиза.

Состав экстрагируемого соединения определяли методами сдвига равновесий и ИК-спектроскопии. Результаты исследований зависимости степени извлечения скандия от концентрации роданид-ионов использовали для определения состава ассоциата методом сдвига равновесий. Тангенс угла наклона бимолекулярной зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации роданид-ионов равен единице. В ИК-спектре экстракта, по сравнению с холостым опытом, присутствуют полосы поглощения, характерные для

координированной через атом азота роданидной группы: 2060 см^{-1} — $\nu(\text{CN})$, 838 см^{-1} — $\nu(\text{CS})$, 484 см^{-1} — $\delta(\text{NCS})$. Широкая полоса поглощения в области $3600\text{—}2800 \text{ см}^{-1}$, наличие полос поглощения 1143 см^{-1} — $\delta(\text{ScOH})$ и 1629 см^{-1} — $\delta(\text{HOH})$ указывает на образование гидросокомплекса и связанную воду [9]. Исходя из полученных данных, можно предположить, что скандий в органическую фазу извлекается в виде $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{SCN}$, что аналогично данным, полученным при экстракции скандия из роданидных растворов изоамиловым спиртом [2]. В состав ассоциата входят молекулы изопропилового спирта. Это подтверждается на примере экстракции роданидных комплексов скандия толуол-изопропанольными растворами. При этом исходные смеси имели постоянную концентрацию экстрагируемого комплекса, а концентрация экстрагента изменялась разбавлением инертным растворителем — толуолом. С увеличением концентрации изопропилового спирта в органической фазе степень извлечения скандия возрастает (рисунок, в). Обработка полученных данных методом сдвига равновесия показала, что в состав экстрагируемого соединения входят 4 молекулы изопропилового спирта. В органическую фазу, возможно, извлекается ассоциат состава $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{SCN} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В интервале концентрации $10^{-6}\text{—}10^{-2}$ моль/дм³ скандий экстрагируется практически полностью ($R=93\text{—}98 \%$), что указывает на отсутствие извлечения многоядерных комплексов скандия [2]. Концентрация скандия в насыщенной органической фазе составляет 0.12 моль/дм^3 .

Экстракция скандия из роданидных растворов отличается избирательностью. В оптимальных условиях скандий можно отделить от элементов, образующих менее устойчивые роданидные комплексы (PЗЭ, Ni (II), Ca (II), Mg (II) и др.), а также от элементов, образующих высокозарядные комплексы типа $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (табл. 1). Вместе со скандием в органическую фазу извлекаются Ti (IV), Fe (III), Zr (IV), Hf (IV).

На основании проведенных исследований предложена методика экстракционно-комплексометрического определения скандия в присутствии

Т а б л и ц а 1

Отделение скандия от некоторых металлов в роданидных растворах ($C(\text{Sc}) = 2.2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{HCl}) = 0.5$, $C(\text{SCN}^-) = 2.0$ моль/дм³)

Ион металла	Концентрация, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм ³	Коэффициент разделения, $\beta_{\text{Sc/Me}}$
La (III)	0.72	176
Ce (III)	0.72	102
Pr (III)	0.72	160
Sm (III)	0.66	80
Eu (III)	0.66	76
Tb (III)	0.64	56
Dy (III)	0.62	56
Er (III)	0.60	41
Tm (III)	0.60	21
Al (III)	3.7	15
Ga (III)	0.14	34
Mg (II)	4.1	59
Ca (II)	2.5	110
Bi (III)	0.48	375
Ni (II)	1.7	136

Т а б л и ц а 2

Результаты определения скандия ($n=8$, $P=0.95$)

Объект анализа	Метод анализа	Sc, мг/см ³		S_r
		Введено	Найдено	
Модельный раствор	Комплексометрический	0.0500	0.0497 ± 0.0005	0.012
		2.00	1.99 ± 0.01	0.006
	Спектрофотометрический	0.0010	0.0010 ± 0.00005	0.059
СО почва чистая РСПч*		—	0.0012 ± 0.00005 %	0.051

* Аттестованное содержание скандия 0.0012 %.

вии ксиленолового оранжевого. Комплексонометрическому определению скандия с ксиленоловым оранжевым при pH 2 мешают Cu (II), Fe (III), Bi (III), In (III), Th (IV), Ce (IV), Ga (III), Zr (IV), Ni (II) > (1:5), La (III) > (1:50), $\Sigma \text{PЗЭ}$ > (1:10) [10, 11]. Нами установлено повышение избирательности комплексонометрического определения скандия в экстракционном варианте в присутствии Bi (III), Ni (II), PЗЭ. Допустимое соотношение составляет для Bi (III) 1:4, Ni (II) 1:35, La (III) 1:250. Мешающее влияние Cu (II), Fe (III), Ce (IV) устраняли добавлением тиомочевина и аскорбиновой кислоты.

Правильность разработанной методики оценена методом “введено—найдено” на модельном растворе, содержащем Cu (II), Fe (III), Bi (III), La (III), Ni (II) (табл. 2).

Для разработки комбинированной методики спектрофотометрического определения скандия в качестве фотометрического реагента выбран арсенazo III, позволяющий проводить определение в присутствии роданид-ионов и маскирующих веществ [8]. Мешающее влияние Fe (III), Cu (II), Zr (IV), Ti (IV) устраняли добавлением аскорбиновой кислоты, тиомочевина и винной кислоты на стадии экстракции и при фотометрировании экстракта. Градуировочный график линейен при содержании скандия от 2 до 40 мкг. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0.02 мкг/см³. Полученные результаты были использованы для разработки комбинированной методики спектрофотометрического определения скандия в модельных растворах и почвах.

Определение скандия в почвах проводилось следующим образом. Навеску почвы массой 1.000 г растворяли в смеси соляной и азотной кислот (3:1). Раствор фильтровали и упаривали до влажных солей. Приливали необходимое для расслаивания фаз количество насыщенного раствора нитрата натрия и соляной кислоты, прибавляли маскирующие вещества (аскорбиновую и винную кислоты, тиомочевину), раствор роданида калия. Доводили объем до 10 см³ дистиллированной водой, переносили в делительную воронку и прибавляли 5 см³ изопропилового спирта (в качестве экстрагента можно применять ПЭГ-115). Экстракцию проводили в течение 2 мин.

После расслаивания фаз экстракт переносили в мерную колбу на 50 см³, нейтрализовали раствором аммиака до

pH 1.5—2, прибавляли маскирующие вещества, 5 см^3 хлоридного буферного раствора с pH 1.5 и 1.5 см^3 0.25 %-го раствора арсеназо III, доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряли через 5 мин относительно раствора холостого опыта при длине волны 675 нм. Содержание скандия определяли по градуировочному графику, построенному с учетом потерь на всех стадиях анализа.

Правильность разработанной методики оценена анализом стандартного образца почвы, содержащего Sc, La, Yb, Y, Zr, Ti, Bi, Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Mo, Cr, V, Sn, Mn, Ba, Be, Nb, Ga, Ag, Ge, Li, а также методом “введено—найденно” на модельном растворе (Ti (IV), Zr (IV), Al (III), Cu (II), Fe (III) и др.). Результаты определения скандия представлены в табл. 2.

Предложенные методики определения скандия отличаются простотой, экспрессностью, применением малоопасных, доступных экстрагентов. Продолжительность определения составляет 30 мин.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано екстракційну систему ізопропіловий спирт—вода—нітрат натрію—роданід калію для вибіркового вилучення, спектрофотометричного та комплексонометричного визначення скандію в екстракті. Межа визначення для комбінованої методики спектрофотометричного визначення скандію з арсеназо III складає 0.02 мкг/см^3 . Для екстракційно-комплексонометричного визначення відносно стандартне відхилення не перевищує 0.012, для спектрофотометричного — 0.06. Тривалість визначення — 30 хв.

SUMMARY. The extraction system isopropyl alcohol—water—sodium nitrate—potassium thiocyanate was suggested for selective extraction, spectrophotometric and complexometric determination of scandium in extract. The detection limit for the combined spectrophotometric procedure of scandium determination with arsenazo III is 0.02 g/cm^3 . The relative standard deviation is not greater than 0.012 for extraction-complexometric and 0.06 for spectrophotometric determination. The duration of determination is 30 min.

1. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. -М.: УРСС, 2001.
2. Сас Т.М., Гагарина В.А., Комиссарова А.Н. // Журн. неорганич. химии. -1970. -15, № 5. -С. 1255—1260.
3. Rozycki C., Suszcewski W. // Chemia analityczna. -1972. -17. -Р. 1209—1217.
4. Живописцев В.П., Калмыкова И.С. // Уч. зап. Пермского ун-та. -1963. -25, № 2. -С. 120—122.
5. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -1989. -44, № 8. -С. 1368—1373.
6. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. // Методы и объекты химического анализа. -2007. -2, № 1. -С. 51—55.
7. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. // Вестн. Харьков. ун-та. -2007. -Вып. 15 (38).
8. Саввин С.Б. Арсеназо III. -М.: Атомиздат, 1971.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. -М.: Мир, 1991.
10. Цывина Б.С., Конькова О.В. // Завод. лаборатория. -1959. -25, № 12. -С. 1430—1435.
11. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. -М.: Химия, 1978.

УДК 542.952.1:547.379.53:541.127

В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко, А.Ф. Попов

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ИХ РЕАКЦИЙ С ДИХЛОРИДОМ *транс*-1,2-ДИ(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)-1,2-ДИ(4-*N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЙ)ЭТЕНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Постадийно изучена кинетика взаимодействия *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена с первичными и вторичными алифатическими аминами в ацетонитриле при 25 °С. На основании полученных данных сделан вывод о протекании исследуемых процессов по стадийному механизму нуклеофильного замещения с образованием на первой стадии заряженного интермедиата, последующее превращение которого в конечные продукты в зависимости от природы амина может происходить как некаталитически, так и при каталитическом действии второй молекулой амина. Проведена количественная оценка влияния структуры аминов на скорость исследуемых процессов.

Реакции аминολиза *транс*-1,2-ди(органилсульфонил)-1,2-дихлорэтен (I) представляют значительный практический интерес, поскольку образующиеся аминovinильные соединения проявляют фунгицидную активность [1].

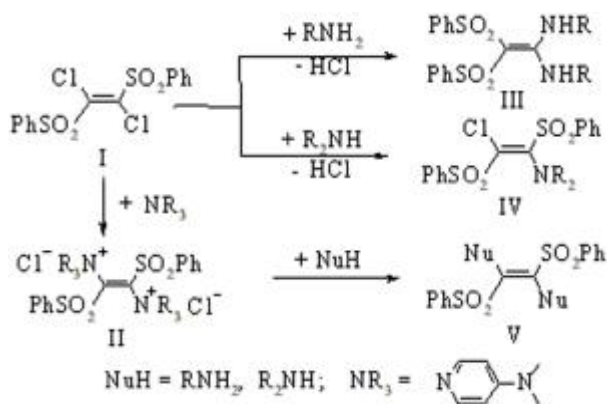


Схема 1.

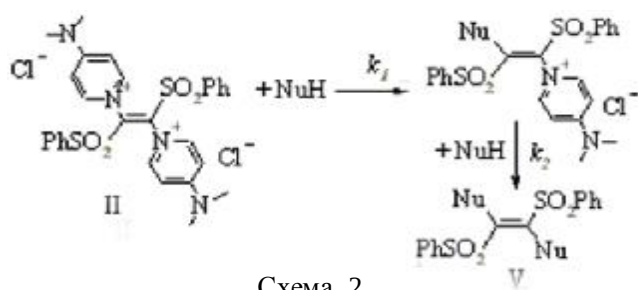
Ранее [1, 2] было показано, что прямой аминолит *транс*-1,2-ди(органилсульфонил)-1,2-дихлорэтен в первичными и вторичными аминами вследствие их склонности к конкурентной фрагментации по двойной связи и наличия межмолекулярной перегруппировки в случае первичных аминов приводит с невысокими выходами к конечным продуктам (III и IV) разного строения. В то же время, как нами было установлено [3], при проведении этой реакции в условиях нуклеофильного катализа через промежуточные винил-аммониевые соли — хлориды *транс*-1,2-ди(органил-

сульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена (II) как с первичными, так и с вторичными аминами с высоким выходом образуются только α,β -диаминovinильные производные (V) (см. схему 1).

В настоящей работе поставлена задача количественно оценить влияние структуры аминов на их нуклеофильную реакционную способность в реакциях аминолита специально выделенной промежуточной соли — дихлорида *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена (II) — соединения, содержащего две активизирующие и две уходящие группы, и установить закономерности и механизм их протекания.

Изучение кинетики реакций аминолита дихлорида *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-*N,N*-диметиламинопиридиний)этена первичными и вторичными алкиламинами в ацетонитриле (схема 2) указывает на то, что суммарный процесс представляет собой систему двух последовательных реакций, где заметное замещение второй уходящей группы происходит лишь после полного замещения первой, то есть $k_1 \gg k_2$, поскольку константы скорости k_2 сохраняют хорошее постоянство при степени конверсии субстрата (II) 0.2—90 % (ср. с [4]).

И действительно, отношения k_1/k_2 для реакций соли (II) с морфолином и *n*-бутиламином очень высоки — 22867 и 162600 соответственно (константы скорости процесса монозамещения k_1 равны (7.08 ± 0.11) для морфолина и (281 ± 7) л·моль⁻¹·с⁻¹ для *n*-бутиламина, значения k_2 приведены в таблице).



Полученный результат хорошо согласуется с данными об активности α,β -дигалогенвинилсульфонов в реакциях с нейтральными (амины) и заряженными (тиофенолят-ионы) нуклеофилами: в первом случае замещается только атом галогена в β -положении к активирующей группе [5], во втором — происходит замещение и α -атома галогена, однако его подвижность намного ниже, чем β -атома галогена ($k_1/k_2 \sim 1 \cdot 10^3$ [6]).

Наблюдаемые существенные различия на 4–5 порядков в скорости замещения первой (k_1) и второй (k_2) уходящих 4-N,N-диметиламинопиридиниевых групп обусловлены появлением в молекуле промежуточного соединения вместо мощного электроноакцептора пиридиниевой группы донорной аминогруппы, приводящей к снижению активности субстрата по отношению к нуклеофилу вследствие индукционного и резонансного ее взаимодействия с реакционным центром.

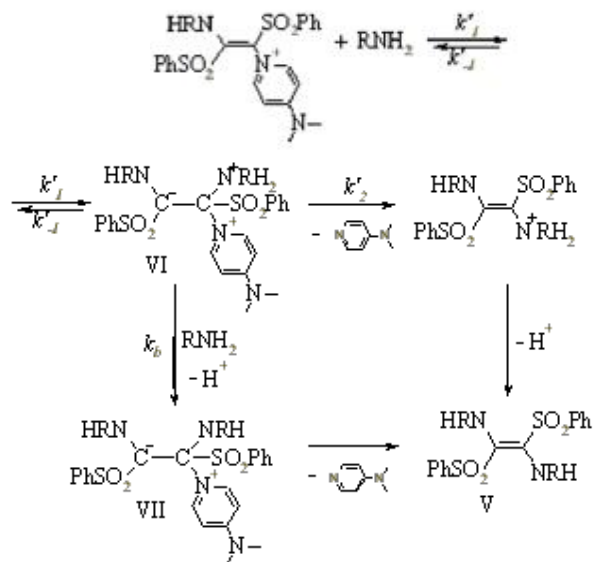
При изучении кинетических закономерностей

Константы скорости реакций дихлорида *транс*-1,2-ди-(фенилсульфонил)-1,2-(4-N,N-диметиламинопиридиний) этена с аминами в ацетонитриле при 25 °С

Нуклеофил	$k_2 \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_b \cdot 10^3$, л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹
<i>n</i> -Бутиламин	2.74 ± 0.07	12.7 ± 0.8
Аллиламин	1.12 ± 0.08	9.41 ± 0.90
Циклогексиламин	0.84 ± 0.031	5.94 ± 0.41
<i>трет</i> -Октиламин	0.237 ± 0.012	0.803 ± 0.028
Пиперидин	13.8 ± 0.7	
Гексаметиленмин	5.48 ± 0.13	
Метилпропиламин	3.35 ± 0.08	
Диэтиламин	0.877 ± 0.031	
Дибутиламин	0.811 ± 0.067	
Морфолин	0.455 ± 0.058	
Диизобутиламин	0.342 ± 0.021	
Диизопропиламин	0.0578 ± 0.0093	

процесса дизамещения (стадия k_2 , схема 2) было установлено, что в случае реакций вторичных аминов скорость процесса описывается обычным уравнением второго порядка (первый порядок по каждому из реагентов). Для реакций первичных аминов наряду с указанным бимолекулярным процессом имеет место поток, катализируемый второй молекулой амина (спонтанный катализ, см. величины k_2 и k_b в таблице). Следует учесть, что в полярных средах, таких, как ацетонитрил, четвертичные виниламмониевые соли практически полностью диссоциированы на ионы [7] и, следовательно, приведенные в таблице константы скорости характеризуют реакционную способность свободных катионов.

На наш взгляд, катализ второй молекулой амина в данном случае, так же, как и проявление основного катализа в реакциях четвертичных триалкилвиниламмониевых солей с алкиламинами в ацетонитриле [8], свидетельствует о протекании аминолиза винилпиридиниевых солей по стадийному механизму:



В соответствии с этой схемой в первой равновесной стадии при нуклеофильной атаке амина на β -углеродный атом субстрата образуется заряженный интермедиат (VI). Конечный продукт замещения (V) получается двумя конкурирующими путями: некаталитическим отщеплением уходящей группы от VI (стадия k'_2) и катализируемым второй молекулой амина процессом депротонирования аммонийной группы N^+RH_2 (стадия k_b), ведущим к форме VII, которая затем быстро отщепляет уходящую группу. При этом наблюдаемые

кинетические закономерности накопления продукта V должны определяться соотношением констант скорости образования интермедиата VI (k'_1) и распада его на исходные (k'_{-1}) и конечные (k'_2 и k_b) продукты реакции. Выражение для наблюдаемой константы скорости второго порядка (k_n) будет иметь вид:

$$k_n = \frac{k'_1(k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])}{k'_{-1} + k'_2 + k_b[\text{RNH}_2]}. \quad (4)$$

В случае, когда скорость распада интермедиата VI на исходные соединения значительно превышает скорость его превращения в продукт реакции [$k'_{-1} \gg (k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])$], должна соблюдаться линейная зависимость k_n от концентрации амина с коэффициентом пропорциональности $k'_1 k_b / k'_{-1}$. Эта ситуация реализуется для реакций аминолиза исходного субстрата первичными аминами.

Если же скорость превращения интермедиата VI в конечные продукты будет больше скорости его превращения в исходные реагенты [$k'_{-1} < (k'_2 + k_b[\text{RNH}_2])$], то нуклеофильная атака будет скоростьюопределяющей и тогда $k_n = k'_1$. Последняя ситуация характерна для всех реакций со вторичными аминами, более основными, чем первичные.

Сопоставление величин k_2 (см. таблицу) показывает, что структура амина существенно влияет на его нуклеофильную реакционную способность в рассматриваемом процессе. В ряду изученных аминов различия в реакционной способности достигают более двух порядков. Здесь важное значение имеют как электронный эффект углеводородного радикала, так и его пространственное строение. Для количественной оценки влияния пространственной и электронной структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность в процессах $S_N\text{Vin}$ -замещения применимо уравнение (5) [9]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (5)$$

где $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота; E_N — стерический эффект всего амина; ρ^* и δ — чувствительность реакционной серии к соответствующему влиянию.

При расчете параметров уравнения (5) с использованием данных таблицы, получено выражение:

$$\begin{aligned} \lg k_2 = & -(0.90 \pm 0.12) - (1.59 \pm 0.12) \Sigma \sigma^* + \\ & + (0.84 \pm 0.04) E_N, \end{aligned} \quad (6)$$

$$S = 0.106, \quad R = 0.989, \quad N = 12.$$

Статистические показатели уравнения (6) свидетельствуют о его достаточно высокой надежности. Значительно более низкие абсолютные значения параметров чувствительности данной реакции к индукционному ($\rho^* = -1.59$) и стерическому эффекту амина ($\delta = 0.84$), чем для исследованной нами ранее реакции алифатических аминов с *транс*-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтаном в тех же условиях ($\rho^* = -2.08$, $\delta = 1.35$ [9]), позволяют заключить, что переходное состояние реакций аминолиза промежуточных винилпиридиниевых солей II является более “рыхлым”, чем для реакций аминолиза дигалогенвинильных соединений I (см. схему 1). Кроме того, тот факт, что реакционная способность первичных и вторичных аминов хорошо описывается одной корреляционной зависимостью (уравнение (6)), убедительно свидетельствует о едином механизме реакций образования диаминовинильных производных при аминолизе *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N, N-диметиламинопиридиний)этена первичными и вторичными аминами.

Кинетические измерения проводили с использованием спектрофотометрического метода на спектрофотометре СФ-26 [10] и на установке останавленной струи Applied Photophysics с блоком термостатирования ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) [11]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Gemini-200 в растворе ДМСО- d_6 , внутренний стандарт — ТМС. Использованные в работе ацетонитрил и амины очищали по стандартным методикам. Их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

Дихлорид транс-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N,N-диметиламинопиридиний)этена. К 0.35 г ДМАП, растворенного в 10 мл смеси ацетонитрил—бензол (1:1), при температуре 45°C и интенсивном перемешивании прикапывали раствор 0.15 г *транс*-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(хлор)этена в 5 мл ацетонитрила. Раствор перемешивали в течение 0.5 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промыли ацетонитрилом и высушили. Выход 0.2 г (84 %). Т. пл. $247\text{--}249^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H в ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 3.35 с (12 Н, N(CH₃)₂), 7.63–7.67 д (4 Н, Ph), 8.25 м (2 Н, Ph), 9.21–9.25 д (4 Н, Ph), 9.35 м (4 Н, Ph), 9.96–9.98 д (4 Н, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C в ДМСО- d_6 (δ_{C} , м.д.): 146.60 (C=C).

РЕЗЮМЕ. Поставлено вивчено кінетику взаємодії *транс*-1,2-ди(фенілсульфоніл)-1,2-ди(4-N,N-диметил-амінопіридиній)етена з первинними і вторинними алі-

фатичними амінами в ацетонітрилі при 25 °С. На підставі отриманих даних зроблено висновок про протікання досліджуваних процесів по стадійному механізму нуклеофільного заміщення з утворенням на першій стадії зарядженого інтермедіата, наступне перетворення якого в кінцеві продукти, залежно від природи аміну, може відбуватися як некаталітично, так і при каталітичній дії іншою молекулою аміну. Проведено кількісну оцінку впливу структури амінів на швидкість досліджуваних процесів.

SUMMARY. The kinetics of the interaction *trans*-1,2-di(phenylsulfonyl)-1,2-di(4-N,N-dimethylaminopyridine)etens with primary and secondary aliphatic amines in acetonitrile under 25 °C have been studied. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by mechanism of step-by-step nucleophilic catalysis with formation on the first stage charged intermediate, the following conversion which in final products depending on natures amine can occur both not catalysis, and under catalytic action by second molecule amine. The influence of amines structure on rate of the processes has been quantitatively estimated.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

1. Донцова Н.Е. Автореф.дисс. ... канд. хим. наук. -Москва, 1988.
2. Донцова Н. Е., Петухова Н. П., Прилежаева Е. Н., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1988. -№ 5. -С. 1104—1110.
3. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцюк А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 11. -С. 140—144.
4. Шаинян Б.А., Мирскова А.Н. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 9. -С. 1797—1802.
5. Leandri G., Modena G., Montanari F. // Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna. -1954. -№ 12. -Р. 170.
6. Шаинян Б.А., Мирскова А.Н., Бенский Б.К. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 9. -С. 1923—1932.
7. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Там же. -1988. -**24**, № 7. -С. 1480—1485.
8. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Журн. орган. химии. -1990. -**26**, № 3. -С. 631—634.
9. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Донцова Н.Е. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 12. -С. 104—106.
10. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. // Журн. орган. химии. -1986. -**22**, № 10. -С. 2135—2138.
11. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцюк А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 107—110.

Поступила 25.09.2007