

# УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 84  
серпень  
2018

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

## Зміст

### Фізична хімія

- ШУЛЬЖЕНКО О.В., ГРЕБЕННИКОВ В.М., МАНОРИК П.А. Сорбційно активні матеріали на основі координаційних сполук 3d-перехідних металів для п'єзоелектричних мас-чутливих сенсорів до амоніаку . . . . . 73
- МАЛЫЦЕВА Т.В. Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу оксигідратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції кисеньвмісних іонів . . . . . 84
- СТРЕЛКО В.В., ЛАПКО В.Ф., ИСАЕВА Є.В., КОВТУН М.Ф. Фізико-хімічні і бактерицидні властивості окисненого вугілля з адсорбованими іонами срібла, міді та цинку . . . . . 91
- СМОКАЛ В.О., ХАРЧЕНКО О.Г., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО О.Ю. Синтез та дослідження фотохімічних характеристик нових стирилхінолінвмісних полімерів . . . . . 98
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., ДУБОВИЙ В.П., ДЕМЧУК А.В., КЛОЧКОВА А.О., СНИГУР Д.В. Комплексоутворення купруму (II) з деякими похідними хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах . . . . . 104
- ГОРДА Р.В., ЛЕГЕНЧУК О.В., ТРОХИМЧУК А.К. Сорбція благородних металів кристалічною целюлозою, хімічно модифікованою молекулами тіосечовини . . . . . 110
- КРИХОВЕЦЬ О.В., ОЛЕКСЕЮК І.Д. Т-х-діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  . . . . . 118

## Содержание

### Физическая химия

- ШУЛЬЖЕНКО А.В., ГРЕБЕННИКОВ В.Н., МАНОРИК П.А. Сорбционно-активные материалы на основе координационных соединений 3d-переходных металлов для пьезоэлектрических масс-чувствительных сенсоров к аммиаку . . . . . 73
- МАЛЫЦЕВА Т.В. Влияние введения оксидов марганца и алюминия в состав оксигидратов циркония, титана, олова на избирательность и кинетику сорбции кислородсодержащих ионов . . . . . 84
- СТРЕЛКО В.В., ЛАПКО В.Ф., ИСАЕВА Е.В., КОВТУН М.Ф. Физико-химические и бактерицидные свойства окисленных углей с адсорбированными ионами серебра, меди и цинка . . . . . 91
- СМОКАЛ В.О., ХАРЧЕНКО О.Г., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО А.Ю. Синтез и исследование фотохимических характеристик новых стирилсодержащих полимеров . . . . . 98
- ЧЕБОТАРЕВ А.Н., ДУБОВЫЙ В.П., ДЕМЧУК А.В., КЛОЧКОВА А.А., СНИГУР Д.В. Комп-

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| лексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах . . . . .                           | 104 |
| ГОРДА Р.В., ЛЕГЕНЧУК А.В., ТРОФИМЧУК А.К. Сорбция благородных металлов кристаллической целлюлозой, химически модифицированной молекулами тиомочевины | 110 |
| КРЫХОВЕЦ А.В., ОЛЕКСЕЮК И.Д. Т-х-диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$                             | 118 |

## Contents

### Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| SHULZHENKO A.V., GREBENNIKOV V.N., MANORIK P.A. Sorption-active materials based on coordination compounds of 3d-transition metals for piezoelectric mass-sensitive sensors on ammonia . . . . .           | 73  |
| MALTSEVA T.V. Effect of the introduction of manganese and aluminum oxides in the composition of zirconia, titan, tin oxyhydrate on selection and kinetics of sorption of oxygen-containing ions . . . . . | 84  |
| STRELKO V.V., LAPKO V.F., ISAIEVA E.V., KOVTUN M.F. Physicochemical and bactericidal properties of oxidized carbons with adsorbed ions of silver, copper and zinc . . . . .                               | 91  |
| SMOKAL V.O., KHARCHENKO O.H., KRUPKA O.M., KOLENDO A.Yu. Synthesis and photochemical investigation of new styrylquinoline containing polymers . . . . .                                                   | 98  |
| CHEBOTAREV A.N., DUBOVYI V.P., DEMCHUK A.V., KLOCHKOVA A.O., SNIGUR D.V. Complexation of copper(II) with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrilium chloride (perchlorate) in solutions . . . . .     | 104 |
| HORDA R.V., LEGENCHUK O.V., TROFIMCHUK A.K. Sorption of noble metals by crystalline cellulose, chemically modified by thiourea groups . . . . .                                                           | 110 |
| KRYKHOVETS O.V., OLEKSEYUK I.D. The phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ system                                                                               | 118 |

УДК 541.17 + 541.49

О.В.Шульженко, В.М.Гребенніков\*, П.А.Манорик

# **СОРБЦІЙНО АКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК 3d-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ МАС-ЧУТЛИВИХ СЕНСОРІВ ДО АМОНІАКУ\*\***

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,  
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна*

*\* e-mail: [\\_vng@ukr.net](mailto:_vng@ukr.net)*

Представлено результати дослідження гетерофазної взаємодії амоніаку з сорбційно активними матеріалами, які містять у поєднанні з дисперсним кремнеземом синтезовані одноріднолігандні та різнолігандні гетероядерні сполуки 3d-перехідних металів міді (II) і цинку (II) з метою застосування їх в якості чутливого покриття хімічних п'єзокварцових мас-чутливих сенсорів до амоніаку. Використовуючи отримані експериментальні дані для цих систем та метод регресійного аналізу, визначено параметри прямих регресії та їх довірчі інтервали. На основі співставлення статистичних даних для цих систем вибрана найбільш перспективна комплексна сполука в якості ефективного рецептора амоніаку.

**К л ю ч о в і с л о в а:** п'єзоелектричний сенсор, індикаторне покриття, координаційна сполука 3d-перехідного металу, амоніак, метод п'єзокварцового мікрозважування.

**ВСТУП.** Для безпосереднього визначення низьких кількостей токсичних неорганічних та органічних сполук у газовій або рідкій фазах, зокрема контролю герметичності порожнистих конструкцій, необхідні високочутливі хімічні сенсори. Досить перспективними є акустичні хімічні сенсори, що здатні визначати низькі концентрації аналітів у навколишньому середовищі на рівні *ppm* і *ppb*. До таких пристроїв відносяться хімічні сенсори п'єзорезонансного типу, де основним базовим елементом є п'єзоелектричний кварцовий резонатор (ПКР). Його п'єзокристал осцилює в режимі коливань зсуву по товщині і використовується в якості перетворювача маса-частота [1, 2], що може вимірювати на поверхні п'єзокристалу масові навантаження менше за  $1 \text{ нг/см}^2$  [3].

При створенні високочутливих хімічних сенсорів на основі п'єзорезонансних акустичних осциляторів сорбційно-частотного типу на поверхні електродів п'єзокристалу ПКР форму-

ють покриття з сорбційно активного матеріала у вигляді тонких плівок з розвиненою пористою структурою і високою питомою поверхнею. Зміна маси п'єзокристалу в результаті селективної хемосорбції аналіту сорбційно активним матеріалом призводить до зміни частоти коливань ПКР. Основні характеристики п'єзоелектричних сенсорів — чутливість, здатність до швидкої і оборотної взаємодії з аналітом — здебільшого визначаються складом і структурою чутливих до аналітів покриттів.

Сорбційно активними матеріалами для створення таких хімічних сенсорів сорбційно-частотного типу на основі п'єзорезонансних акустичних осциляторів можуть бути покриття на основі, наприклад, різноманітних координаційних сполук [4–7], деяких метал-оксидів з хімічно модифікованими поверхнями [8] та ін. При підборі чутливих покриттів сенсорів на основі методу п'єзокварцового мікрозважування (ПКМЗ) необхідно в першому наближенні виходити з

**\*\* Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України "Розумні" сенсорні прилади на основі сучасних матеріалів та технологій".**

© О.В.Шульженко, В.М.Гребенніков, П.А.Манорик, 2018

критеріїв низької енергетики взаємодії молекул газової і твердої фаз і достатньої оборотності в системі чутливе покриття—аналіт. Цим критеріям відповідають, зокрема, реакції адукут-ворення за участю комплексних сполук деяких 3d-металів з поліхелатними лігандами. Склад і будова рецептора теж відіграє визначальну роль при його гетерофазній взаємодії з молекулами газоподібного аналіту, що відбувається на поверхні електрода ПКР [9].

Відомо, наприклад [6], що координаційні сполуки міді (II), нікелю (II) з азометиновими лігандами, перебуваючи в твердому стані на поверхні ПКР, здатні оборотно взаємодіяти з амоніаком. Однак їх невелика сорбційна здатність не дозволяє використовувати їх для визначення низьких концентрацій амоніаку в повітрі. Однією з необхідних умов для швидкого і оборотного зв'язування амоніаку комплексами є наявність функціональних груп координованого ліганду, що можуть утворювати водневий зв'язок з молекулами амоніаку, зокрема карбоксильні групи. Показано, що комплекси 3d-металів, ліганди яких містять такі функціональні групи, мають більшу сорбційну здатність до молекул аналіту, формуючи при цьому адукти, спроможні швидко оборотно дисоціювати. У ролі подібних лігандів можуть виступати депротоновані залишки оксикислот, зокрема, лимонної кислоти ( $H_3Cit$ ). Як відомо, трьохосновна карбонова кислота  $H_3Cit$  утворює комплекси з 3d-металами, в яких участь у координації до центрального атома 3d-метала беруть дві або три карбоксильні групи і навіть одна оксигрупа (у випадку міді). Для цитратних комплексів 3d-металів характерна наявність великої кількості комплексних форм, склад і будова яких залежить від природи металу і умов проведення синтезу комплексу [10]. Наприклад, в області рН 5.0–6.0 іони  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  утворюють переважно аніонні комплекси складу  $[MHCitr]^-$ , в яких депротоновані три карбоксильні групи [10, 11]. В даному діапазоні рН цитратні комплекси міді (II) можуть існувати і у вигляді димерів  $Cu_2Citr_2^{4-}$ , де в якості місткових виступають депротоновані карбоксильні та гідроксогрупи [11].

Мета роботи — синтез нових координаційних сполук 3d-перехідних металів міді (II)

і цинку (II) для застосування їх у поєднанні з дисперсним кремнеземом в якості чутливого покриття хімічних п'єзокварцових мас-чутливих сенсорів до амоніаку. Провести статистичний аналіз одержаних параметрів концентраційних залежностей функцій відгуку хімічних п'єзоелектричних сенсорів із застосуванням кореляційного і регресійного методів аналізу для встановлення найменших значень концентрації аналіту, яке може бути виявлено сенсорами, та дослідити особливості поведінки середньоквадратичної похибки та відносної похибки функції відгуку від похибки виміру частоти резонансу п'єзоелектричних сенсорів.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Для синтезу комплексних сполук з високою чутливістю до амоніаку використовували раніше розроблені методики, які забезпечували одержання координаційних сполук без домішок неорганічних солей з використанням як прекурсорів металів свіжеосаджених гідроксидів.

**Комплекс  $Na[Cu(Citr)(H_2O)_4]$ .** До свіжоприготованого розчину сульфату міді (2.2454 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  у 50 мл  $H_2O$ ) доливали надлишок концентрованого розчину лугу  $NaOH$ . Отриманий осад гідроксиду міді  $Cu(OH)_2$  переносили на скляний фільтр і багаторазово промивали приготуваним бідистилятом доти, поки значення рН промивної води не ставало рівним 7. Відмитий від лугу гідроксид міді розчиняли в розчині лігандів (1.7 г лимонної кислоти в 80 мл води), після чого доводили рН розчину до необхідної величини гідроксидом натрію. Одержаний розчин випаровували на ротаційному випарнику, потім концентрат у вигляді олії обробляли ацетоном і ретельно розтирали скляною паличкою. Осад, що утворився, у вигляді дрібнодисперсного порошку блакитного кольору відфільтровували, промивали ацетоном і сушили на повітрі. Вихід комплексу 4.15 г. Результати елементного аналізу: розраховано, % С 21.82, Н 3.74; знайдено, % С 22.01, Н 3.81. Дані ІЧ-спектрів,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{as}(C=O)$  1650;  $\nu_{as}(COOH)$  1700;  $\delta(H_2O)$  1580;  $\nu_s(C=O)$  1420;  $\delta(OH)$  1410;  $\nu_s(COO^-)$  1400;  $\nu(C-O)$  1080;  $\rho_r(H_2O)$  890;  $\rho_w(H_2O)$  820.

**Комплекс  $Na_8[H_{12}Cu_2Zn_2(Edta)_4(Citr)_4] \cdot 14H_2O$ .** При синтезі різнолігандних комплексів свіжоприготований і відмитий гідроксид міді розчи-

няли в розчині еквімолярної суміші лігандів або послідовно — спочатку в розчині одного з лігандів з наступним додаванням розчину еквімолярної кількості другого. У більшості випадків використовували процедуру перекристалізації отриманих продуктів. Для цього речовину розчиняли в мінімальній кількості води, відфільтровували і висолювали ацетоном.

1. До свіжоприготованого розчину сульфату цинку (2.56 г  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  у 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) доливали надлишок свіжоприготованого розчину сульфату міді (2.2454 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  у 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) і надлишок концентрованого розчину лугу  $\text{NaOH}$ . Отриманий осад гідроксиду міді  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  переносили на скляний фільтр і багаторазово промивали свіжоприготованим бідистилятом до значення pH 7 промивної води. Відмитий від лугу гідроксид міді розчиняли в розчині ліганду — чотирьохосновної карбонової кислоти етилендіамінтетраацетата  $\text{H}_4\text{Edta}$  (3.3495 г у 80 мл води), після чого доводили pH розчину до необхідної величини гідроксидом натрію (розчин 1).

2. До свіжоприготованого розчину сульфату цинку (2.56 г  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  у 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) доливали надлишок концентрованого розчину лугу  $\text{NaOH}$ . Отриманий осад гідроксиду цинку  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  переносили на скляний фільтр і багаторазово промивали свіжоприготованим бідистилятом до значення pH 7 промивної води. Відмитий від лугу гідроксид цинку розчиняли в розчині ліганду (1.7 г лимонної кислоти в 80 мл води), після чого доводили pH розчину до необхідної величини гідроксидом натрію (розчин 2). Далі приливали розчин 2 до розчину 1 при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці. До утвореного розчину додавали 50 мл ацетону, внаслідок чого випадав осад блакитного кольору, який профільтрували, промили тричі ацетоном (по 10 мл) і сушили на повітрі. Вихід комплексу 4.02 г. Дані елементного аналізу: розраховано, % С 29.30, Н 4.42; знайдено, % С 29.56, Н 4.68.

Вміст металів у синтезованих комплексних сполуках визначали на атомно-абсорбційному спектрометрі ААС-30 фірми Karl Zeiss Jena, вміст міді — також комплексонометричним титруванням розчинів, отриманих після спалювання комплексів у сірчаній кислоті. ІЧ-спектри запи-

сували в таблетках з KBr на приладі UR-20 (Karl Zeiss Jena) у діапазоні  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Віднесення смуг проводили на основі літературних даних [12, 13] по ІЧ-спектрам близьких аналогів. Оскільки всі синтезовані сполуки містили воду, у більшості випадків віднесення смуг в області валентних коливань ( $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) OH і NH було скрутним через сильне уширення смуги. Спектри дифузного відбиття (СДВ) твердих зразків і електронні спектри поглинання (ЕСП) водних розчинів записували на приладі Specord 210 фірми Karl Zeiss Jena в області  $30000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$ . Для встановлення будови комплексів міді (II) у розчині і твердому стані використовували спектроскопічні інкременти донорних атомів різної природи [14–16]. Далі розраховували  $Dq$  за правилом середнього оточення та із застосуванням спектроскопічних інкрементів [14–18].

*Формування чутливих покриттів та виготовлення сенсорів.* Для отримання хімічних п'єзоелектричних сенсорів до амоніаку використовували ПКР АТ-зрізу (тип РК169) з номінальною частотою  $f_0 = 10000 \cdot 10^3\text{ Гц}$  і діаметром срібних електродів 0.50 см, які з числа відомих та доступних резонаторів найчастіше застосовують як базовий елемент високочутливих хімічних п'єзоелектричних сенсорів сорбційно-частотного типу з інтегральним коефіцієнтом чутливості ПКР до маси:

$$C_f = 2.26 \cdot 10^{-6} f_0^2 [\text{Гц} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}].$$

Чутливе до амоніаку покриття з сорбційно-активного матеріалу формували на поверхні срібних електродів ПКР шляхом нанесення на їх поверхню водного розчину синтезованого комплексу при його рівномірному розподілі на площині робочих електродів та подальшої сушки покриття при  $70^\circ\text{C}$ . Одержані таким чином покриття сенсорів витримували в повітряній атмосфері з вологістю 48 %, при якій комплексні сполуки існують у вигляді кристалогідратів  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]$  та  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Cit})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Сорбцію амоніаку сорбційно-активним матеріалом покриття, сформованим на поверхні електродів ПКР, а також час відгуку вимірювальної системи і час релаксації вивчали на експериментальній установці, що складалася з випробувальної камери, кварцового автогенера-

тора та узгоджувального з ЕОМ пристрою. Необхідну концентрацію амоніаку в випробувальній камері створювали введенням каліброваних повітряно-аміачних сумішей. Концентрацію амоніаку попередньо визначали титруванням [19].

**Гетерофазна взаємодія чутливих покриттів з амоніаком.** Взаємодія амоніаку з усіма дослідженими сорбційно активними матеріалами, які містять комплекси  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Cit})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]$ , супроводжувалася зменшенням частоти резонансу сенсорів, яку вимірювали до моменту встановлення рівноваги в системі комплекс—амоніак. Масу сорбованого амоніаку визначали, використовуючи класичне рівняння Зауербрея [20, 21]. Оскільки пара води, яка знаходиться в середовищі, що аналізують, може істотно впливати на процеси хемосорбції аналітів і, відповідно, на чутливість комплексів до амоніаку [6], сорбцію амоніаку комплексами вивчали при постійних температурі  $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  і вологості 48 %. Для кожної комплексної сполуки були отримані кінетичні криві зміни частоти коливань ПКР при сорбції амоніаку покриттям сорбційно активного матеріала і при десорбції амоніаку. При обробці одержаних експериментальних даних було проведено їх статистичний аналіз. Застосування сорбційно активного композитного матеріала як покриття п'єзоелектричних сенсорів до амоніаку, який містить координаційні сполуки 3d-перехідних металів у поєднанні з дисперсним кремнеземом з розвиненою поверхнею, дозволяє значною мірою зменшити як час сорбції, так і десорбції аналіту [22, 23]. Це дає змогу істотно поліпшити основні характеристики п'єзоелектричних сенсорів до амоніаку в порівнянні з характеристиками сенсорів з відомими покриттями.

Сорбційно активний композитний матеріал формували у вигляді покриття на підкладках п'єзоелектричних резонаторів послідовно у два етапи — спочатку формували дисперсний кремнезем з розвиненою поверхнею, а потім на поверхні цього кремнезему закріплювали координаційну сполуку  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Cit})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Співвідношення вмісту координаційної сполуки до  $\text{SiO}_2$  ( $\gamma$ ) варіювали в діапазоні від  $\gamma_1 = 5.4 \cdot 10^{-4}$  до  $\gamma_5 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  моль/г (рис. 1).

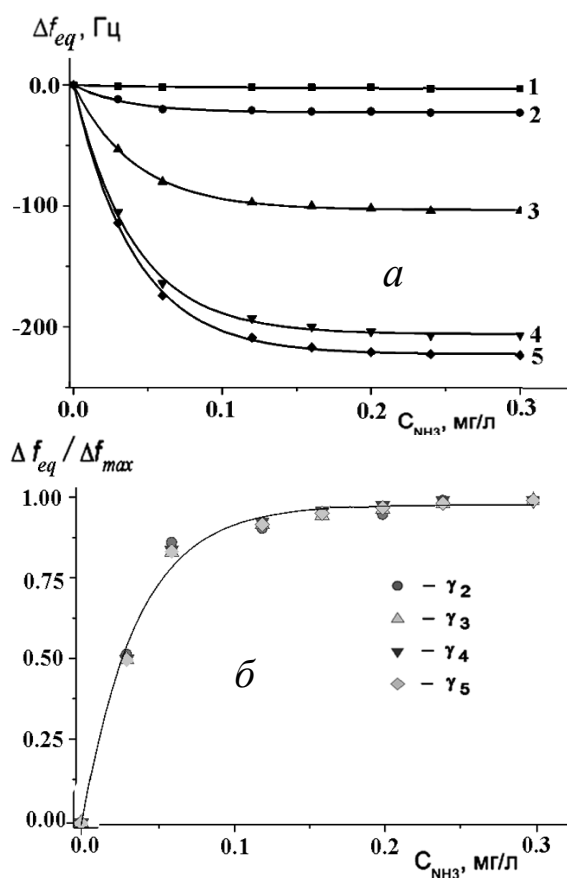


Рис. 1. Концентраційні залежності зміни частоти коливань  $\Delta f_{eq}$  (а) і відношення  $\Delta f_{eq} / \Delta f_{max}$  (б) п'єзоелектричних сенсорів до амоніаку, які містять координаційну сполуку  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]$  і дисперсний кремнезем при різному співвідношенні вмісту солі і матриці в складі сорбційних композитних матеріалів покриттів:  $\gamma_1 = 5.3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\gamma_2 = 5.4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\gamma_3 = 9.5 \cdot 10^{-4}$ ;  $\gamma_4 = 4.8 \cdot 10^{-3}$ ;  $\gamma_5 = 4.9 \cdot 10^{-3}$ .

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** На рис. 1, а приведені експериментальні залежності зміни частоти резонансу  $\Delta f_{eq}$  сенсорів з різним за кількісним складом сорбційно активним матеріалом покриттів електродів ПКР від концентрації амоніаку після досягнення хімічної рівноваги в системі твердий комплекс—амоніак внаслідок хемосорбції аналіту, що її визначали як  $\Delta f_{eq} = f_{eq} - f_c$ , де  $f_{eq}$  — частота резонансу сенсорів, вимірювана в момент встановлення рівноваги в системі твердий комплекс—амоніак,  $f_c$  — початкова частота резонанса ПКР з сорбційно активним покриттям.

Концентраційну залежність відношення  $\Delta f_{eq}/\Delta f_{max}$ , де  $f_{max} = (f_{max} - f_c)$  — зміна частоти ПКР при досягненні межі насичення сорбційно активного композитного матеріала покриття п'єзоелектричного сенсора при різних співвідношеннях вмісту солі і матриці, показано на рис. 1, б. З цих даних випливає, що отримана для різних покриттів п'єзоелектричних сенсорів, які відрізняються кількісним складом сорбційно активного матеріалу, концентраційна залежність відношення зміни частоти  $\Delta f_{eq}$  до зміни частоти  $\Delta f_{max}$  описується експоненціальною залежністю загального вигляду.

Лінеаризація залежності дає логарифмічну функцію відгуку вимірювальної системи:

$$\ln[1 - \Delta f_{eq}/\Delta f_{max}] = -bC_{NH_3} + a. \quad (1)$$

Концентраційні залежності зміни  $\Delta f_{eq}$  і логарифмічні функції відгуку системи приведені на рис. 2.

Одержані кінетичні криві, що описують хемосорбцію амоніаку композитним матеріалом покриття сенсора (рис. 3, а), відображають сумарний процес зв'язування молекул  $NH_3$  при його сорбції, де  $\Delta f$  — поточна зміна частоти ПКР при сорбції аміаку. При досягненні хімічної рівноваги в системі комплекс/амоніак і подальшому видаленні амоніаку з експериментальної камери спостерігалось поступове відновлення частоти коливальних п'єзокварцового резонатора, що обумовлене зменшенням маси композитного матеріала покриття за рахунок розкладання продукту реакції до вихідного комплексу та  $NH_3$ . Повне відновлення частоти п'єзокварцового резонатора в залежності від концентрації амоніаку відбувалося за 3—3.5 хв.

Для одержаних  $m$  пар значень вимірювань ( $C_{NH_3}, \Delta f_{eq}$ ), зображених на рис. 2, 3 і пов'язаних між собою лінійною залежністю  $Y = -bC_{NH_3} + a$ , де  $Y = \ln[1 - \Delta f_{eq}/\Delta f_{max}]$ , методом регресійного аналізу [24, 25] розраховані параметри  $a$  і  $b$  відповідних прямих регресії та значення відповідних дисперсій  $S_a^2$ ,  $S_b^2$  і стандартне відхилення  $S_0$ , яке характеризує точність даного методу виміру, а параметр  $b$  відображає чутливість аналітичної сенсорної системи. Чутливість цієї системи з сорбційно-активними матеріалами визначали за виразом:

$$dY/dC_{NH_3} = b \pm t(P, f)S_b,$$

де  $t(P, f)$  — коефіцієнт Стюдента при значеннях імовірності  $P$  і числі ступеня вільності  $f = m - 2$ .

Чим ширше обрана область концентраційного діапазону, тим менше дисперсія  $b$ . Одержані числові значення відповідних дисперсій дозволили далі розрахувати:

— найменшу концентрацію аналіту  $C_{NH_3(min)}$ , яка може бути визначена чутливим до амоніаку композитним матеріалом сенсора з імовірністю  $P = 0.99$  за виразом:

$$C_{NH_3(min)} = \frac{t(P, f)}{b + t(P, f) \cdot S_b} [S_a + C_{NH_3} \cdot S_b], \quad (2)$$

де середнє значення концентрації амоніаку

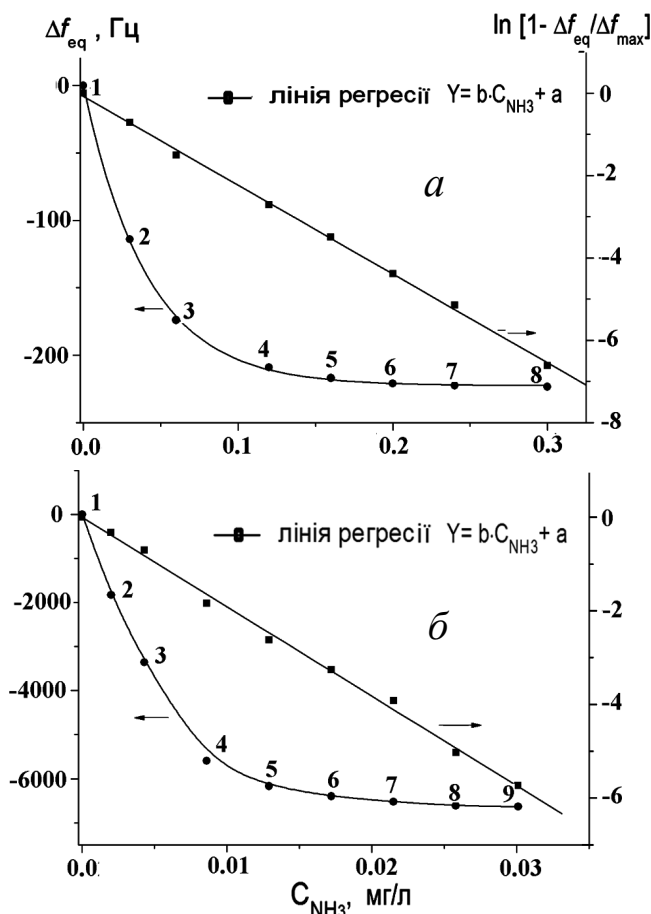


Рис. 2. Концентраційні залежності зміни  $\Delta f_{eq}$  і логарифмічні функції відгуку вимірювальної системи сенсорів до амоніаку на основі мезопористої матриці  $SiO_2$ , які містять комплекси  $Na[Cu(Citr)(H_2O)_4]$  (а) і  $Na_8[H_{12}Cu_2Zn_2(Edta)_4(Citr)_4] \cdot 14H_2O$  (б) з однаковим кількісним складом ( $\gamma_5 = 4.9 \cdot 10^{-4}$  моль/г).

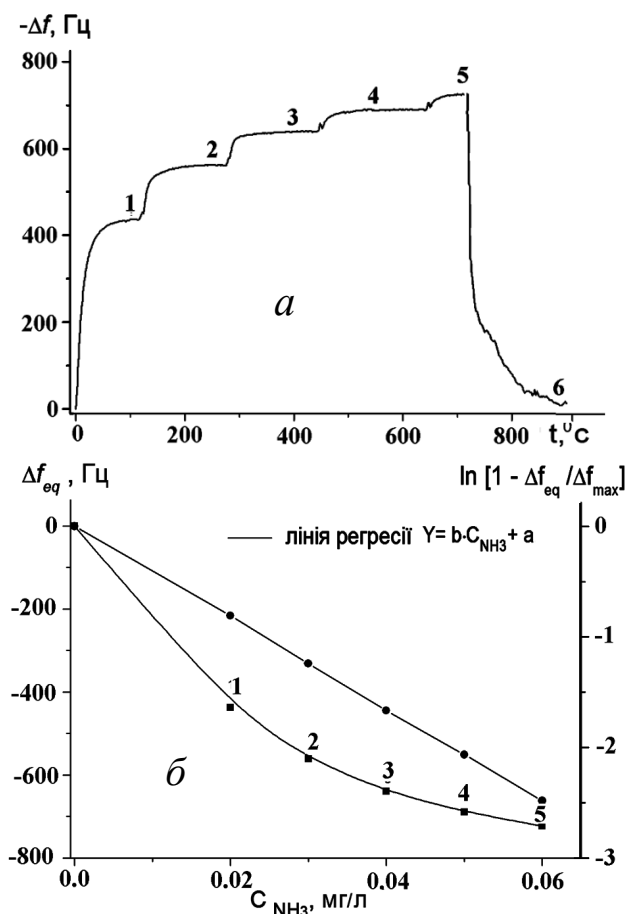


Рис. 3. Кінетичні залежності взаємодії комплексу  $Na_8[H_{12}Cu_2Zn_2Edta_4Cit_4] \cdot 14H_2O$  в мезопористій матриці  $SiO_2$  з амоніаком при різних його концентраціях в повітряно-аміачній суміші (а); концентраційні залежності зміни частоти  $\Delta f_{eq}$  і відповідної логарифмічної функції відгуку п'єзоелектричного сенсора при співвідношенні вмісту координаційної сполуки до маси мезопористої матриці в сорбційно активному матеріалі покриття  $\gamma = 8.3 \cdot 10^{-3}$  моль/г (б).

$C_{NH_3} = \Sigma C_{NH_3} / m$ , що відповідає середньому значенню  $Y = \Sigma Y / m$  у концентраційному інтервалі, в межах якого функція відгуку вимірювальної системи сенсора змінюється лінійно;  $t(P, f)$  — коефіцієнт Стюдента при значеннях імовірності  $P$ .

З рівняння (2) випливає, що очікувана найменша межа кількісного визначення концентрації аналіту визначається величинами стандартних відхилень  $S_a$  і  $S_b$ , кутом нахилу  $b$  та значенням середньої концентрації амоніаку

$C_{NH_3}$ , в межах концентраційного інтервалу якої функція відгуку вимірювальної системи змінюється лінійно;

— найменше середнє значення функції відгуку вимірювальної системи  $Y_{min}$  для одержаного композитного матеріалу покриття хімічного сенсора при визначенні концентрації аналіту в повітряно-аміачній суміші з ймовірністю  $P = 0.99$  за виразом

$$Y_{min} = a + t(P, f) \cdot S_a \quad (3)$$

та найменшу величину зміни частоти, яку визначає сенсор, на підставі отриманих значень  $Y_{min}$ , оскільки  $\Delta f_{min} = \Delta f_{min} [1 - \exp(-Y_{min})]$ ;

— довірчий інтервал  $\Delta Y^*$  для обчисленого значення функції відгуку  $Y^*$  вимірювальної системи при заданій величині концентрації амоніаку  $C_{NH_3}^*$  з концентраційного інтервалу, в межах якої функція відгуку вимірювальної системи сенсора змінюється лінійно:

$$\Delta Y^* = t(P, f) \sqrt{\frac{S_0^2}{m} + S_b^2 (C_{NH_3}^* - C_{NH_3})^2}. \quad (4)$$

Як випливає з рівняння (4),  $\Delta Y^*$  є мінімальним при значенні  $C_{NH_3}^* = C_{NH_3}$ , тому цей вираз застосовували при розрахунках довірчих інтервалів для середнього значення функції відгуку  $\Delta Y$ :

$$\Delta Y = t(P, f) S_0 m^{-1/2}. \quad (5)$$

Таким чином, відношення  $\Delta Y / Y$  визначає мінімальну відносну похибку при концентрації аналіту  $C_{NH_3}$  і залежить від дисперсії  $S_0^2$ , яка характеризує точність даного методу виміру. Довірчий інтервал  $\Delta Y_{min}$  для обчисленого значення функції відгуку системи  $Y_{min}$  для величини концентрації амоніаку  $C_{NH_3(min)}$  з концентраційного інтервалу розраховували за рівнянням:

$$\Delta Y_{min} = t(P, f) \sqrt{\frac{S_0^2}{m} + S_b^2 (C_{NH_3(min)} - C_{NH_3})^2}. \quad (6)$$

Для виміряних значень функцій відгуку сенсорів  $Y^*$  невідома кількість аналіту в контрольованому об'ємі, яка може бути визначена даними сенсорами.  $C_{NH_3}^*$  знаходять за виразом, наведеним в роботі [24], якщо калібрувальна пряма побудована по  $m$  точках і при аналізі невідомої концентрації аналіту отримано  $n$  від-



Т а б л и ц я 1

Параметри лінійних концентраційних залежностей функцій відгуку хімічних п'єзоелектричних сенсорів при сорбції амоніаку сорбційно активними композитними матеріалами, які містять координаційні сполуки в мезопористій матриці

| $\Delta C$  | $m$        | $a \pm \Delta a$ (фон) | $-b \pm \Delta b$ , л/мг | $S_0$   | $S_a$   | $S_b$   | $\delta_b$ , % |
|-------------|------------|------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|----------------|
| [0.00–0.06] | 6 (рис. 3) | $0.01 \pm 0.03$        | $41.50 \pm 0.65$         | 0.01128 | 0.00905 | 0.23362 | 1.57           |
| [0.00–0.30] | 8 (рис. 2) | $-0.08 \pm 0.13$       | $21.56 \pm 0.74$         | 0.08443 | 0.05147 | 0.30215 | 3.43           |
| [0.00–0.03] | 9 (рис. 2) | $0.00 \pm 0.18$        | $191.18 \pm 0.39$        | 0.13412 | 0.07473 | 4.40294 | 5.43           |

П р и м і т к и.  $\Delta C$  — діапазон зміни концентрації аналіту  $C_{\text{NH}_3}$ , мг/л;  $m$  — кількість пар значень;  $a, b$  — параметри прямих регресії  $dY/dC_{\text{NH}_3} = b \pm t(P, f)S_b$ ;  $S_0, S_a, S_b$  — стандартні відхилення;  $\delta_b = \Delta b/b$ .

Т а б л и ц я 2

Середні значення концентрацій амоніаку, логарифмічних функцій відгуку, мінімальне значення межі кількісного визначення і відповідні відносні мінімальні похибки

| $\bar{C}_{\text{NH}_3}$ ,<br>мг/л | Кількісний<br>склад<br>покриття $\gamma$ ,<br>моль/г | $-Y \pm \Delta Y$ | Мінімальна межа<br>кількісного визначення |                                             | Зміна частоти<br>резонансу, Гц |                          | Відносна<br>похибка, % |                          |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|                                   |                                                      |                   | $C_{\text{NH}_3}(\text{min})$ , мг/л      | $-Y_{\text{min}} \pm \Delta Y_{\text{min}}$ | $-\Delta f_{\text{min}}$       | $-\Delta f_{\text{max}}$ | $\delta_Y$             | $\delta_{Y \text{ min}}$ |
| 0.033                             | $8.3 \cdot 10^{-3}$                                  | $1.377 \pm 0.013$ | 0.002                                     | $0.04 \pm 0.02$                             | 31                             | 788.9                    | 0.94                   | 60.0                     |
| 0.139                             | $4.9 \cdot 10^{-3}$                                  | $3.071 \pm 0.073$ | 0.014                                     | $0.19 \pm 0.12$                             | 38                             | 223.8                    | 2.38                   | 63.4                     |
| 0.014                             | $4.9 \cdot 10^{-3}$                                  | $2.600 \pm 0.106$ | 0.002                                     | $0.40 \pm 0.16$                             | 2200                           | 6656.5                   | 4.08                   | 39.4                     |

гуків. У тому випадку, коли  $m \geq n$  і відомі відповідні дисперсії, невідома кількість аналіту може бути визначена з використанням спрощеного виразу:

$$C_{\text{NH}_3}^* = \left[ \bar{C}_{\text{NH}_3} + \frac{Y^* - \bar{Y}}{b} \right] \pm \frac{t(\bar{P}; f = m+n-3)}{b} \cdot \sqrt{S_b^2 \left( \frac{Y^* - \bar{Y}}{b} \right)^2 + S_0^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)}. \quad (7)$$

Розраховані за приведеними рівняннями (1)–(5) числові значення характеристик сенсорів з отриманими покриттями наведено в табл. 1 і 2.

Для порівняння між собою характеристик логарифмічних функцій відгуку вимірювальної системи з сорбційно активними композитними матеріалами покриттів ПКР (рис. 2) встановлено закон зміни середньоквадратичної і відносної похибок для цих функцій відгуку загального вигляду (1), які є функцією двох змінних  $Y(\Delta f, \Delta f_{\text{max}})$ . Враховуючи, що маса сорбційно активного матеріалу на поверхні електрода ПКР

однакова, тобто  $f_c = \text{const}$ , сумарна похибка функції виражається сумою добутку дисперсії відповідної змінної на квадрат її часткової похідної від даної функції:

$$\sigma_Y^2 = [\partial Y(\Delta f, \Delta f_{\text{max}}) / \partial \Delta f]^2 \sigma_{\Delta f}^2 + [\partial Y(\Delta f, \Delta f_{\text{max}}) / \partial \Delta f_{\text{max}}]^2 \sigma_{\Delta f_{\text{max}}}^2,$$

де величини  $\sigma_{\Delta f}^2$  і  $\sigma_{\Delta f_{\text{max}}}^2$  — відповідні дисперсії приросту частоти резонансу  $\Delta f$  і  $\Delta f_{\text{max}}$ . На підставі закону поширення похибок, прийнявши для спрощення  $\sigma_{\Delta f} = \sigma_{\Delta f_{\text{max}}} = \sigma_{\Delta}$ , середньоквадратичну  $\sigma$  і відносну  $\delta_Y = \sigma_Y / Y$ , похибки для функції відгуку визначали як:

$$\sigma_Y = \sigma_{\Delta}^x$$

$$\times \sqrt{\left( \frac{\Delta f_{\text{max}}}{\Delta f_{\text{max}} \Delta f - \Delta f_{\text{max}}^2} \right)^2 + \left( \frac{\Delta f}{\Delta f_{\text{max}} \Delta f - \Delta f_{\text{max}}^2} \right)^2}; \quad (8)$$

$$\delta_Y = \frac{\sigma_Y}{\ln[1 - \Delta f / \Delta f_{\text{max}}]}. \quad (9)$$

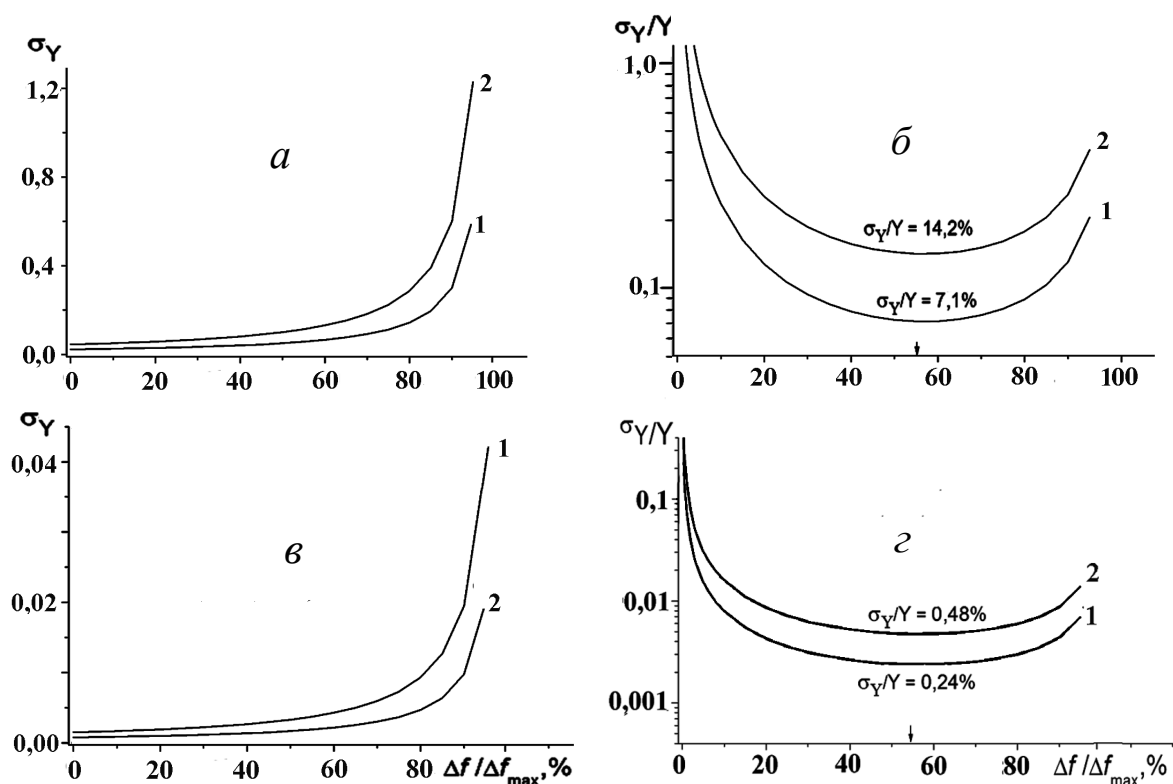


Рис. 4. Залежності середньоквадратичної  $\sigma_Y$  і відносної  $\delta_Y$  похибки функції відгуку від співвідношення для сенсорів на основі мезопористої матриці, які містять комплекси  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{SiO}_2$  (а, б) і  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Citr})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (в, г), при двох різних величинах середньоквадратичної похибки виміру частоти резонансу  $\sigma_\Delta$  5 Гц (1) і 10 Гц (2).

З рівнянь (8) та (9) видно, що поведінка функцій суттєво залежить як від відношення  $\Delta f/\Delta f_{\max}$ , так і середньоквадратичної похибки виміру частоти резонансу  $\sigma_\Delta$ . Особливості поведінки середньоквадратичної  $\sigma_Y$  та відносної  $\delta_Y$  похибок для функції відгуку для сенсорів на основі комплексів  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Citr})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ілюструє рис. 4.

З представлених залежностей випливає, що відносні похибки  $\delta_Y = \sigma_Y/Y$  логарифмічної функції відгуку мінімальні для обох сенсорів при співвідношенні  $\Delta f/\Delta f_{\max} = 55\%$  при будь-якій величині середньоквадратичної похибки  $\sigma_Y$ , але для  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Citr})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  відносна похибка в три рази менша. При значеннях  $\Delta f/\Delta f_{\max} > 55\%$  або  $< 55\%$  для обох функцій відгуків відносні похибки завжди зростають. Крім цього, діапазон змін  $\Delta f/\Delta f_{\max}$  для  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Citr})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  сут-

тєво ширший, якщо порівняти його з діапазоном змін для сенсора на основі комплексу  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{SiO}_2$ .

**ВИСНОВКИ.** Досліджено гетерофазну взаємодію амоніаку з сорбційно активними матеріалами, які містять у поєднанні з дисперсним кремнеземом синтезовані одноріднолігандні та різнолігандні гетероядерні координаційні сполуки  $3d$ -перехідних металів міді (II) і цинку (II) ( $\text{Na}[\text{Cu}(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]$  і  $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Citr})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ).

Встановлено функціональні залежності аналітичного сигналу вимірювальної системи від вмісту аміаку з сорбційно активними покриттями, які містять синтезовані одноріднолігандні та різнолігандні гетероядерні координаційні сполуки  $3d$ -перехідних металів міді (II) і цинку (II), та одержані параметри концентраційних залежностей логарифмічних функцій відгуку хімічних п'єзоелектричних мас-чут-

ливіх сенсорів при сорбції амоніаку сорбційно активними композитними матеріалами, які містять у мезопористій матриці синтезовані координаційні сполуки.

Використовуючи кореляційний і регресійний методи аналізу одержаних експериментальних даних та визначені параметри концентраційних залежностей логарифмічних функцій відгуку, проведено статистичний аналіз отриманих даних, що дозволило встановити найменше значення концентрації аналіту, яке може бути виявлено сенсорами та відповідними відносними мінімальними похибками вимірів.

Для порівняння між собою характеристик логарифмічних функцій відгуку вимірювальної системи з різними сорбційно активними композитними матеріалами покриттів встановлена та запропонована аналітична залежність зміни середньоквадратичної  $\sigma_y$  та відносної похибки  $\delta_y$  логарифмічної функції відгуку від співвідношення зміни частоти резонансу сенсору при досягненні хімічної рівноваги в системі до максимальної зміни частоти сенсора, яка відповідає межі насичення сорбційно активного композитного матеріалу. Досліджено особливості поведінки середньоквадратичної та відносної похибки логарифмічної функції відгуку від середньоквадратичної похибки виміру частоти резонансу п'єзоелектричних мас-чутливих сенсорів. На основі співставлення отриманих статистичних даних для цих систем вибрана найбільш перспективна комплексна сполука як ефективний рецептор до амоніаку.

СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАСС-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ К АММИАКУ

А.В.Шульженко, В.Н.Гребенников\*, П.А.Манорик

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, просп. Науки, 31, Киев, 03028, Украина

\* e-mail: [\\_vng@ukr.net](mailto:_vng@ukr.net)

Представлены результаты исследования гетерофазного взаимодействия аммиака с сорбционно-активными материалами, которые содержат в сочетании с дисперсным кремнеземом синтезированные одностороннелигандные и разностороннелигандные

гетероядерные координационные соединения 3d-переходных металлов меди (II) и цинка (II) с целью применения их в качестве чувствительного покрытия химических пьезокварцевых масс-чувствительных сенсоров к аммиаку. С использованием полученных экспериментальных данных для этих систем и применением метода регрессионного анализа определены параметры прямых регрессии и их доверительные интервалы. На основе сопоставления полученных статистических данных для этих систем выбрано наиболее перспективное комплексное соединение в качестве эффективного рецептора аммиака.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пьезоэлектрический сенсор, индикаторное покрытие, координационное соединение 3d-переходного металла, аммиак, метод пьезокварцевого микровзвешивания.

SORPTION-ACTIVE MATERIALS BASED ON COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-TRANSITION METALS FOR PIEZOELECTRIC MASS-SENSITIVE SENSORS ON AMMONIA

A.V.Shulzhenko, V.N.Grebennikov\*, P.A. Manorik

L.V.Pisarzhevskii Institute of the Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 31 Nauki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

\* e-mail: [\\_vng@ukr.net](mailto:_vng@ukr.net)

New binary and mixed-ligand hetero-nuclear coordination compounds of Cu(II) and Zn(II) as the main components of mass-sensitive piezoelectric sensors to ammonia coatings have been synthesized and the composition and structure of the resulting compounds have been determined. The kinetics of the heterophase interaction of ammonia with sorption active coatings of the corresponding composition (coordination compound/disperse silicagel) was investigated by the method of piezoquartz micro-weighting. The functional dependences of the analytical signal of the measuring system on the content of ammonia for various sorption-active coatings were determined and parameters of the concentration dependences of the logarithmic response functions for mass-sensitive piezoelectric sensors with such coatings were obtained. With the methods of correlation and regression analysis Statistical processing of the obtained experimental data was carried out and the minimum value of ammonia concentration, which can be detected by sensors with different coatings, was established, and the relative minimum errors of analyte measurements with such sensors are determined. A comparative analysis of the characteristics of logarithmic functions of the metering system responses with different compositional coatings was carried out. The analytical dependence of the change in the

mean-square and relative errors of the logarithmic response functions was established upon reaching the equilibrium in the analyte/coating system of the ratio ( $\Delta f/\Delta f_{\max}$ ) of the change in the resonance frequency of the sensors ( $\Delta f$ ) and the maximum change in the sensor frequency ( $\Delta f_{\max}$ ), which corresponds to the saturation limit of the sensor coverage by the analyte. The dependence of the peculiarities of the behavior of the mean square and relative errors of the logarithmic functions of the responses of the measuring system on the mean square error of measuring the resonance frequency of the sensors was established. According to the results of the analysis of the obtained kinetic and statistical data for the various composition of the sensors sensitive to ammonia coatings, the most promising coordination compound ( $\text{Na}_8[\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{Edta})_4(\text{Cit})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) as the most effective basic component of the mass-sensitive coatings piezoelectric sensors on this analyte was chosen.

**Key words:** piezoelectric sensor, indicator coating, 3d-transition metal coordination compound, ammonia, piezoquartz micro-weighting method.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J. et al. Acoustic wave sensors: theory, design, and physicochemical application. -San Diego: Academic Press Inc., 1997.
2. Buck R.P., Lindner E., Rutner W., Inzelt G. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. -2004. -**76**, № 6. -P. 1139–1160.
3. Stockbridge C.D. Vacuum Microbalance Techniques. -New York: Plenum Press, 1966.
4. Kim S.-R., Kim J.-D., Choi K.H., Chang Y.H.  $\text{NO}_2$ -sensing properties of octa(2-ethylhexyloxy) metallophthalocyanine LB films using quartz-crystal microbalance // Sensors and Actuators. -1997 -**B40**. -P. 39–45.
5. Бударин Л.И., Крятов С.В., Погорелая Л.М. Нитрилотриацетатные комплексы 3d-переходных металлов как материалы для пьезоэлектрических сенсоров на аммиак // Теорет. и эксперим. химия. -1995. -**32**, № 2. -С. 113–117.
6. Бударин Л.И., Бурлаенко Н.А., Погорелая Л.М. Исследование взаимодействия дисалицил-альмоноэтаноламината меди (II) с аммиаком методом пьезокварцевого микровзвешивания // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 2. -С. 78–81.
7. Бурлаенко Н.А., Погорелая Л.М., Манорик П.А. и др. Цитратные комплексы меди (II), никеля (II) как сорбционно-активные покрытия пьезоэлектрических сенсоров на аммиак // Там же. -2007. -**73**, № 7. -С. 26–30.
8. Ichinose I., Senzu H., Kunitake T. Stepwise Adsorption of Metal Alkoxides on Hydrolyzed Surfaces: A Surface Sol–Gel Process // Chem. Letters. -1996. -P. 831–832.
9. Гавриш С.П., Бурлаенко Н.А., Погорелая Л.М., Лампека Я.Д. Бис(полихелатные) комплексы никеля (II) и палладия (II) как перспективные соединения для создания пьезоэлектрических датчиков влажности // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 324–327.
10. Цимблер С.М., Шевченко Л.Л., Григорьева В.В. Инфракрасные спектры поглощения цитратных и тартратных комплексных соединений никеля, кобальта и железа // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -**11**, № 3. -С. 522–528.
11. Сальников Ю.И., Глебов А.И., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. -Казань: Изд-во Киев. гос. ун-та, 1989.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
14. Sigel H., Martin R.B. Coordinating properties of the amide bond: Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands // Chem. Rev. -1982. -**82**, № 2. -P. 385–426.
15. Wallmsley E., Wallmsley I.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. -1975. -**37**, № 12. -P. 2509–2512.
16. Манорик П.А., Федоренко М.А., Близнюкова Е.И. Состав, устойчивость и строение бинарных и разнолигандных комплексов никеля (II) с дипептидами и аденозин-5'-трифосфатом // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 1. -С. 9–14.
17. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. -Amsterdam: Elsevier, 1968.
18. Драго Р. Физические методы в химии (в 2-х томах). -М.: Мир, 1981.
19. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа. -М.: Химия, 1981.
20. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung // Zeitschrift für Physik. -1959. -**55**. -P. 206–222.
21. Buck R.P., Lindner E., Rutner W., Inzelt G. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. -2004. -**76**, № 6. -P. 1139–1160.
22. Пат. UA 62182A. Сорбційноактивний матеріал покриття для п'єзоелектричних мас-чутливих датчиків на амоніак / Н.А.Бурлаєнко, Л.М.Погоріла, П.А.Манорик, О.П.Філіппов, С.В.Демешко, О.В.Шульженко, В.М.Гребенніков, М.А.Федоренко. -Опубл. 2003.

23. Пат. UA 62183A. Сорбційноактивний матеріал для покриття п'єзоелектричних датчиків на амоніак / Н.А.Бурлаєнко, Л.М.Погоріла, О.П.Філіппов, О.В.Шульженко, П.А.Манорик, В.М.Гребенніков. -Опубл. 2003.
24. Шараф М.А., Иллмен Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. -Л.: Химия, 1989.
25. Doerffel K. Statistik in der Analytischen Chemie. -Leipzig, 1966.

## REFERENCES

1. Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J., Ricco A.J., Zellers E.T., Frye G.C., Wohltjen H. *Acoustic wave sensors: theory, design, and physicochemical application*. (San Diego: Academic Press Inc., 1997).
2. Buck R.P., Lindner E., Rutner W., Inzelt G. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2004. **76** (6): 1139.
3. Stockbridge C.D. *Vacuum Microbalance Techniques*. (New York: Plenum Press, 1966).
4. Seung-Ryeol Kim, Jong-Duk Kim, Kyung H. Choi, Young H. Chang. NO<sub>2</sub>-sensing properties of octa(2-ethylhexyloxy) metallophthalocyanine LB films using quartz-crystal microbalance. *Sensors and Actuators*. 1997. **B40**: 39.
5. Budarin L.I., Krjatov S.V., Pogorelaja L.M. Nitrioltriacetate complexes of 3d-transition metals as materials for piezoelectric sensors for ammonia. *Teor. and Experim. Chem.* 1995. **32** (2): 113.
6. Budarin L.I., Burlaenko N.A., Pogorelaja L.M. Study of the interaction of copper (II) disalicylic almonoethanolamine with ammonia by the piezoquartz micro-weighting method. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1998. **64** (2): 78. [in Russian].
7. Burlaenko N.A., Pogorelaja L.M., Manorik P.A., Grebennikov V.N., Shul'zhenko A.V. Citrate complexes of copper (II), nickel (II) as sorption-active coatings of piezoelectric sensors for ammonia. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2007. **73** (7): 26. [in Russian].
8. Ichinose I., Senzu H., Kunitake T. Stepwise Adsorption of Metal Alkoxides on Hydrolyzed Surfaces: A Surface Sol-Gel Process. *Chem. Letters*. 1996. 831.
9. Gavrish S.P., Burlaenko N.A., Pogorelaja L.M., Lampeka Ja.D. Bis (polyhelate) complexes of nickel (II) and palladium (II) as promising compounds for creating piezoelectric humidity sensors. *Teor. and Experim. Chem.* 2001. **37** (5): 324.
10. Cimbler S.M., Shevchenko L.L., Grigor'eva V.V. Infrared absorption spectra of citrate and tartrate complex compounds of nickel, cobalt and iron. *Zhurn. prikladnoj spektroskopii*. 1969. **11** (3): 522. [in Russian].
11. Sal'nikov Ju.I., Glebov A.I., Devjatov F.V. Polyanuclear complexes in solutions. (Kazan': Izd-vo Kazan. gos. univ., 1989). [in Russian].
12. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. (Moscow: Mir, 1966). [in Russian].
13. Nakamoto K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
14. Sigel H., Martin R.B. Coordinating properties of the amide bond: Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands. *Chem. Rev.* 1982. **82** (2): 385.
15. Wallmsley E., Wallmsley I.A. *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1975. **37** (12): 2509.
16. Manorik P.A., Fedorenko M.A., Bliznjukova E.I. Composition, stability and structure of binary and multiligand complexes of nickel (II) with dipeptides and adenosine-5'-triphosphate. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1995. **61** (1): 9. [in Russian].
17. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. (Amsterdam: Elsevier, 1968).
18. Drago R. *Physical Methods in Chemistry*. (Moscow: Mir, 1981). [in Russian].
19. Korostelev V.P. *Laboratory techniques of chemical analysis*. (Moscow: Himija, 1981). [in Russian].
20. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Mikrowagung. *Zeitschrift fur Physik*. 1959. **55**: 206.
21. Buck R.P., Lindner E., Rutner W., Inzelt G. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2004. **76** (6): 1139.
22. Patent UA 62182A. Burlaenko N.A., Pohorila L.M., Manoryk P.A., Filippov O.P., Demeshko S.V., Shul'zhenko O.V., Hrebennikov V.M., Fedorenko M.A. Sorbtion-active coating material for piezoelectric mass-sensors to ammonia. 2003. [in Ukraine].
23. Patent UA 62183A. Burlaenko N.A., Pohorila L.M., Filippov O.P., Shul'zhenko O.V., Manoryk P.A., Hrebennikov V.M. Sorbtion-active material for coating piezoelectric sensors on ammonia. 2003. [in Ukraine].
24. Sharaf M.A., Illmjen D.L., Koval'ski B.R. *Hemometrika*. (Leningrad: Himija, 1989). [in Russian].
25. Doerffel K. *Statistik in der Analytischen Chemie*. (Leipzig, 1966).

Надійшла 15.01.2018

УДК 544.2; 544.7

Т.В.Мальцева\*

## ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ І АЛЮМІНІЮ ДО СКЛАДУ ОКСИГІДРАТІВ ЦИРКОНІЮ, ТИТАНУ, СТАНУМУ НА ВИБІРКОВІСТЬ І КІНЕТИКУ СОРБЦІЇ КИСЕНЬВМІСНИХ ІОНІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

\* e-mail: [maltseva50tv@gmail.com.ua](mailto:maltseva50tv@gmail.com.ua)

Проаналізовано головні чинники впливу на вибірковість і кінетику поглинання кисень-вмісних аніонів (хромат-, арсенат-аніони) і гідратотворюючих катіонів важких металів (мідь, кадмій, свинець, стронцій) гідратованими оксидами складу  $M(1)_xM(2)_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , де  $M(1)$  — Zr, Ti, Sn;  $M(2)$  — Mn, Al. Наведено підсумкові дані з величин коефіцієнта розподілу і коефіцієнта дифузії іонів, розрахованих з ізотерм сорбції і кінетичних залежностей, для індивідуальних і модифікованих оксидів цирконію, титану, стануму. При співставленні отриманих величин з властивостями поверхні (заряд, пориста структура, вміст води) складних гідратованих оксидів знайдено, що у випадку створення просторової сітки гідрогелю за рахунок зв'язків місткового типу  $M(1)-O-M(1)$ ,  $M(1)-O-M(2)$  можливе досягнення величин коефіцієнта дифузії і рухливості вибірково сорбованих іонів, на два порядки вищих за такі у кристалічних структурах.

К л ю ч о в і с л о в а: складні оксиди, адсорбція, іони важких металів, вибірковість, кінетика.

**ВСТУП.** Вибірковість взаємодії просторової структури складних гідратованих оксидів з адсорбтом може бути використана для концентрування і адсорбційного видалення з водних середовищ важких металів, токсичних аніонів і органіки, нуклідів. Прикладом складних гідратованих оксидів є природні і синтетичні алюмосилікати (цеоліти), а також частково або повністю фосфатований діоксид цирконію, які селективні до іонів цезію; складні оксиди марганцю селективно поглинають стронцій, синтетичний силікотитанат натрію завдяки спрямованому частковому зменшенню розміру просторового тунелю є вибірковою як до стронцію, так і до цезію [1]. Рентгеноаморфні високогідратовані оксиди “гідратоутворюючих” металів Zr, Ti, Sn є селективними до багатозарядних катіонів важких металів (мідь, кадмій, нікель, свинець тощо) і до багатозарядних кисеньвмісних аніонів (фосфат-, арсенат-, хромат-аніони) [2]. Хемосорбція іонів завдяки високій концентрації структурованої і сорбованої води в оксидах відбувається зі створенням зовніш-

ньосферних комплексів, що зберігає високу рухливість сорбованого іона [2]. Показана можливість ефективного застосування діоксиду цирконію та фосфатованого діоксиду цирконію в якості транспортного середовища при електродеіонізаційному вилученні катіонів нікелю і хромат-аніонів [3]. Синтез складних оксидів гіпотетично підвищує можливість регулювання як вибіркової поглинання — завдяки впливу зарядових і/або стеричних факторів, так і транспортних властивостей: наприклад, об'єднання тетрагональної структури оксиду титану, цирконію з гексагональною структурою оксидів алюмінію, заліза, силіцію має привести до зниження ступеня впорядкованості оксидної матриці і підвищення рухливості адсорбованих іонів.

Автори робіт [4–8] вивчали вплив додавання оксидів марганцю і алюмінію до складу гідратованих оксидів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику поглинання деяких токсичних домішок води (свинцю, стронцію, цезію, хрому). Мета даної статті — підсумковий аналіз результатів цих досліджень і виявлення голов-

них чинників, що впливають на вибірковість і кінетику поглинання іонів оксидами складу  $M(1)_x \cdot M(2)_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M(1) - Zr, Ti, Sn; M(2) - Mn, Al$ ).

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Індивідуальні оксигідрати титану, цирконію та стануму отримували осадженням із золь нерозчинних гідроксидів. У якості лужного осаджувача застосовували 10 %-й розчин  $NH_4OH$  або уротропін. Подвійні катіонообмінні оксигідрати, які, окрім вказаних металів, містили марганець, було синтезовано золь-гель осадженням оксигідратів  $Zr, Sn, Ti$  із застосуванням  $KMnO_4$  і окислювально-відновлювальних реакцій при вихідному мольному відношенні  $M:Mn = 1:1$ . Аніонообмінні адсорбенти, які містили оксид алюмінію, були синтезовані золь-гель осадженням оксигідратів  $Zr, Sn, Ti$  з додаванням 1 М розчину хлориду алюмінію у співвідношенні 1:1. Вміст металів у синтезованих зразках визначали за допомогою кількісного хімічного аналізу, води — диференційного термічного аналізу (ДТА). Оксигідрати сплавляли з  $K_2CO_3, Na_2CO_3$ , а метали виділяли соляною і азотною кислотами. Після цього кількість титану в розчині визначали спектрофотометричним методом, а цирконію та олова — титриметричним із застосуванням трило-ну Б. Радіус, об'єм пор і величину питомої поверхні встановлювали методом термічної адсорбції і десорбції азоту (ТДА), попередньо зразки активували в азоті при температурі 150 °С (марганецьвмісні) і 190 °С (алюмінієвмісні) протягом 2 год. Адсорбцію іонів вивчали при співвідношенні твердої і рідкої фаз 1:(50–100). Вміст іонів у розчинах знаходили атомно-абсорбційним методом на приладі Pye Unicam SP9 (“Philips”). Коефіцієнт розподілу сорбованих іонів  $K_d$  ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) розраховували як відношення концентрації іонів на поверхні оксигідрату ( $mg \cdot g^{-1}$ ) до концентрації в розчині ( $mg \cdot cm^{-3}$ ).

Швидкість сорбції іонів оцінювали як час напівобміну в 0.05 М розчині, ефективні значення коефіцієнтів дифузії  $D_t$  розраховували згідно з рівнянням:

$$D_t = 0.03 \cdot d^2 / (4t_{0.5}), \quad (1)$$

де  $t_{0.5}$  — час напівобміну, с;  $d$  — ефективний діаметр часток оксигідрату, м.

Крім кінетичних досліджень, для оцінки ефективних значень коефіцієнтів дифузії засто-

совували вимірювання електричного опору гранул оксигідратів у відповідній іонній формі.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** У табл. 1 наведено властивості синтезованих оксигідратів.

Т а б л и ц я 1

Значення  $pH_{ТНЗ}$ , основний і середній радіус пор, питома поверхня по БЕТ, доля мікропор у структурі оксигідратів

| Оксигідрат                        | $pH_{ТНЗ} \pm 0.2$ | $r_1, r_2, nm$ | $S_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$ | $V_{r<1} \cdot V_r^{-1}, \%$ |
|-----------------------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------|
| $ZrO_2 \cdot nH_2O$               | 6.7                | 2.3, 3.5       | 54                          | 10                           |
| $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_2 \cdot nH_2O$ | 6.0                | 1.9, 1.3       | 345                         | 72                           |
| $Zr_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$ | 4.9                | —              | 193                         | 66                           |
| $Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ | 5.1                | —              | 288                         | 86                           |
| $SnO_2 \cdot nH_2O$               | 3.8                | —              | 130                         | 28                           |
| $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_2 \cdot nH_2O$ | 5.9                | 1.9, 1.7       | 315                         | 81                           |
| $Zr_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$ | 3.9                | 1.6, 1.2       | 170                         | 63                           |
| $Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ | 4.3                | —              | 166                         | 83                           |
| $TiO_2 \cdot nH_2O$               | 6.0                | 1.7, 1.8       | 289                         | 80                           |
| $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$ | 6.3                | 1.9, 1.3       | 427                         | 50                           |
| $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2 \cdot nH_2O$ | 4.4                | 1.8, 3.2       | 240                         | 38                           |
| $Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ | 4.2                | 1.7, 1.5       | 279                         | 49                           |

Для синтезованих золь-гель осадженням подвійних оксидів цирконію, титану, стануму введення у склад оксидів алюмінію або марганцю у кількості від 20 до 60 % приводить до зсуву  $pH$  нульового заряду у відповідному напрямку (лужному або кислотному відповідно) і зміни основної поглинаючої функції [4]. Крім кислотно-лужних властивостей, при синтезі подвійних оксидів змінюється пориста структура поверхні у порівнянні з індивідуальними оксидами складу  $MO_2 \cdot nH_2O$  ( $M - Zr, Ti, Sn$ ), а саме, значно збільшуються кількість мікропор і величина питомої поверхні. Доля мікропор у структурі поверхні подвійних оксидів складає 50–80 %.

Слід зазначити, що в ряду індивідуальних оксидів  $Zr, Sn, Ti$  відбувається зміна координаційного числа (8;6;6) та іонності зв'язку. ОГТ, за отриманими результатами сорбційних досліджень, є прикладом катіонообмінного адсорбенту з досить високими величинами коефіцієнтів розподілу саме катіонів [5]. Така відмінність властивостей від оксигідрату цирконію (ОГЦ), який є аніонообмінником, може бути пояснена змі-

ною координаційного числа з 8 на 6 і зменшенням іонності зв'язку метал–кисень. Зміна координаційного числа приводить до появи в структурі поверхні октаедричних порожнин, які можуть бути центрами селективної сорбції, а зменшення іонності зв'язку підвищує кислотність функціональних груп. Кількість формульної води, згідно з результатами ДТА, становить 10–15 % для оксигідратів складу  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  і 33–40 % — для ОГТ і оксигідратів складу  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ .

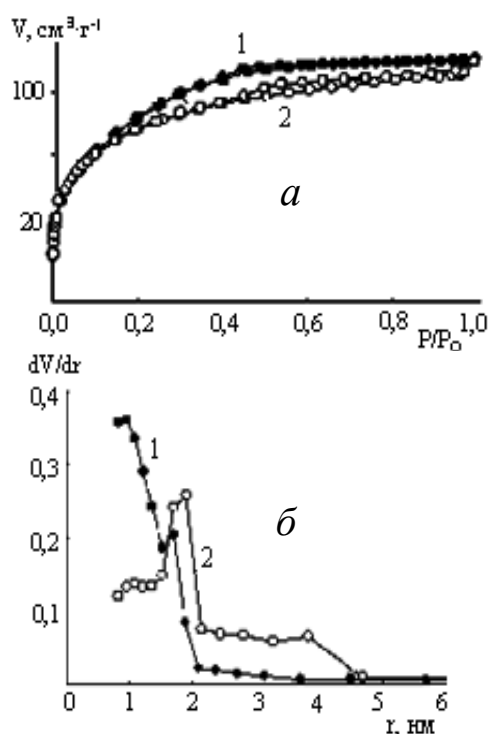


Рис. 1. Ізотерми термічної адсорбції-десорбції азоту (а) і розподіл пор за радіусом (б) для подвійних оксигідратів на основі  $SnO_2$ : 1 —  $Sn_{0.8}Mn_{0.2}O_4 \cdot nH_2O$ ; 2 —  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_4 \cdot nH_2O$ .

На рис. 1 наведено ізотерми термічної адсорбції-десорбції азоту і розподіл пор за радіусом для подвійних оксигідратів на основі  $SnO_2$ . Цікавим фактом є майже ідентичність ізотерм термічної адсорбції-десорбції азоту для  $SnO_2$ , модифікованого оксидами марганцю і алюмінію у кількості 20–30 %, особливо в початковій області (рис. 1, а). За характером залежностей у цій частині ізотерм можна констатувати наявність значної долі мікропор у подвійних окси-

гідратів. На рис. 1, б наведено дані з розподілу пор за радіусами для цих адсорбентів, з яких можна зробити висновок про переважний розмір пор до 2 нм і присутність значної частини пор з радіусом, меншим за 1 нм. Відмінність об'єму пор у зразків  $Sn_{0.8}Mn_{0.2}O_4 \cdot nH_2O$  і  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_4 \cdot nH_2O$  може вказувати на недостатнє видалення сорбованої води з поверхні високо гідратованого зразка  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_4 \cdot nH_2O$ , для якого встановлена концентрація формульної води складає 35 %. Можливо, для повного видалення води з пор температура, при якій витримували зразки (190 °C), є недостатньою.

Найбільш вагомими результатами щодо вибіркового поглинання катіонів, зокрема, іонів свинцю і стронцію, було отримано для складних оксидів з відносно високим вмістом марганцю до оксигідратів металів IV групи призводить до зменшення поглинальної здатності по відношенню до однозарядних іонів  $K^+$  у порівнянні з індивідуальними оксигідратами та збільшення вибіркового поглинання іонів  $Pb(II)$ ,  $Sr(II)$ . При вилученні ізоотопів стронцію ( $^{90}Sr$ ) з розведених розчинів величина коефіцієнту розподілу для подвійних оксигідратів становить  $0.7\text{--}1.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , ступінь вилучення радіонуклідів стронцію з модельного розчину досягає 99.9 %.

Адсорбцію катіонів свинцю у рівноважному розчині відображено на рис. 2.

Значне поглинання іонів свинцю відбувається вже в дуже розведених розчинах. Аналогічні результати одержано для катіонів стронцію і підтверджено для радіонуклідів  $^{90}Sr$  [7]. Оксигідрат складу  $Ti_{0.3}Mn_{0.7}O_2 \cdot nH_2O$  було синтезовано додатково для підсилення катіонообмінної здатності.

Дослідження структури гранул аніонообмінних оксигідратів  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M$  — Zr, Ti, Sn) ТЕМ-мікроскопією показало, що гранули оксидних сполук  $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$  та  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$  утворюються з волокон діаметром часток декілька нанометрів. У зразках  $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$  та  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$  спостерігаються смуги поглинання коливань зв'язків Zr–O–Zr, Sn–O–Sn [8]. У бінарних зразках також присутня смуга поглинання Al–O–M. Згідно з проаналізованими даними FTIR-спек-



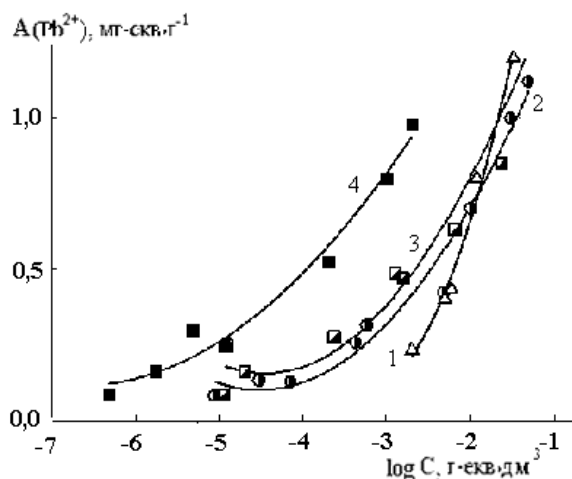


Рис. 2. Залежності адсорбції катіонів свинцю від логарифму рівноважного розчину для катіонообмінних оксигідратів складу  $M_xMn_{1-x}O_2 \cdot nH_2O$ : 1 —  $Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ ; 2 —  $Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ ; 3 —  $Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ ; 4 —  $Ti_{0.3}Mn_{0.7}O_2 \cdot nH_2O$ .

троскопії встановлено, що атоми металів у бінарних оксигідратах формують з атомами кисню гідроксогруп просторову сітку гелю, пов'язану функціональними групами: гідроксидними ( $\equiv M-OH$ ) та місткового типу ( $\equiv M1-O-M2 \equiv$ ), які можуть брати участь в іонообмінному поглинанні [8, 9]. На рис. 3 видно, що, на відміну від модифікування поверхні додаванням катіонообмінного компонента  $MnO_2$ , при модифікуванні оксидом алюмінію основною адсорбційною властивістю стає аніонообмінна функція.

Із співставлення результатів дослідження поверхні, наведених у табл. 1 і на рис. 1, з результатами вивчення адсорбційних властивостей оксигідратів складу  $Sn_{0.8}Mn_{0.2}O_4 \cdot nH_2O$  і  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_4 \cdot nH_2O$  по відношенню до різних аніонів і катіонів (рис. 2 і 3) можна зробити висновок про те, що модифікування гідратованих оксидів цирконію, титану, стануму змінює саме заряд селективних центрів сорбції.

Дані, наведені у табл. 2, отримано з розчинів, розведених у кожному випадку до досягнення мінімальної концентрації, з якої відбувається поглинання з помітною ємністю. Зі спів-

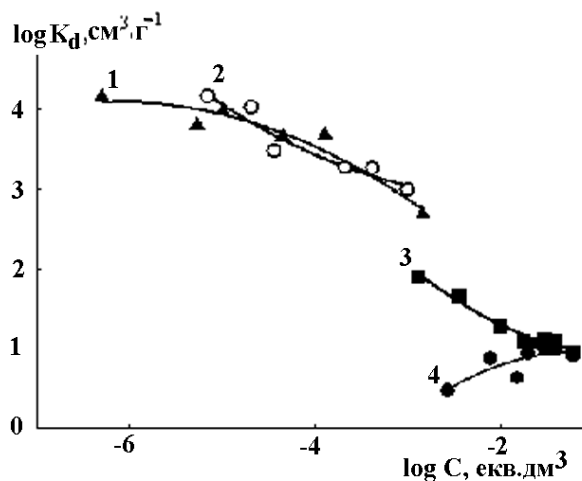


Рис. 3. Залежності логарифму коефіцієнту розподілу іонів від логарифму рівноважної концентрації для оксигідрату  $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_4 \cdot nH_2O$ : 1 —  $Cr_2O_7^{2-}$ ; 2 —  $HAsO_4^{2-}$ ; 3 —  $Pb^{2+}$ ; 4 —  $Cd^{2+}$ .

ставлення властивостей поверхні, наведених у табл. 1 (заряд, величина питомої поверхні, кількість мікропор) і адсорбційних властивостей (табл. 2) можна зробити висновок про те, що синтез подвійних оксигідратів створює можливість суттєвого впливу на вибірковість поглинання іонів завдяки підвищенню долі мікропор,

Таблиця 2

Коефіцієнти розподілу іонів у розчинах 0.01–1 мМоль

| Оксигідрат                                                           | $K_d, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ |                                   |                              |                      |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|
|                                                                      | $\text{Cu}^{2+} (\text{Sr}^{2+})$      | $\text{Pb}^{2+} (\text{Cd}^{2+})$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\text{HAsO}_4^{2-}$ |
| $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                             | 5400                                   | 18000 (13200)                     | 19330                        | 2950 (pH 3)          |
| $\text{Sn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | –(8000)                                | 15000                             | —                            | —                    |
| $\text{Ti}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | –(11000)                               | 24000                             | —                            | —                    |
| $\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | –(23000)                               | 31000                             | —                            | —                    |
| $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 16                                     | 84 (54)                           | 4900                         | 6100 (pH 3)          |
| $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 70                                     | 127 (79)                          | 9800                         | 9200 (pH 3)          |

які є центрами селективної сорбції. Вплив на зарядову вибірковість здійснюється завдяки додаванню “кислотного” або “лужного” оксидного компонента. Слід зазначити, що коефіцієнт розподілу однозарядних іонів для складних оксигідратів є низьким і зменшується із зростанням питомої поверхні вище за  $250 \text{ м}^2$ . Це означає додаткове зростання селективності.

Відомо, що величина коефіцієнту розподілу пов'язана зі ступенем очистки розчину та співвідношенням твердої та рідкої фази:

$$K_d = \frac{A}{C_p} = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m} = ((1-F)^{-1} - 1) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

де  $A$  — величина поглинання;  $C_0$  — вихідна концентрація розчину;  $C_p$  — кінцева концентрація розчину;  $V$  — об'єм розчину;  $m$  — маса сорбенту;  $F$  — ступінь очищення розчину.

З урахуванням того, що маса сорбенту дорівнює добутку насипної ваги  $\rho$  на об'єм сорбенту, отримуємо вираз:

$$K_d = \rho^{-1} \cdot ((1-F)^{-1} - 1) \cdot V_1/V_2, \quad (3)$$

де  $V_1$  — об'єм розчину;  $V_2$  — об'єм сорбенту;  $\rho$  — насипна вага. За умовою достатньо високого ступеня очищення розчину, 0.99 (або 99 %), отримуємо наступний вираз для кількості очищених об'ємів сорбційної загрузки:

$$n = K_d \cdot \rho \cdot \left( \frac{2}{1-F} - 1 \right)^{-1} \sim K_d \cdot \rho \cdot 0.01. \quad (4)$$

Виходячи з того, що для більшості подвійних оксигідратів  $\rho \sim 0.5-1$ , а коефіцієнт розподілу досягає 5–20 тис, вони здатні очищувати від 25 до 100 робочих об'ємів сорбційної колонки зі ступенем очищення 99 %.

Ефективні значення коефіцієнтів дифузії  $D_{\text{еф}}$ , розраховані згідно з рівнянням (1) або з електричної провідності із застосуванням рівняння Нернста–Ейнштейна, наведено у табл. 3. З представлених даних можна зробити висновок про те, що ефективні коефіцієнти дифузії значно відрізняються для оксигідратів, що містять оксид марганцю і низький відсоток формульної води (відносно низькі, близькі до таких у кристалічних структурах) і оксигідратів, що містять оксид алюмінію (близькі до коефіцієнтів в органічних смолах із ступенем зшивання 8 %).

До даних таблиці додано результати, отримані для гібридних органо-неорганічних композитів на основі аніонообмінної органічної смоли Dowex SBR-P і подвійних оксидів цирконію-феруму і стануму-феруму. Кількість неорганічної фази, доданої до органічної смоли, складала 6 % для подвійного оксиду цирконію-феруму і 21 % для подвійного оксиду стануму-

Т а б л и ц я 3

Ефективні коефіцієнти дифузії сорбованих іонів

| Оксигідрат                                                           | $D_{\text{еф}} \cdot 10^{12}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ |                  |                                               |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                      | $\text{Cu}^{2+}$                                               | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{CrO}_4^-)$ |
| $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                             | 2.5 [10]                                                       | 0.9 [10]         | —                                             |
| $\text{Sn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 0.1 [6]                                                        | < 0.1            | —                                             |
| $\text{Ti}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 0.2 [6]                                                        | < 0.1            | —                                             |
| $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 [11]                                                       | 1.2 [10]         | 4.5 [8]                                       |
| $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.9 [11]                                                       | 0.7 [10]         | 5.2 [8]                                       |
| SBR-P/ $\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$                    | —                                                              | —                | 4.1                                           |
| SBR-P/ $\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$                    | —                                                              | —                | 2.3                                           |

феруму. Маса оксиду феруму в складі неорганічного композиту складала не більш, ніж 20 %. Отримані значення ефективного коефіцієнту дифузії арсенат-іонів є досить високими.

На рухливість адсорбованих іонів, вочевидь, впливає вміст структурної і/або хемосорбованої води в матриці бінарних оксигідратів. Додатковий позитивний вплив на рухливість може спричиняти зсув іонообмінної рівноваги при поглинанні на користь гідролізних форм металів [10].

**ВИСНОВКИ.** Досліджено фізико-хімічні і адсорбційні властивості бінарних оксигідратів на основі діоксидів титану, олова і цирконію, що містять оксид марганцю і алюмінію. Показано, що синтез бінарних оксидів дозволяє цілеспрямовано змінювати кислотно-основні властивості діоксидів титану, олова і цирконію, які визначає положення точки нульового заряду ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ). Методами хімічного аналізу, ДТА–ТГ, Фур'є-спектроскопії і ТЕМ-мікроскопії показано, що бінарні оксиди є хімічними полімерними сполуками визначеного складу з аморфною структурою. Бінарні оксигідрати характеризуються високими величинами питомої поверхні ( $300-400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) та розвинутою біпористою структурою, утвореною мікро- і мезопорами. При вивченні поглинаючої здатності бінарних оксигідратів по відношенню до ряду катіонів та аніонів знайдені високі коефіцієнти розподілу іонів  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$ , що дозволяє використовувати ці матеріали для селективного вилучення токсичних компонентів з розбавлених водних розчинів у широкому діапазоні рН.

Підсумковий аналіз наведених результатів виявляє у якості головних чинників, що впливають на вибірковість бінарних оксигідратів, кінетику поглинання і рухливість адсорбованих іонів. Високий вміст мікропор в структурі поверхні оксидів зумовлює вибірковість поглинання багатозарядних іонів з високими значеннями коефіцієнту розподілу. Додавання оксиду алюмінію до складу оксигідратів Zr, Sn, Ti приводить до збільшення позитивного заряду поверхні, підсилення аніонообмінної функції, переважному поглинанню кисень-вмісних іонів, підвищенню вмісту структурної води, створенню просторової сітки водневих зв'язків, яка обумовлює високу рухливість адсорбованих іонів. Додавання оксиду марганцю змінює заряд поверхні на користь переважного поглинання багатозарядних катіонів, зменшує вміст структурної води у складі бінарних оксигідратів і рухливість іонів.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И АЛЮМИНИЯ В СОСТАВ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА, ОЛОВА НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ И КИНЕТИКУ СОРБЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ

Т.В.Мальцева\*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*  
\* e-mail: [maltseva50tv@gmail.com.ua](mailto:maltseva50tv@gmail.com.ua)

Проведен анализ основных факторов влияния на избирательность и кинетику поглощения кислородсодержащих анионов (хромат-, арсенат-анионы) и гидратообразующих катионов тяжелых металлов (медь, кадмий, свинец, стронций) гидратированными оксидами состава  $M(1)_xM(2)_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , где  $M(1) - Zr, Ti, Sn$ ;  $M(2) - Mn, Al$ . Приведены величины коэффициента распределения и коэффициента диффузии ионов, рассчитанных из изотерм сорбции и кинетических зависимостей, для индивидуальных и модифицированных оксидов циркония, титана, олова. При сопоставлении полученных величин со свойствами поверхности (заряд, пористая структура, содержание воды) сложных гидратированных оксидов обнаружено, что в случае создания пространственной сетки гидрогеля за счет связей мостикового типа  $M(1)-O-M(1)$ ,  $M(1)-O-M(2)$  возможно достижение величин коэффициента диффузии и подвижности избирательно сорбированных ионов, на два порядка превышающих таковые в кристаллических структурах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сложные оксиды, адсорбция, ионы тяжелых металлов, селективность, кинетика.

EFFECT OF THE INTRODUCTION OF MANGANESE AND ALUMINUM OXIDES IN THE COMPOSITION OF ZIRCONIA, TITAN, TIN OXYHYDRATE ON SELECTION AND KINETICS OF SORPTION OF OXYGEN-CONTAINING IONS

T.V.Maltseva\*

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine*

\* e-mail: [maltseva50tv@gmail.com.ua](mailto:maltseva50tv@gmail.com.ua)

The article is devoted to the analysis of the main factors of influence on the selectivity and kinetics of adsorption of oxygen-containing anions (chromate, arsenate anions) and hydrate forming cations of heavy metals (copper, cadmium, lead, strontium) by hydrated oxides of  $M(1)_xM(2)_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M(1) - Zr, Ti, Sn$ ;  $M(2) - Mn, Al$ ). The physico-chemical and adsorption properties of two-component oxides based on titanium dioxide, tin and zirconium containing manganese and aluminum oxide have been investigated. It has been shown that the synthesis of two-component oxides can purposefully change the acid-base properties of titanium dioxide, tin and zirconium dioxide, which determines the position of the zero-charge point ( $pH_{pZC}$ ). By chemical analysis, DTA-TG, Fourier spectroscopy, and TEM-microscopy it has been shown that two-component oxides are chemical polymer compounds of a certain composition with an amorphous structure. Two-component oxides possess a high value of the specific surface ( $300-400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) and the bi-porous structure formed by micro- and meso-pores.

The high distribution coefficients of  $Pb(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $As(V)$  ions have been found, which allows the use of these materials for the selective extraction of toxic components from dilute aqueous solutions in a wide range of pH. The values of the distribution coefficients and the diffusion coefficients of ions calculated from the isotherms of adsorption and kinetic dependencies are presented for individual and modified oxides of zirconium, titanium and tin. The obtained values were compared with surface properties of two-component hydrated oxides (charge, pore structure, structural water content) and it was found that if a spatial grid hydrogel was formed due to links of the bridge type  $M(1)-O-M(1)$ ,  $M(1)-O-M(2)$  it is possible to achieve the diffusion coefficient and mobility of selectively adsorbed ions by two orders of magnitude higher than those in crystalline structures.

**K e y w o r d s:** complex oxides, adsorption, ions of heavy metals, selectivity, kinetics.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions: thesis Academic Dissertation. -Helsinki, 2002.
2. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор). Сорбционные и хроматографические процессы. -2008. -**8**, № 3. -С. 380–429.
3. Дзязько Ю.С. Іонообмінні та транспортні властивості високо гідратованих матеріалів на основі фосфатів та діоксидів цирконію: Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2013.
4. Мальцева Т.В., Яценко Т.В., Куделко Е.О., Беляков В.Н. Влияние введения гидроксидов марганца и гидратированного оксида алюминия на пористую структуру и заряд поверхности оксигидратов Zr(IV), Ti(IV) и Sn(IV) // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**, № 5. -С. 726–731.
5. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and Mobility of Cu(II), Cd(II), Pb(II) ions Adsorbed on (Hydr)oxide Polymer Sorbents  $M_xO_y \cdot nH_2O$  (M – Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV)) // Desalination and Water Treatment. -2011. -№ 35 November. -P. 1–5.
6. Беляков В.Н., Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. Влияние состава двойных оксигидратов  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M^{2+}$  – Zr, Al, Sn, Ti) на сорбционную активность и подвижность катионов // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 5. -С. 753–756.
7. Яценко Т.В., Пальчик О.В., Мальцева Т.В., Дзязько Ю.С. Вплив діоксиду марганцю в оксигідратах Zr, Sn, Ti на адсорбцію іонів свинцю, стронцію та радіонуклідів  $^{90}Sr$  // Укр. хім. журн. -2017. -**83**, № 11. -С. 26–32.
8. Куделко Е.О., Мальцева Т.В., Беляков В.Н. Сорбция ионов Cr(VI) оксигидратами состава  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  (M – Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)) // Коллоид. журн. -2012. -**74**, № 3. -С. 337–342.
9. Куделко Е.О., Мальцева Т.В., Беляков В.Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  (M – Zr, Ti, Sn) // Укр. хім. журн. -2012. -**78**, № 1. -С. 6–11.
10. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Беляков В.Н. Ионная проводимость оксигидратов  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  (M – Zr, Sn и Ti) // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -**4**, № 2. -С. 50–52.
11. Куделко К.О. Іонообмінні властивості композиційних оксигідратів на основі  $Al_2O_3$ , що містять

діоксиди титану, цирконію та олова: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2012.

## REFERENCES

1. Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions. Thesis Academic Dissertation. (Helsinki, 2002).
2. Pechenyuk S.I. Sorption of anions on metal oxyhydroxides (review). *Sorption and chromatographic processes*. 2008. **8**(3): 380.
3. Dzyazko Y.S. Doctoral (Chem.) Thesis. (Moscow, 2013).[in Russian].
4. Maltseva T.B., Yatsenko T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Effect of the introduction of manganese hydroxide and hydrated alumina on the porous structure and charge of the surface of Zr(IV), Ti(IV) and Sn(IV) oxyhydrate. *Journal of Applied Chemistry*. 2011. **84**(5): 726.
5. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and Mobility of Cu(II), Cd(II), Pb(II) ions Adsorbed on (Hydr)oxide Polymer Sorbents  $M_xO_y \cdot nH_2O$  (M – Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV)). *Desalination and Water Treatment*. 2011. **35** (November): 1.
6. Belyakov V.N., Yatsenko T.V., Maltseva T.V., Palchik A.V. Influence of the composition of double oxyhydrate  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M^{2+}$  – Zr, Al, Sn, Ti) on sorption activity and mobility of cations // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. **82** (5): 753.
7. Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Palchik O.V., Dzyazko Yu.S. Influence of manganese dioxide in Zr, Sn, Ti oxyhydrates on adsorption of lead ions, strontium and radionuclides  $^{90}Sr$  // *Ukr. Chem. Journ.* 2017. **83**(11): 26.
8. Kudelko K.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of the composition  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , where M is Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV). *Colloid Journal*. 2012. **74**(3): 337.
9. Kudelko K.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion-exchange properties of oxyhydrates of composition  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  (M – Zr, Ti, Sn). *Ukr. Chem. Journal*. -2012. **78**(1): 6.
10. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Ionic conductivity of oxyhydrate  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ , where M is Zr, Sn and Ti // *Problems of chemistry and chemical technology*. 2011. **4**(2): 50.
11. Kudelko K.O. Ph. D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2012). [in Russian].

Надійшла 18.06.2018

УДК 544.723.223 : 579.63

В.В.Стрелко, В.Ф.Лапко\*, Е.В.Исаева, М.Ф.Ковтун

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ С АДСОРБИРОВАННЫМИ ИОНАМИ СЕРЕБРА, МЕДИ И ЦИНКА

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03680, Украина

\* e-mail: [lapko.volodimir@gmail.com](mailto:lapko.volodimir@gmail.com)

Методом ионообменной сорбции ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на окисленных углях Chemviron Carbon синтезированы образцы бактерицидно-активных материалов. Исследованы их физико-химические и бактерицидные свойства относительно болезнетворных микроорганизмов *Pseudomonas aeruginosa* и *E. Coli*. Установлено, что высокая бактерицидная активность синтезированных материалов к бактериям *Pseudomonas aeruginosa* достигается уже при содержании ионов  $\text{Ag}^+$  в количестве 0.01–0.1 % мас. и возрастает при увеличении степени окисленности поверхности углеродных носителей. Эффективное бактерицидное действие проявляют синтезированные материалы с адсорбированными ионами  $\text{Ag}^+$  (0.01 % мас.) и смесью ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (по 0.05 % мас.) по отношению к микроорганизмам *E. Coli*. Это позволяет полученные материалы использовать как активные компоненты бактерицидных повязок, а также для очистки и обеззараживания питьевой воды.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** окисленные активные угли, ионообменная сорбция, степень окисленности поверхности активных углей, бактерицидная активность ионов, бактерицидные материалы.

**ВВЕДЕНИЕ.** Серебро и серебросодержащие материалы на основе активированных углей и углеродных волокон давно и успешно используются в качестве бактерицидных реагентов для очистки воды от болезнетворных микроорганизмов [1–5]. В последнее время подобные материалы находят применение и в медицине как элементы бактерицидных повязок, пластырей, тампонов при лечении ран, ожогов, трофических поражений кожи и др. При этом активным компонентом таких материалов является крупнодисперсная фаза металлического серебра или его наночастицы. Они образуются в результате самопроизвольного восстановления адсорбированных на активном угле (АУ) или других углеродных носителях ионов серебра до металла, а также пропитки указанных носителей растворами солей серебра с последующим восстановлением реагентами-восстановителями при повышенной температуре или термического разложения адсорбированных на поверхности носителей солей серебра.

В публикациях последних лет показано, что активным компонентом бактерицидных материалов на основе серебра являются не его металлические формы (в том числе и наночастицы  $\text{Ag}$ ), а именно его ионы, адсорбированные на носителях [6–8]. Доказано также, что бактерицидная активность наночастиц и крупнодисперсных фаз серебра определяется процессом их поверхностного окисления и десорбции в кислой среде ионов  $\text{Ag}^+$ , которые оказывают токсичное воздействие на болезнетворные микроорганизмы. Следует отметить, что ионы  $\text{Ag}^+$  в отличие от наночастиц металла проявляют бактерицидную активность как в аэробных, так и в анаэробных условиях.

В случае формирования на активированных углях или волокнистых углеродных материалах крупнодисперсных фаз серебра или его наночастиц для достижения эффективного бактерицидного действия необходима иммобилизация на носителях большого количества металла (от 1 до 5 % мас.). Однако при этом в ре-

© В.В.Стрелко, В.Ф.Лапко, Е.В.Исаева, М.Ф.Ковтун, 2018

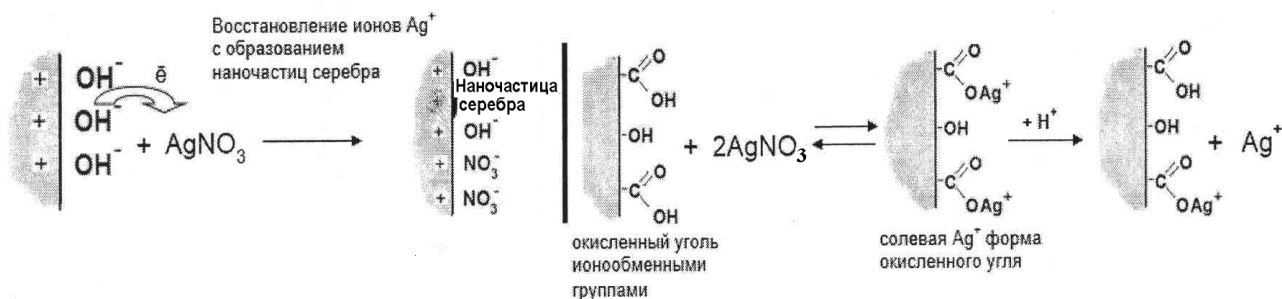


Рис. 1. Схемы процессов, протекающих на поверхности углеродных материалов при сорбции и десорбции ионов  $\text{Ag}^+$ .

результате поверхностного окисления и ионизации дисперсного серебра в адсорбционном слое указанных бактерицидных материалов или в воде, которая обеззараживается, может накапливаться избыточное количество ионов серебра, отрицательно влияющего на здоровье человека. Поэтому необходимо оптимизировать количество серебра в Ag-содержащих бактерицидных материалах, что значительно усложняет способы их получения [9–11].

Учитывая данные публикаций [6–8], целесообразной, с нашей точки зрения, является предварительная иммобилизация ионов серебра на поверхности носителей в качестве ионообменно-сорбированных катионов  $\text{Ag}^+$ . В результате в дальнейшем серебро может поступать в зону предполагаемой санации путем десорбции катионов  $\text{Ag}^+$ , что и обеспечивает необходимое бактерицидное действие. При этом возможно значительно уменьшить расход серебра, повысить эффективность бактерицидного действия, а также достаточно точно регулировать бактерицидную активность материала в ситуациях с различным содержанием вредных микроорганизмов в обеззараживаемой среде. Такой способ получения материалов может быть реализован сорбцией ионов  $\text{Ag}^+$  на окисленных активных углях, углеродных тканях или углеродном войлоке, которые имеют на поверхности катионообменные карбоксильные и фенольные группы. Способ осуществляется в одну стадию при комнатной температуре. При этом необходимое бактерицидное действие с применением полученных таким образом материалов достигается уже при содержании ионообменно-сорбированного серебра в количестве все-

го от 0.01 до 0.1 % относительно общей массы материала, что на 1–2 порядка меньше, чем в известных запатентованных технологиях, основанных на иммобилизации на поверхности носителей металлического серебра или его нанокластеров. Схемы процессов, которые протекают на поверхности окисленных активных углей, тканей или других углеродных материалов при сорбции и десорбции ионов  $\text{Ag}^+$ , что обеспечивает эффективное бактерицидное действие, представлены на рис. 1.

Цель данной работы — синтез окисленных углеродных сорбентов, исследование их физико-химических свойств, получение на основе таких сорбентов бактерицидных материалов с ионообменно-сорбированным серебром, а также ионами меди и цинка, и изучение их активности относительно болезнетворных бактерий *Pseudomonas aeruginosa-9024* и *E. Coli*.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве носителей ионообменно-сорбированного серебра использовали образцы технического активного угля фирмы Chemviron Carbon (Бельгия), полученного карбонизацией скорлупы кокосовых орехов. Такой уголь является достаточно дешевым, имеет развитую и регулируемую пористую структуру. Активирование угля проводили смесью водяного пара и кислорода при температурах 830–850 °С. В экспериментах использовали образцы угля с насыпной плотностью 0.34 г/см<sup>3</sup>, площадью удельной поверхности 1740 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0.814 см<sup>3</sup>/г. Параметры пористой структуры определяли на приборе Quantachrome Pore Nova-2200E посредством снятия низкотемпературных изотерм сорбции и десорбции азота на этих образцах. Для формирова-

ния на поверхности образцов катионообменных карбоксильных и фенольных групп уголь окисляли до различных степеней окисленности, которая количественно характеризуется величиной статической обменной емкости (СОЕ) по щелочи в мл-экв/г [12]. В результате окисления были получены образцы окисленных углей, которые имели СОЕ: 0,2, 0,6, 1,6 и 2,3 мг-экв/г. Образцы слабоокисленных углей (СОЕ 0,2 и 0,6 мг-экв/г) окисляли кислородом воздуха при температуре 100–110 °С в течение 1 и 2 ч соответственно. Сильноокисленные угли (СОЕ 1,6 и 2,3 мг-экв/г) получали кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 4 и 6 ч.

На указанных образцах окисленных углей проводили сорбцию серебра именно в форме ионов  $\text{Ag}^+$  из 0,0001 М раствора  $\text{AgNO}_3$  в течение 24 ч при температуре 20–25 °С. Количество адсорбированных ионов серебра составляло от 0,01 до 0,1 % от массы образцов. Поскольку для сравнения исследовали также бактерицидную активность адсорбированных на окисленных углях ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , были получены такие образцы с использованием 0,01 М растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{ZnSO}_4$ . Образцы отфильтровывали и сушили при температуре 100–110 °С.

Поскольку даже на сильноокисленных углях некоторые незначительные количества адсорбированных на неокисленных участках поверхности ионов  $\text{Ag}^+$  восстанавливается до металла, для исследования морфологии образующихся частиц был применен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Морфологию поверхности носителей и образующихся фаз серебра исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6700F (микроскоп высокой разрешающей способности фирмы JEOL) в режиме отраженных от поверхности образцов вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15–25 кВ. Объекты для съемки готовили закреплением частиц материала на алюминиевых подложках при помощи проводящего полимера с последующим нанесением проводящего слоя нанодисперсного углерода толщиной 100–150 Å. Размеры частиц серебра по микрофотографиям определяли с вычитанием толщины слоя напыленного углерода.

Бактерицидную активность полученных нами материалов испытывали на примере синегнойных патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*-9024 и кишечных палочек *E. Coli*. Эксперимент выполняли в модельных условиях. Посев и выращивание бактерий исходных штаммов проводили в термостате при температуре 29 °С. Полученные суспензии разбавляли до концентрации  $10^4$  бактерий в 1 мл. Питательную среду и пробы суспензий бактерий (по 0,2 мл) вносили в чашки Петри. Поверх бактериального слоя высыпали навески бактерицидного материала (по 0,5 г) и выдерживали в термостате на протяжении 3 сут при температуре 29 °С. Бактерицидную активность оценивали по отсутствию роста количества бактерий и их уничтожению вокруг образца. Определяли также остаточную концентрацию бактерий в пространстве, окружающем образец.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Как показали эксперименты, десорбция бактерицидных ионов с поверхности окисленных углей обеспечивает достаточно эффективное уничтожение болезнетворных бактерий в пространстве суспензии вокруг образцов (99,7–99,8 % от исходного их количества). При этом происходит обесцвечивание суспензии, окружающей образцы, благодаря присутствию в ней индикатора, указывающего на наличие или отсутствие бактерий. Чем выше концентрация бактерицидных ионов, тем эффективнее протекает процесс бактерицидной очистки, больше площадь обесцвеченного участка вокруг образца. По истечении 3 сут делали фотографии поверхности образцов для фиксации процесса и получения сопоставимых данных.

Установлено, что бактерицидная активность материалов на основе окисленных углей с массовым количеством адсорбированных ионов  $\text{Ag}^+$  0,01–0,1 % не уступает, а, как правило, и превышает активность крупнодисперсных и нанодисперсных фаз металла, иммобилизованных на активированном угле в количествах 1–3 % мас. При этом показательным является сравнение данных по активности и сканирующей электронной микроскопии окисленных и активированных углеродных носителей, которые демонстрируют раз-

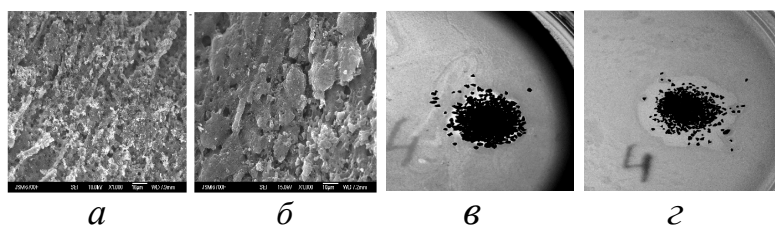


Рис. 2. Микрофотографии поверхности активированного (а) и окисленного (б) углей Chemviron Carbon (СЭМ) с иммобилизованным серебром, а также их бактерицидная активность относительно бактерий *Pseudomonas aeruginosa* (в, г).

ные количества восстановленного на их поверхности до металла серебра. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности серебрясодержащих углеродных материалов на основе активного угля Chemviron Carbon, полученные методом СЭМ и фотографии, которые демонстрируют бактерицидную активность этих образцов. При этом рис. 2, а, в относится к бактерицидному материалу на основе активированного угля, в котором адсорбированное серебро находится преимущественно в форме восстановленного металла, а рис. 2, б, г — к материалу на основе окисленного угля с адсорбированными ионами  $Ag^+$ . На фотографиях видно, что ма-

териал на основе активированного угля, содержащий 1.0 % мас. нанесенного серебра в форме металла, имеет значительно меньшую бактерицидную активность, чем материал на основе окисленного угля, содержащий серебро преимущественно в форме адсорбированных ионов  $Ag^+$  в количестве 0.05 % от общей массы образца. Приведенные данные относятся к синегнойным бактериям *Pseudomonas aeruginosa*-9024.

Рис. 3, а, б демонстрирует рост бактерицидной активности серебрясодержащих образцов на основе окисленных углей Chemviron Carbon при увеличении количества адсорбированного серебра преимущественно в форме ионов  $Ag^+$  от 0.01 до 0.1 % мас. (СОЕ углей составляло 1.6 мг-экв/г). Полученные данные показывают, что такие материалы могут найти применение в качестве активных компонентов бактерицидных повязок для лечения инфицированных ран, трофических поражений кожи, язв, ожогов и т.п. [13]. С другой стороны, микрофотографии СЭМ указывают лишь на незначительное увеличение металлических фаз серебра на поверхности образцов при росте общего количества адсорбированных углем его ионов (рис. 3, в–д).

В результате исследования бактерицидной активности установлен также ее закономерный рост в зависимости от степени окисленности поверхности углеродных носителей (количество карбоксильных и фенольных поверхностных групп) при одинаковом количестве адсорбированных ионов  $Ag^+$ . Это обусловлено тем, что при увеличении количества катионо-обменных групп возрастает и количество адсорбированных ионов серебра, а также уменьшается та незначительная доля серебра в форме металла, которая образуется на неокисленных участ-

тках поверхности окисленных углей. На рис. 4 приведены фотографии, которые отражают бактерицидную активность серебрясодержащих окисленных углей с различным СОЕ с адсорбированным серебром.

Известно [14, 15], что бактерицид-

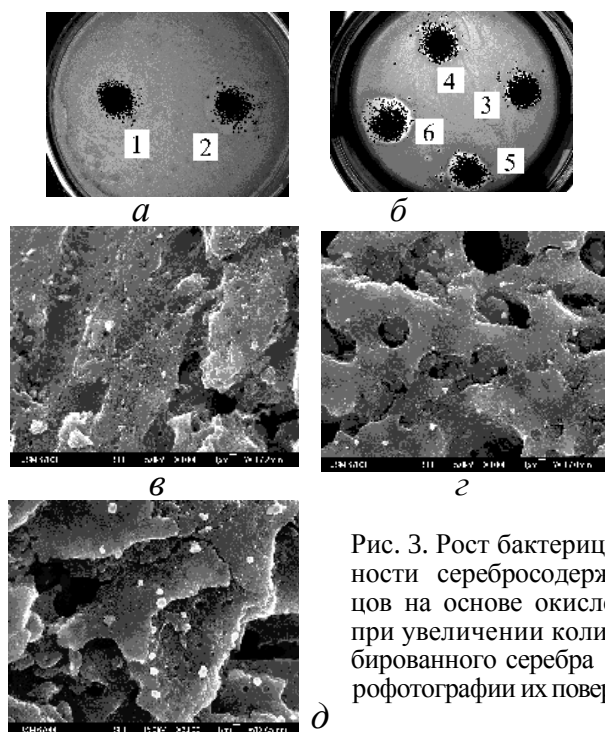


Рис. 3. Рост бактерицидной активности серебрясодержащих образцов на основе окисленных углей при увеличении количества адсорбированного серебра (а, б) и микрофотографии их поверхности (в–д).



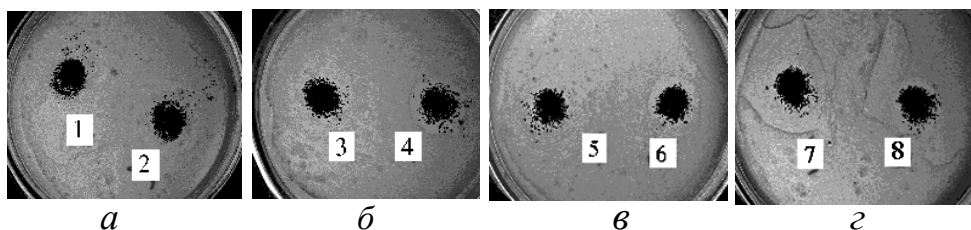


Рис. 4. Рост бактерицидной активности серебросодержащих окисленных углей при увеличении степени окисленности их поверхности (COE): 0.2 (а), 0.6 (б), 1.6 (в), 2.3 мг-экв/г (г) с адсорбированным серебром в количестве 0.01 (1, 3, 5, 7) и 0.1 % мас. (2, 4, 6, 8).

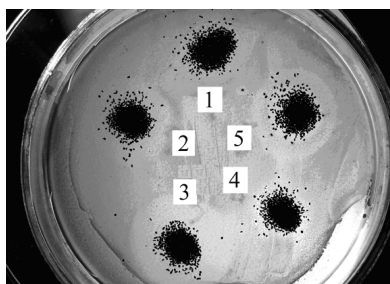


Рис. 5. Бактерицидная активность адсорбированных ионов разных металлов относительно бактерий *Pseudomonas aeruginosa*: 1 —  $\text{Ag}^+$  (0.7 мг/г); 2 —  $\text{Cu}^{2+}$  (14 мг/г); 3 —  $\text{Cu}^{2+}$  (32.5 мг/г); 4 —  $\text{Zn}^{2+}$  (17 мг/г); 5 —  $\text{Zn}^{2+}$  (44 мг/г).

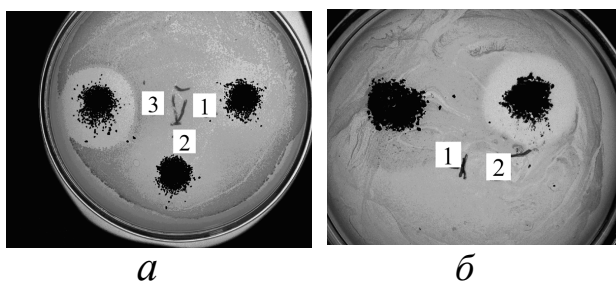


Рис. 6. Бактерицидная активность окисленных углей относительно бактерий *E. Coli*: а — без адсорбированных ионов (1, 2), с ионами  $\text{Ag}^+$  0.01 % мас. (3); б — без адсорбированных ионов (1), с ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  по 0.05 % мас. (2).

ными свойствами обладают не только ионы серебра, но и многих других металлов: Au, Pd, Pt, Cu, Zn, Ni, Co. Нами проведено сопоставительное исследование бактерицидной активности ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ , адсорбированных на окисленном угле (COE угля 1.6 мг-экв/г) относительно бактерий *Pseudomonas aeruginosa-9024*. Данные исследования приведены на рис. 5 и показывают, что бактерицидная активность ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$

существенно меньше, чем ионов  $\text{Ag}^+$  (для  $\text{Cu}^{2+}$  в 20–30, для  $\text{Zn}^{2+}$  — в 50–60 раз). Так, примерно одинаковую активность имеют образцы, которые содержат всего лишь 0.07 % мас. (0.7 мг/г) адсорбированных ионов  $\text{Ag}^+$  и ио-

нов  $\text{Ag}^+$  и 14 мг/г ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а также 40–44 мг/г ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

Показательными являются исследования бактерицидной активности материалов на основе окисленных углей Chemviron Carbon (COE углей 1.6 мг-экв/г) с адсорбированными ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  относительно бактерий кишечных палочек *E. Coli*. Такие исследования проведены для образцов, содержащих минимальное количество адсорбированных ионов  $\text{Ag}^+$  (0.01 %) и смесь ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (по 0.05 % мас.) в статическом режиме. Результаты экспериментов приведены на рис. 6 и демонстрируют высокую бактерицидную активность синтезированных материалов относительно указанных бактерий. Аналитические определения остаточной концентрации бактерий *E. Coli* после эксперимента в "осветленном" участке суспензий вокруг образцов указывают на полное отсутствие вредных микроорганизмов (исходная концентрация составляла  $10^4$  бактерий в 1 мл суспензии). Таким образом, окисленные угли Chemviron Carbon с адсорбированными ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  являются перспективными материалами для очистки и обеззараживания воды.

**ВЫВОДЫ.** Окисленные активные угли с адсорбированным серебром в форме ионов  $\text{Ag}^+$  в количестве 0.01–0.1 % мас. проявляют большую бактерицидную активность относительно бактерий *Pseudomonas aeruginosa-9024*, чем активированные угли с иммобилизованным металлическим серебром или его нанокластерами при их содержании 1–3 % мас. Это позволяет использовать такие материалы в качестве активных компонентов бактерицидных повязок для лечения инфицированных ран, трофических поражений кожи, язв, ожогов и т.п. Рост бактерицидной активности наблюдается также при увели-

чений степені окисленості поверхності углей, що обумовлено зростанням доли адсорбованого срібра саме в формі іонів  $\text{Ag}^+$ .

Достатньо високу бактерицидну активність відносно бактерій *Pseudomonas aeruginosa*-9024 проявляють і адсорбовані на окислених вуглях іони  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ . Однак їх активність менше, ніж іонів  $\text{Ag}^+$ : для  $\text{Cu}^{2+}$  в 20–30, для  $\text{Zn}^{2+}$  — в 50–60 раз. Покращена активність адсорбованих на окислених вуглях іонів  $\text{Ag}^+$  (0.01 % мас.) і суміші  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  (загальне вміст 0.1 % мас.) відносно бактерій *E. Coli*, призводить до повного знищення шкідливих мікроорганізмів в „освітлених” ділянках суспензій навколо зразків дає можливість використовувати такі матеріали для обеззараження питної води.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І БАКТЕРИЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ З АДОРБОВАНИМИ ІОНАМИ СРІБЛА, МІДІ ТА ЦИНКУ

В.В.Стрелко, В.Ф.Лапко\*, Е.В.Исаева, М.Ф.Ковтун

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03680, Україна

\* e-mail: [lapko.volodimir@gmail.com](mailto:lapko.volodimir@gmail.com)

Методом іонообмінної сорбції іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  на окисненому вугіллі Chemviron Carbon синтезовані зразки бактерицидно-активних матеріалів. Досліджено їх фізико-хімічні і бактерицидні властивості відносно хвороботворних мікроорганізмів *Pseudomonas aeruginosa* та *E. Coli*. Встановлено, що висока бактерицидна активність синтезованих матеріалів щодо бактерій *Pseudomonas aeruginosa* досягається вже при вмісті іонів  $\text{Ag}^+$  в кількості 0.01–0.1 % мас. і зростає при збільшенні ступеня окисненості поверхні вуглецевих носіїв. Ефективну бактерицидну дію проявляють синтезовані матеріали з адсорбованими іонами  $\text{Ag}^+$  (0.01 % мас.) і сумішшю іонів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  (по 0.05 % мас.) відносно мікроорганізмів *E. Coli*. Це дозволяє використовувати одержані матеріали як активні компоненти бактерицидних пов'язок, а також для очистки і знезараження питної води.

К л ю ч о в і с л о в а: окиснене активне вугілля, іонообмінна сорбція, ступінь окисненості поверхні активного вугілля, бактерицидна активність іонів, бактерицидні матеріали.

PHYSICOCHEMICAL AND BACTERICIDAL PROPERTIES OF OXIDIZED CARBONS WITH ADSORBED IONS OF SILVER, COPPER AND ZINC

V.V.Strelko, V.F.Lapko\*, E.V.Isaieva, M.F.Kovtun

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine

\* e-mail: [lapko.volodimir@gmail.com](mailto:lapko.volodimir@gmail.com)

Samples of materials with bactericidal activity were synthesized by ion-exchange sorption of silver, copper and zinc ions on oxidized carbons Chemviron Carbon. In the experiments we used carbon samples with the following characteristics: bulk density of 0.34 g/cm<sup>3</sup>, specific surface area of 1740 m<sup>2</sup>/g, pore volume of 0.814 cm<sup>3</sup>/g and static exchange capacity of 0.2, 0.6, 1.6 and 2.3 mg-eq/g. Sorption of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions was conducted at room temperature for 24 hours. Bactericidal properties of obtained materials were investigated in a static mode. It was established that high bactericidal activity of synthesized materials against *Pseudomonas aeruginosa* was already achieved with  $\text{Ag}^+$  ions content of 0.01–0.1 % by weight and was increased with a raise of oxidation degree of carbon carrier surface. Oxidized carbon with a small amount of adsorbed silver ions showed higher bactericidal activity in comparison to activated carbon with metal nanoclusters or its coarse phases in amounts of 1–3 % by weight. These results were confirmed by the SEM data which demonstrated that oxidized carbon samples had significantly smaller amount of silver metallic phase on its surface compared to activated carbon. The synthesized materials with adsorbed  $\text{Ag}^+$  ions (0.01 % by weight) and mixture of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions (by 0.05 % by weight) showed an effective antibacterial action against *E. Coli*. We also conducted comparative study of bactericidal activity of silver, copper and zinc ions. It was found out that activity of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbed on carbon yielded to  $\text{Ag}^+$  in 20–30 and 50–60 times, respectively. This result makes it possible to use the obtained materials as active components of bactericidal dressings for treatment of infected wounds, trophic skin lesions, ulcers, burns, etc., as well as for treatment and disinfection of drinking water.

K e y w o r d s: oxidized active carbons, ion-exchange sorption, oxidation degree of active carbons surface, bactericidal activity of ions, bactericidal materials.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. -Київ: Вища шк., 2005.

2. Пат. RU 2172720. Способ обеззараживания питьевой воды (Варианты) / Пименов А.В., Митилеос А.Г., Шмидт Д.Л. -Опубл. 2001.
3. Пат. RU 2213705. Способ обеззараживания питьевой воды / Азгиревич А.И., Гутенев В.В., Серпокрялова Н.С., Кирьянова Л.Ф. -Опубл. 2003.
4. Пат. RU 2202400. Способ получения модифицированного наночастицами серебра углеродного материала с биоцидными свойствами / Егорова Е.М., Ревинанцев А.А., Румянцев Б.В., Захаров А.Е., Шишков Д.И., Смирнов О.К., Тондзе З.Г. -Опубл. 2003.
5. Pat. EP 0979212 B1. Produkt zur bakteriziden behandlung von fluiden / Gallion H., Boufendi L., Laure C.C.A. -Publ. 2006.
6. Xiu Z., Zhang Q., Puppala H.L. et al. Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles // Nano Letters. -2012. -12, № 8. -P. 4271-4275.
7. Liu J., Wang Z., Liu F.D. et al. Chemical Transformations of Nanosilver in Biological Environments // ACS Nano. -2012. -6, № 11. -P. 9887-9899.
8. Wirth S.M., Lowry G.V., Tilton R.D. Natural Organic Matter Alters Biofilm Tolerance to Silver Nanoparticles and Dissolved Silver // Environmental Science and Technology. -2012. -46, № 22. -P. 12687-12696.
9. Pat. USA 6514413 B2. Method of drinking water disinfection / Pimenov A.V., Mitilineos A.G., Shmidt J.L. -Publ. 2003.
10. Пат. RU 2381182 C2. Способ обеззараживания питьевой воды / Золотухина Е.В., Кравченко Т.А., Ферапонтов Н.Б., Гриднева Е.В., Грабович М.Ю. -Опубл. 2010.
11. Pat. USA 7462753 B2. Nano-silver wound dressing / Rin-Hsiung Ma, Yi-Hsiuan Yu. -Publ. 2008.
12. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
13. Пат. UA 102138 U. Спосіб одержання адсорбційно-бактерицидного матеріалу на основі окиснених вуглецевих сорбентів / Стрелко В.В., Лапко В.Ф., Бережна В.В. та ін. -Опубл. 2015.
14. Pat. US 20130237933 A1. Tampon structure / Ko Tse-Hao. -Publ. 2013.
15. Pat. GB 2500305 A. Tampon impregnated with nanoparticles of two metals / Ko Tse-Hao. -Publ. 2012.

## REFERENCES

1. Zapol's'kyi A.K. *Water supply, water drainage and water quality*. (Kiev: Vyshcha shkola, 2005). [in Ukrainian].
2. Patent RU 2172720. Pimenov A.V., Mitilineos A.G., Shmidt J.L. Method of drinking water disinfection (Options). 2001.
3. Patent RU 2213705. Azhgirevich A.I., Gutenev V.V., Serpokrylova N.S., Kir'yanova L.F. Method of drinking water disinfection. 2003.
4. Patent RU 2202400. Egorova E.M., Revinancev A.A., Rumyanecv B.V., Zaharov A.E., Shishkov D.I., Smirnov O.K., Toidze Z.G. Method of production of carbon material modified by silver nanoparticles with biocidal properties. 2003.
5. Patent EP 0979212 B1. Gallion H., Boufendi L., Laure C.C.A. Produkt zur bakteriziden behandlung von fluiden. 2006.
6. Xiu Z., Zhang Q., Puppala H.L., Colvin V.L., Alvarez P.J.J. Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles. *Nano Letters*. 2012. 12 (8): 4271.
7. Liu J., Wang Z., Liu F.D., Kane A.B., Hurt R.H. Chemical Transformations of Nanosilver in Biological Environments. *ACS Nano*. 2012. 6 (11): 9887.
8. Wirth S.M., Lowry G.V., Tilton R.D. Natural Organic Matter Alters Biofilm Tolerance to Silver Nanoparticles and Dissolved Silver. *Environmental Science and Technology*. 2012. 46 (22): 12687.
9. Patent USA 6514413 B2. Pimenov A.V., Mitilineos A.G., Shmidt J.L. Method of drinking water disinfection. 2003.
10. Patent RU 2381182 C2. Zolotuhina E.V., Kravchenko T.A., Ferapontov N.B., Gridneva E.V., Grabovich M.Yu. Method of drinking water disinfection. 2010.
11. Patent USA 7462753 B2. Ma Rin-Hsiung, Yu Yi-Hsiuan. Nano-silver wound dressing. 2008.
12. Tarkovskaya I.A. *Oxidized carbon*. (Kiev: Naukova dumka, 1981). [in Russian].
13. Patent UA 102138 U. Strelko V.V., Lapko V.F., Berezhna V.V. Method of obtaining an adsorption-bactericidal material based on oxidized carbon sorbents. 2015.
14. Patent US 20130237933 A1. Ko Tse-Hao. Tampon structure. 2013.
15. Pat. GB 2500305 A. Ko Tse-Hao. Tampon impregnated with nano-particles of two metals. Publ. 2012.

Поступила 19.03.2018

УДК 541.64

В.О.Смокал\*, О.Г.Харченко, О.М.Крупка, О.Ю.Колендо

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

\* e-mail: [vitaliismokal@gmail.com](mailto:vitaliismokal@gmail.com)

Синтезовано нові метакрилові стирилхінолінвісні мономери та полімери на їх основі. Будову мономерів і полімерів доведено методом ПМР-спектроскопії. Досліджено фотохімічні властивості отриманих полімерів за допомогою УФ-спектроскопії. Показано, що нові полімери з стирилхіноліновим фрагментом здатні до фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації. Встановлено, що збільшення електроноакцепторності замісника прискорює процес транс-цис-ізомеризації. Константи швидкості транс-цис-фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу залежності  $(D_{\text{фсс}} - D_0)/D_{\text{фсс}} - D_t$  від часу опромінення на лінійних ділянках. Розраховано значення часу напівперетворення транс-ізомерів стирилхінолінвісних полімерів.

**К л ю ч о в і с л о в а:** метакрилові мономери, стирилхінолінвісні мономери та полімери, фотохімічні властивості.

**ВСТУП.** В останні десятиліття значну увагу дослідники приділяють вивченню фотохромних сполук, що пов'язано з інтенсивним розвитком високотехнологічних галузей промисловості (мікроелектроніка, фармація, біотехнологія та ін.). Особливий інтерес викликають хімічні сполуки, які можуть бути використані для створення поліфункціональних матеріалів. Фотоактивними фрагментами таких матеріалів часто виступають похідні диарилетиленив [1–4]. Сполуки з арилетиленовою групою можна використовувати як елементи молекулярної електроніки [5–8]. Стирилхіноліни — це аза-заміщені диарилетилени, в яких присутні центральний подвійний зв'язок та ендочіклический (хіноліновий) атом азоту, здатні до зворотних перетворень — фотоізомеризації та протонування відповідно [9–12]. Стирилхіноліни є молекулярними фотоперемикачами, оскільки мають два термічно стабільних ізомера з різними оптичними густинами, люмінесценцією, поляризацією і здатні під дією світла зворотно переходити один в одного. Вони є зручними об'єктами для вивчення моделювання та принципів роботи молекулярних пристроїв [13]. Отже, син-

тез та дослідження нових метакрилових мономерів з стирилхіноліновим фрагментом та їх полімерів є актуальним та перспективним прикладним завданням у розробці матеріалів для фотоніки.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Вихідні стирилхінолінвісні гідроксипохідні з виходами 64–95 % одержано конденсацією відповідних бензальдегідів з 2-метилхінолін-8-олом у пропіоновому (ПА) або оцтовому (ОА) ангідридах при нагріванні. Метакрильні похідні стирилхінолінвісних сполук отримані ацилюванням гідроксильної групи, що проводили хлористим ангідридом метакрилової кислоти (ХМАК). Розчинник — тетрагідрофуран або диметилформамід, акцептор хлороводню — триетиламін. Перекристалізацію здійснювали з бензолу, толуолу, гексану або їх суміші у присутності силікагелю. Будову усіх синтезованих мономерів доведено методом ПМР-спектроскопії.

**2-[2-(4-метоксибеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-жовті кристали,  $T_{\text{пл}} = 366$  К, вихід 55 %. У ПМР-спектрі 2-[2-(4-метоксибеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони  $\text{CH}_3$ -групи — 2.21 (с, 3H);

ОСН<sub>3</sub>-групи — 3.82 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.50 (с, 1H), 5.95 (с, 1H); фенільні — 6.91 (д, 2H), 7.54 (м, 2H); протони –СН= групи — 7.49 (м, 1H); 7.69 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7.15 (д, 1H, 5-H), 7.45 (м, 1H, 7-H), 7.66 (м, 1H, 6-H), 7.76 (д, 1H, 3-H), 8.25 (д, 1H, 4-H).

**2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-коричневі кристали,  $T_{пл} = 377$  К, вихід 40 %. У ПМР-спектрі 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>-групи (від ацилу) — 2.20 (с, 3H); СН<sub>3</sub>-групи (від бензальдегіду) — 2.38 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.48 (с, 1H), 5.94 (с, 1H); фенільні — 7.18 (д, 2H), 7.49 (м, 2H); протони –СН= групи — 7.23 (м, 1H); 7.66 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7.43 (д, 1H, 5-H), 7.45 (м, 1H, 7-H), 7.75 (м, 1H, 6-H), 7.78 (м, 1H, 3-H), 8.29 (д, 1H, 4-H).

**2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-коричневі кристали,  $T_{пл} = 363$  К. Вихід 47 %. У ПМР-спектрі 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.20 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.50 (с, 1H), 5.94 (с, 1H); фенільні — 7.52 (т, 1H), 7.59 (д, 2H), 7.75 (м, 2H); протони –СН= групи — 7.46 (д, 1H); 7.71 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7.30 (д, 1H, 5-H), 7.34 (д, 1H, 7-H), 7.39 (т, 1H, 6-H), 7.79 (м, 1H, 3-H), 8.30 (д, 1H, 4-H).

**2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-коричневі кристали,  $T_{пл} = 384$  К, вихід 49 %. У ПМР-спектрі сполуки 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.18 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.47 (с, 1H), 5.93 (с, 1H); фенільні — 7.61 (м, 2H), 7.77 (м, 2H); протони –СН= групи — 7.24 (д, 1H); 7.72 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7.12 (м, 1H, 5-H), 7.16 (м, 1H, 7-H), 7.51 (м, 1H, 6-H), 7.45 (д, 1H, 3-H), 8.30 (д, 1H, 4-H).

**2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-жовті кристали,  $T_{пл} = 373$  К, вихід 73 %. У ПМР-спектрі сполуки 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.20 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.49 (с, 1H), 5.95 (с, 1H); фенільні — 7.39 (м, 2H), 7.58 (м, 2H); про-

тони –СН= групи — 7.47 (д, 1H); 7.77 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7.31 (м, 1H, 5-H), 7.35 (м, 1H, 7-H), 7.52 (м, 1H, 6-H), 7.71 (м, 1H, 3-H), 8.30 (д, 1H, 4-H).

**2-[2-(4-Бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-жовті кристали,  $T_{пл} = 378$  К, вихід 74 %. У ПМР-спектрі сполуки 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.19 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.49 (с, 1H), 5.95 (с, 1H); фенільні — 7.51–7.53 (м, 4H); протони –СН= групи — 7.32 (д, 1H); 7.65 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7.44 (м, 1H, 5-H), 7.50 (м, 1H, 7-H), 7.77 (м, 1H, 6-H), 7.79 (м, 1H, 3-H), 8.30 (д, 1H, 4-H).

**2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-жовті кристали,  $T_{пл} = 423$  К, вихід 74 %. У ПМР-спектрі сполуки 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.18 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.47 (с, 1H), 5.94 (с, 1H); фенільні протони, –СН= групи та протони другої ароматичної системи — 7.44–7.82 (м, 10H); 8.35 (д, 1H, 4-H).

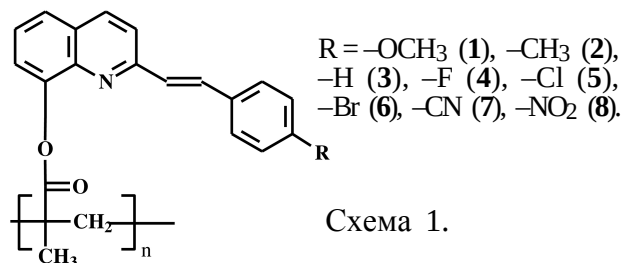
**2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат.** Світло-жовті кристали,  $T_{пл} = 373$  К, вихід 70 %. У ПМР-спектрі сполуки 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату протони СН<sub>3</sub>- групи — 2.18 (с, 3H); протони СН<sub>2</sub>= групи — 6.47 (с, 1H), 5.97 (с, 1H); фенільні — 7.80–7.84 (м, 4H); протони –СН= групи — 7.59 (м, 1H); 8.22 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7.48 (д, 1H, 5-H), 7.55 (м, 2H, 7-H, 6-H), 7.88 (м, 1H, 3-H), 8.39 (д, 1H, 4-H).

Методики синтезу вихідних сполук, нових метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів та полімерів на їх основі детально розглянуті раніше в роботах [14–16].

Досліджено фотоізомеризацію для похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну, загальна формула сполук наведена на схемі 1.

Фотоізомеризацію стирилхінолінвмісних полімерів вивчали методом УФ-спектроскопії. Розчини речовин опромінювали в стандартних паронепроникних кюветах товщиною 1 см за допомогою лампи DESAGA UV-20W 254/366 нм.

Спектри поглинання для полімерів 1–8



знято на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 при 293 К у діапазоні довжин хвиль 200–500 нм.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Незаміщений полімер **3** та метакрилати з замісниками F, Cl, Br і CH<sub>3</sub> мають довгохвильову смугу поглинання (ДХСП) близько 340 нм з чітко вираженою коливальною структурою та інтенсивну безструктурну смугу біля 285 нм. Спектри останніх візуально мало відрізняються від спектру полімеру **1**, наведеного на рис. 1. Введення в молекулу стирилхіноліну метокси- і нітрогрупи приводить до батохромного зсуву ДХСП на 23 і 30 нм відповідно, і, у випадку нітрогрупи, до зникнення коливальної структури ДХСП (рис. 1, спектри **1** і **2**).

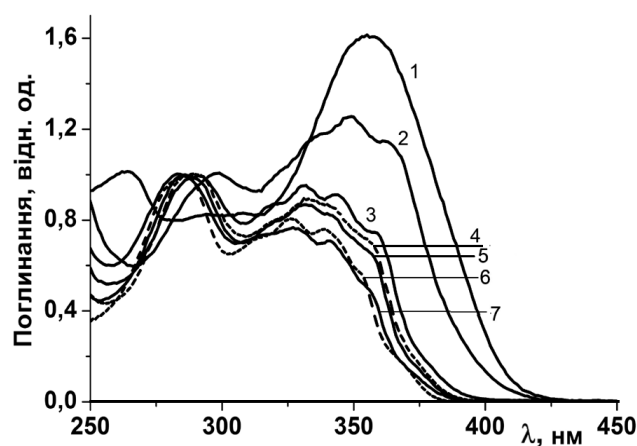


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання в ТГФ транс-ізомерів гомополімеру метакрилату 2-стирил-8-гідроксихіноліну (**7**) і його заміщених похідних з NO<sub>2</sub> (**1**), OCH<sub>3</sub> (**2**), CH<sub>3</sub> (**3**), Br (**4**), Cl (**5**), F (**6**).

При опроміненні розчинів 2-стирил-8-гідроксихіноліну і його похідних світлом з довжиною хвилі 366 нм спостерігалася реакція фотоізомеризації, яка проявлялася в характерних спектральних змінах, показаних на рис. 2 на при-

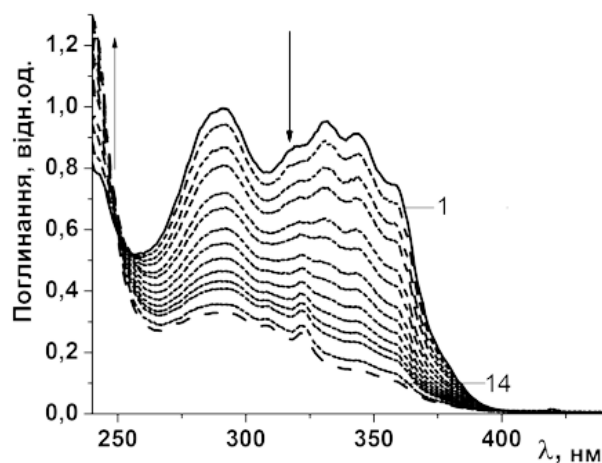
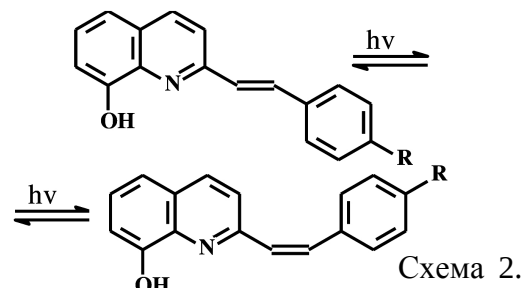


Рис. 2. Спектри поглинання розчину **2** в ТГФ при різному часі опромінення — від 0 (**1**) до 1153 с (**14**) — світлом на довжині хвилі 366 нм.

кладі розчину гомополімеру **2**, в ТГФ (схема 2).

Вихідний спектр на рис. 2 відноситься до термодинамічно стійкого транс-ізомеру. По мірі проходження фотолізу відбувалося зменшення інтенсивності смуги поглинання ДХСП транс-ізомеру і симбатне зростання смуги поглинання цис-ізомеру в області 240 нм, до досягнення фотостационарного стану (ФСС), який характеризується рівністю швидкостей транс-цис- і цис-транс-фотоізомеризації. Цей процес супроводжується появою ізобестичної точки при довжині хвилі 252 нм.

Для визначення швидкості процесів транс-цис-ізомеризації досліджуваних полімерів були приготовлені їх розчини в ТГФ, які опромінювали світлом 366 нм і реєстрували залежність зміни оптичної густини від часу опромінення. Будували спектри поглинання в часі. Спектральні зміни в усіх випадках однакові та типові для проходження процесів транс-цис-ізомеризації.

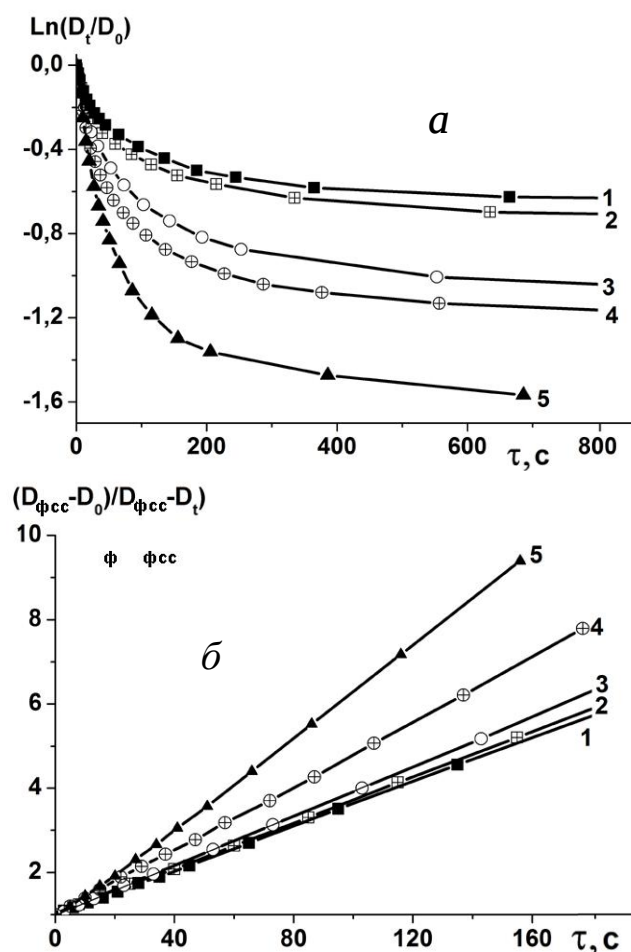


Рис. 3. Графічні залежності  $\ln(D_t/D_0)$  (а) та  $\ln(D_{\phi_{cc}} - D_0)/(D_{\phi_{cc}} - D_t)$  (б) на довжині хвилі 295 нм від часу ( $\tau$ , с) при опроміненні світлом ( $\lambda = 366$  нм) розчинів гомополімерів: 1 – 1; 2 – 4; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 6.

Далі будували напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини  $\ln(D_t/D_0)$  в часі на довжині хвилі 295 нм. На рис. 3 наведено одержані залежності для гомополімерів. Видно, що збільшення електроноакцепторності замісника прискорює процес транс-цис-ізомеризації (крім полімеру 2). Константи швидкості транс-цис-фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу залежності  $(D_{\phi_{cc}} - D_0)/(D_{\phi_{cc}} - D_t)$  (рис. 3) від часу опромінення на лінійних ділянках (до 200 с опромінення), час напівперетворення — за формулою:  $\tau_{0,5} = \ln 2 / K_{t-c}$  (таблиця).

Слід зазначити, що отримані таким чином константи швидкості (та час напівперетво-

Значення констант швидкостей транс-цис-фотоізомеризації ( $K_{t-c}$ ) та часу напівперетворення ( $\tau$ ) транс-ізомеру

| Гомополімери | $K_{t-c}, \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$ | $\tau_{0,5}, \text{с}$ |
|--------------|--------------------------------------|------------------------|
| 1            | 2.5                                  | 28                     |
| 2            | 2.7                                  | 26                     |
| 4            | 2.8                                  | 25                     |
| 5            | 4.0                                  | 17                     |
| 6            | 5.8                                  | 12                     |

рення) не є константами швидкості елементарного фотопроцесу, а є безпосередньо характеристиками швидкості зникнення транс-ізомеру за даних експериментальних умов опромінення (інтенсивності, температури та довжини хвилі опромінення). Як видно з отриманих значень констант швидкості та часу напівперетворення, фотоізомеризація прискорюється зі збільшенням електроноакцепторності замісника.

**ВИСНОВКИ.** Дослідження фотохімічних властивостей синтезованих полімерів показали, що вони здатні до фотоізомеризації під дією УФ-опромінення. Визначено, що швидкість реакції фотоізомеризації корелює з електронодонорністю замісника в бензольному ядрі.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВЫХ СТИРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В.О.Смокал\*, О.Г.Харченко, О.М.Крупка, А.Ю.Колендо

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

\* e-mail: [vitaliismokal@gmail.com](mailto:vitaliismokal@gmail.com)

Синтезированы новые метакриловые стирилсодержащие мономеры и полимеры на их основе. Исследованы фотохимические свойства полученных полимеров. Строение мономеров и полимеров доказано методами ЯМР-спектроскопии. Показано, что стирилсодержащие полимеры способны к фотоізомеризации. Установлено, что увеличение электроноакцепторности заместителя ускоряет процесс транс-цис изомеризации.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** метакриловые мономеры, стирилхинолинсодержащие мономеры и полимеры, фотохимические свойства.

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL INVESTIGATION OF NEW STYRYLQUINOLINE CONTAINING POLYMERS

V.O.Smokal\*, O.H.Kharchenko, O.M.Krupka, A.Yu.Kolendo

*Taras Shevchenko Kyiv National University,  
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine  
\* e-mail: [vitaliismokal@gmail.com](mailto:vitaliismokal@gmail.com),*

Over recent years the increasing demands of information technology for the modeling and the construction of molecular systems have attracted considerable attention. One of the promising approaches to study molecular systems is the investigation of their photophysical and photochemical properties. The results of this approach can be used in light harvesting and artificial photosynthesis, molecular devices, photoswitches and logic gates. The molecular device is a molecular system that can be transformed from one state to another by an external stimulus. For example, 2-styrylquinoline can transform reversible trans-cis photoisomerization under UV irradiation, which has been used for designing the molecular logic gates. Polymer materials based on organic non-linear optical dyes (such as styrylquinoline) can be used as fast optical switches, modulators, devices for mixing processes, sensors. They can also serve as integrated optical circuits for telecommunication and the medium for optical computing. Organic dyes such as styrylquinolines are new promising materials for photonic applications. The styrylquinolines are used as laser dyes, molecular logic devices, photoswitches and logic gates. Due to endocyclic nitrogen atom, these compounds can get into the reaction of photoisomerization, photocyclization and protonation. By combining photoisomerization reaction and protonation of styrylquinoline we can obtain the molecular logic gates. Novel monomers and polymers with styrylquinoline moiety and different substituents units are presented. The structure of new monomers and polymers were characterized by <sup>1</sup>HNMR. The photochemical properties of styrylquinoline containing polymers were studied. It was found that all synthesized styrylquinoline containing compounds have trans isomerization form. The trans-cis photoinduced isomerization of new methacrylic polymers with styrylquinoline chromophore in side chain were investigated under UV irradiation with wavelength 366 nm. It was found that speed of trans-cis-photoisomerization reaction increases with increasing electron acceptor properties of substitutes in the aromatic ring.

**Keywords:** methacrylic monomers and polymers, styrylquinoline containing monomers, photophysical and photochemical properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Budyka M., Potashova N., Gavrishova T.* Solvent-driven adiabatic trans-to-cis photoisomerization of 4-styrylquinoline // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* -2009. -**203**. -P. 100–104.
2. *Smokal V., Derkowska B., Czaplicki R. et al.* Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives // *Optical Materials.* -2009. -**31**. -P. 554–557.
3. *Nikonorova N., Yakimansky A., Smirnov N. et al.* Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores // *Polymer.* -2007. -**48**. -P. 556–563.
4. *Hong P., Lim T., Song S. et al.* Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores: IV. Synthesis of maleimide–styrene and maleimide–methacrylate copolymers // *Reactive & Functional Polymers.* -1999. -**40**. -P. 169–175.
5. *Budyka M., Potashova N., Gavrishova T. et al.* Reconfigurable molecular logic gate operating in polymer film // *J. Materials Chem.* -2009. -**19**. -P. 7721–7724.
6. *Balzani V., Credi A., Venturi M.* Molecular Logic Circuits // *Chem. Phys. Chem.* -2003. -**4**. -P. 49–59.
7. *De Silva A., McClenaghan N.* Molecular-Scale Logic Gates // *Chemistry: A European Journal.* -2004. -**10**. -P. 574–586.
8. *Gust D., Moore T., Moore A.* Molecular switches controlled by light // *Chem. Commun.* -2006. -**11**. -P. 1169–1178.
9. *Lipunova G., Nosova E., Trashakhova T.* Azinyl-arylethenes: synthesis and photophysical and photochemical properties // *Russian Chem. Rev.* -2011. -**80**. -P. 1115–1133.
10. *Budyka M., Potashova N., Gavrishova T.* Photoisomerization of 2–Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms // *High Energy Chemistry.* -2008. -**42**. -P. 446–453.
11. *Lewis J., Perutz R., Moore J.* Proton-controlled photoisomerization: rhenium (I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand // *Chem. Commun.* -2000. -**19**. -P. 1865–1866.
12. *Sugimoto H., Kimura T., Inoue S.* An alternative supramolecular approach based on E-Z-photoisomerization of a stilbene-type pyridine ligand leads to photomodulation of axial ligation in aluminum porphyrins and hence catalytic activity in the copolymerization of carbon dioxide and ethylene oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* -1999. -**121**. -P. 2325–2326.
13. *Gavrishova T.N., Li V.M., Sadykova K.F., Budyka M.F.* Synthesis of photoactive bichromophoric dyads containing 2-styrylquinoline and 2-naphthol moieties // *Russian Chem. Bull., Int. Ed.* -2011. -**60**, № 7. -P. 1495–1499.



14. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo O. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline-containing polymers // *Molecular crystals and liquid crystals*. -2016. -**640**. -P. 71–77.
15. Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо А.Ю. Синтез и полимеризация новых стирилхинолинсодержащих метакриловых мономеров // *Полимер. материалы и технологии*. -2016. -**2**, № 4. -С. 46–50.
16. Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо А.Ю. Полімеризаційна активність нових стирилхінолінвмісних мономерів // *Укр. хим. журн.* -2017. -**83**, № 3. -С. 18–22.
9. Lipunova G., Nosova E., Trashakhova T. Azinyl-arylethenes: synthesis and photophysical and photo-chemical properties. *Russian Chemical Reviews*. 2011. **80**: 1115.
10. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T. Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms. *High Energy Chemistry*. 2008. **42**: 446.
11. Lewis J. Perutz R., Moore J. Proton-controlled photoisomerization: rhenium (I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand. *Chemical Communications*. 2000. **19**: 1865.
12. Sugimoto H., Kimura T., Inoue S. An alternative supramolecular approach based on E-Z-photoisomerization of a stilbene-type pyridine ligand leads to photomodulation of axial ligation in aluminum porphyrins and hence catalytic activity in the copolymerization of carbon dioxide and ethylene oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1999. **121**: 2325.
13. Gavrishova T.N., Li V.M., Sadykova K.F., Budyka M.F. Synthesis of photoactive bichromophoric dyads containing 2-styrylquinoline and 2-naphthol moieties. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2011. **60** (7): 1495.
14. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo O. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline-containing polymers. *Molecular crystals and liquid crystals*. 2016. **640**: 71.
15. Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo O. Synthesis and polymerization of new styrylquinoline containing methacrylic monomers. *Polym. Mat. and Tech*. 2016. **2** (4): 46. [in Ukrainian].
16. Kharchenko O.G., Smokal V.O., Krupka O.M., Kolendo A.Yu. Monomer reactivity ratio of styrylquinoline containing monomers. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83** (3): 18. [in Ukrainian].
1. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T. Solvent-driven adiabatic trans-to-cis photoisomerization of 4-styrylquinoline. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. **203**: 100.
2. Smokal V., Derkowska B., Czaplicki R. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives. *Optical Materials*. 2009. **31**: 554.
3. Nikonorova N., Yakimansky A., Smirnov N., Kudryavtsev V., Diaz-Calleja R., Pissis P. Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores. *Polymer*. 2007. **48**: 556.
4. Hong P., Lim T., Song S., Kwak M., Lee Ch. Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores: IV. Synthesis of maleimide–styrene and maleimide–methacrylate copolymers. *Reactive & Functional Polymers*. 1999. **40**: 169.
5. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T. Reconfigurable molecular logic gate operating in polymer film. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. **19**: 7721.
6. Balzani V., Credi A., Venturi M. Molecular Logic Circuits. *Chem. Phys.Chem*. 2003. **4**: 49.
7. De Silva A., McClenaghan N. Molecular-Scale Logic Gates. *Chemistry: A European Journal*. 2004. **10**: 574.
8. Gust D., Moore T., Moore A. Molecular switches controlled by light. *Chemical Communications*. 2006. **11**: 1169.

#### REFERENCES

Надійшла 15.12.2017

УДК 543.4:535.6

А.Н.Чеботарев\*, В.П.Дубовый, А.В.Демчук, А.А.Клочкова, Д.В.Снигур

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИДА (ПЕРХЛОРАТА) 6,7-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ В РАСТВОРАХ

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

\* e-mail: [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

Изучено комплексообразование меди (II) с рядом алкил- и фенилпроизводных хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия (ДОХ). Состав комплексов  $\text{Cu(II)} : \text{ДОХ} = 1:2$  установлен спектрофотометрическими методами. На основании совокупности спектрофотометрических и масс-спектрометрических данных предложен химизм комплексообразования. Показано, что комплексообразователем выступает катион  $\text{Cu}^{2+}$ , а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Определены химико-аналитические характеристики образующихся комплексов и отмечено, что наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы  $\text{Cu(II)}$  с хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** хлориды (перхлораты) 6,7-дигидроксибензопирилия, медь (II), комплексообразование, спектрофотометрия.

**ВВЕДЕНИЕ.** Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т.д. [1]. В биологических системах так называемый медный счетчик действует на токсичность цинка, что свидетельствует об антагонизме пары  $\text{Cu-Zn}$  [2]. С другой стороны, избыточное количество меди вредно не только для человека, но и для других организмов, причем медь и ее соли более токсичны для некоторых низших организмов, чем для людей [3]. Увеличение содержания меди в окружающей среде происходит за счет промышленных и бытовых отходов, дампинга шахтных вод и производственных стоков. Таким образом, необходимость разработки новых спектрофотометрических методик с улучшенными характеристиками является востребованным направлением современной аналитической химии.

Общеизвестно, что и на сегодняшний день важная роль в химическом анализе принадлежит органическим реагентам, поскольку они обладают широким спектром возможностей благодаря применению как для определения ио-

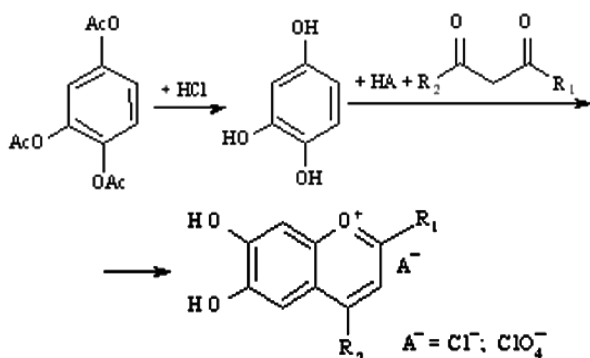
нов металлов, так и для их концентрирования или разделения, а также в качестве модификаторов различных твердых носителей. Поиск новых реагентов, моделирование их свойств и целенаправленный синтез с возможной последующей модификацией структуры остается перспективной задачей [4]. По нашему мнению, заслуживают внимания 2,4-замещенные производные хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия (*o*-диоксихроменолы — ДОХ), которые являются весьма реакционноспособными соединениями и могут вступать в окислительно-восстановительные реакции, образовывать комплексы с поливалентными и легкогидролизующими ионами металлов. Некоторые ДОХ применяются для спектрофотометрического, экстракционно- и сорбционно-спектрофотометрического определения ряда ионов металлов ( $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ) [5, 6]. Немаловажным является то, что препаративный синтез ДОХ относительно прост и заключается в конденсации трехатомных фенолов с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, например ацетилацетоном, безоилацетоном и дибензоилметаном.

Исходя из изложенного выше, цель дан-

© А.Н.Чеботарев, В.П.Дубовый, А.В.Демчук, А.А.Клочкова, Д.В.Снигур, 2018

ной работы состоит в исследовании и оптимизации условий комплексообразования меди (II) с рядом производных хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия, содержащих алкильные и фенильные заместители в положениях 2 и 4; установлении химизма реакций, стехиометрии продуктов взаимодействия, а также химико-аналитических характеристик новых аналитических форм для определения меди (II).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Производные 6,7-дигидроксибензопирилия (хлориды и перхлораты): 6,7-дигидрокси-2,4-диметилбензопирилия (ДМДОХ), 6,7-дигидрокси-2-метил-4-фенилбензопирилия (МФДОХ) и 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия (ДФДОХ) синтезировали конденсацией эквимольных количеств пирогаллола А и соответствующего β-дикарбонильного соединения (пентан-2,4-дион (ацетилацетон), 1-фенилбутан-1,3-дион (бензоилацетон), 1,3-дифенилпропан-1,3-дион (добензоилметан)) в уксуснокислой среде в присутствии хлороводорода (или хлорной кислоты), согласно схеме:



Чистоту синтезированных соединений устанавливали методом ВЭЖХ-МС на хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity с масс-детектором Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (температура колонки 40 °С; инъекционный объем 20 мкл; колонка — Zorbax 4.6×100 мм, 3.5 мкм; подвижная фаза — метанол : 0.05 %-й водный раствор трифторуксусной кислоты, 45:55). Структуру подтверждали масс-спектрометрическим методом. Масс-спектры регистрировали методом FAB

на масс-спектрометре VG 70-70EQ с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ и применением *m*-нитробензилового спирта в качестве матрицы.

Электронные спектры поглощения в области 380—780 нм регистрировали на спектрофотометрах Specord UV VIS и СФ-56 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1, 2 и 3 см. Кислотность среды контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1 МЗ на иономере И-160, отградуированном по стандартным рН-буферным растворам.

Рабочие растворы ДОХ с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили, растворяя точную навеску сухого реагента в этаноле (в случае ДМДОХ — в дистиллированной воде). Рабочий раствор Cu(II) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески кристаллогидрата CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и стандартизовали титриметрически. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а., необходимую кислотность создавали растворами серной, азотной кислот и гидроксида натрия, а также с помощью уксусно-ацетатного буферного раствора.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования растворы Cu(II) и ДОХ с концентрацией  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> смешивали в разных мольных соотношениях в интервале рН 1—8 (ΔрН 0.5), а для стабилизации комплекса в раствор вводили разные объемы 2 %-го раствора поливинилового спирта и/или этанола (ЭТ) и регистрировали интенсивность светопоглощения относительно раствора холостого опыта. Стехиометрию продуктов взаимодействия устанавливали методами изомольных серий и сдвига равновесия; молярные коэффициенты светопоглощения и константы устойчивости рассчитывали по методу Н.П.Комаря [7].

В оптимальных условиях, при взаимодействии 0.01 моль/дм<sup>3</sup> растворов ДОХ и меди (II) в стехиометрических отношениях выделены комплексы в твердом виде и изучены методом масс-спектрометрии.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Изменения в электронных спектрах поглощения при комплексообразовании меди с ДОХ в целом подобны. Для примера на рис. 1 приведены спектры поглощения в системе Cu(II)–ДФДОХ. Как видно из рисунка, реагент имеет одну широкую полосу светопоглощения с максимумом при 460 нм, а образование комплекса с Cu(II) приводит к появлению новой полосы поглощения с максимумом при 560 нм.

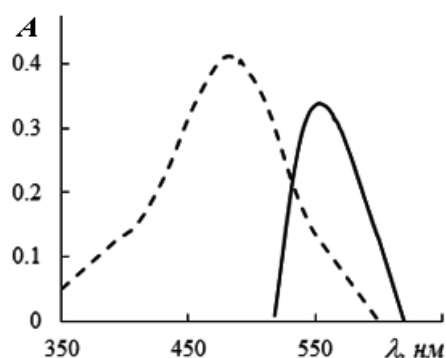


Рис. 1. Спектры светопоглощения реагента (пунктирная линия, раствор сравнения — вода) и комплекса (сплошная линия, дифференциальная запись). pH 5,  $l = 3$  см.

При оптимизации условий взаимодействия меди (II) с ДОХ исследовали влияние кислотности среды, содержания этанола и поливинилового спирта на комплексообразование в исследуемых системах. В качестве примера (рис. 2) представлены результаты, полученные при изучении системы Cu(II)–ДФДОХ.

Из рис. 2, а видно, что максимальный выход комплекса с ДФДОХ наблюдается при pH 5, а также при введении в систему 0.2 % об. поливинилового спирта (рис. 2, б) и 10 % об. этанола (рис. 2, в). В случае взаимодействия Cu(II) с ДМДОХ достаточно вводить в систему только 0.3 % об. поливиниловый спирт, что связано с хорошей растворимостью самого ДМДОХ в воде. При комплексообразовании Cu(II) с МФДОХ для стабилизации комплекса достаточно этанола, вводимого с реагентом (4 % об.) и 0.2 % об. поливинилового спирта.

Состав комплексов Cu(II) с ДОХ (на примере ДФДОХ) определяли классическими спектрофотометрическими методами: изомольных

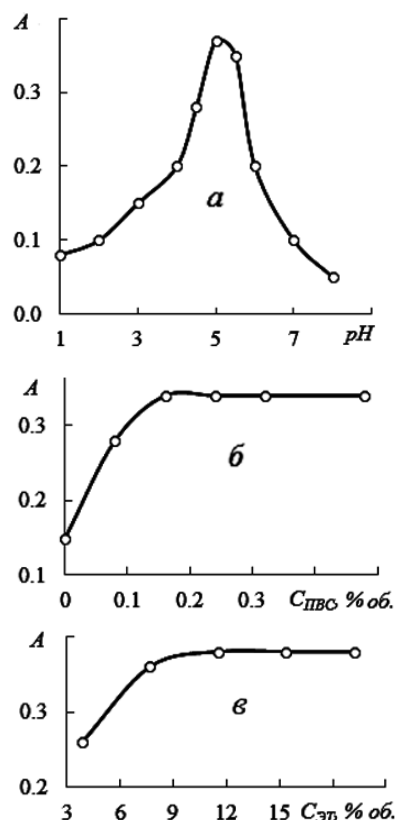


Рис. 2. Влияние кислотности среды (а), содержания поливинилового спирта (б) и этанола (в) на комплексообразование Cu(II) с ДФДОХ,  $\lambda = 560$  нм,  $l = 3$  см.

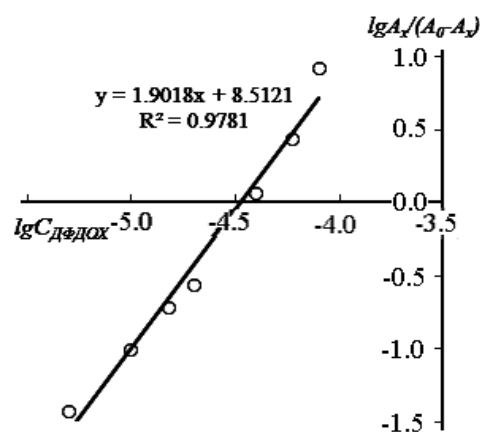


Рис. 3. Определение состава комплекса методом сдвига равновесия. pH 5,  $\lambda = 560$  нм,  $l = 3$  см.

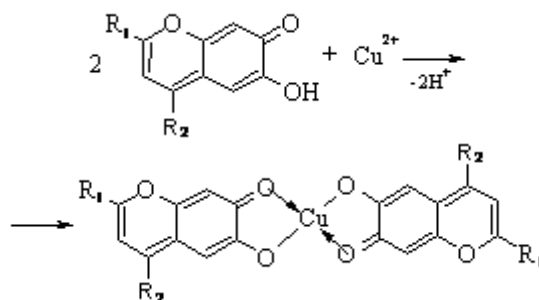
серий и сдвига равновесия (рис. 3) в оптимальных условиях их образования. Анализ данных, приведенных на рис. 3, а также получен-

ных перечисленными выше методами, подтверждает образование комплекса  $\text{Cu(II)} : \text{ДФДОХ}$  состава 1:2.

С двумя другими производными ДОХ — ДМДОХ и МФДОХ комплексообразование протекает аналогично. Продукты взаимодействия в системах  $\text{Cu(II)}-\text{ДОХ}$  выделены в твердом состоянии и исследованы методом масс-спектрометрии (рис. 4). В масс-спектре присутствует сигнал с  $m/z$  566, который соответствует комплексу состава 1:2, сигнал с  $m/z$  315, появляющийся в результате отщепления одной молекулы МФДОХ и соответствующий частице  $\text{CuL}^+$ , а также сигнал МФДОХ в форме ангидрооснования с  $m/z$  253 и набор сигналов, отвечающих его фрагментации. В случае двух других комплексов

в масс-спектрах наблюдается подобная картина.

Основываясь на полученных экспериментальных результатах и литературных данных о состоянии  $\text{Cu(II)}$  и ДОХ [8, 9] в растворах, можно предложить следующую схему комплексообразования в растворе:



Основные химико-аналитические характеристики комплексов рассчитаны и обобщены в таблице. Согласно приведенным в ней данным следует заключить, что введение фенильных заместителей в положения 2 и 4 бензопирилевого цикла ДОХ, при переходе от ДМДОХ к ДФДОХ, приводит к повышению оптимального pH комплексообразования, увеличению молярного коэффициента поглощения и контрастности реакции, а также к образованию более

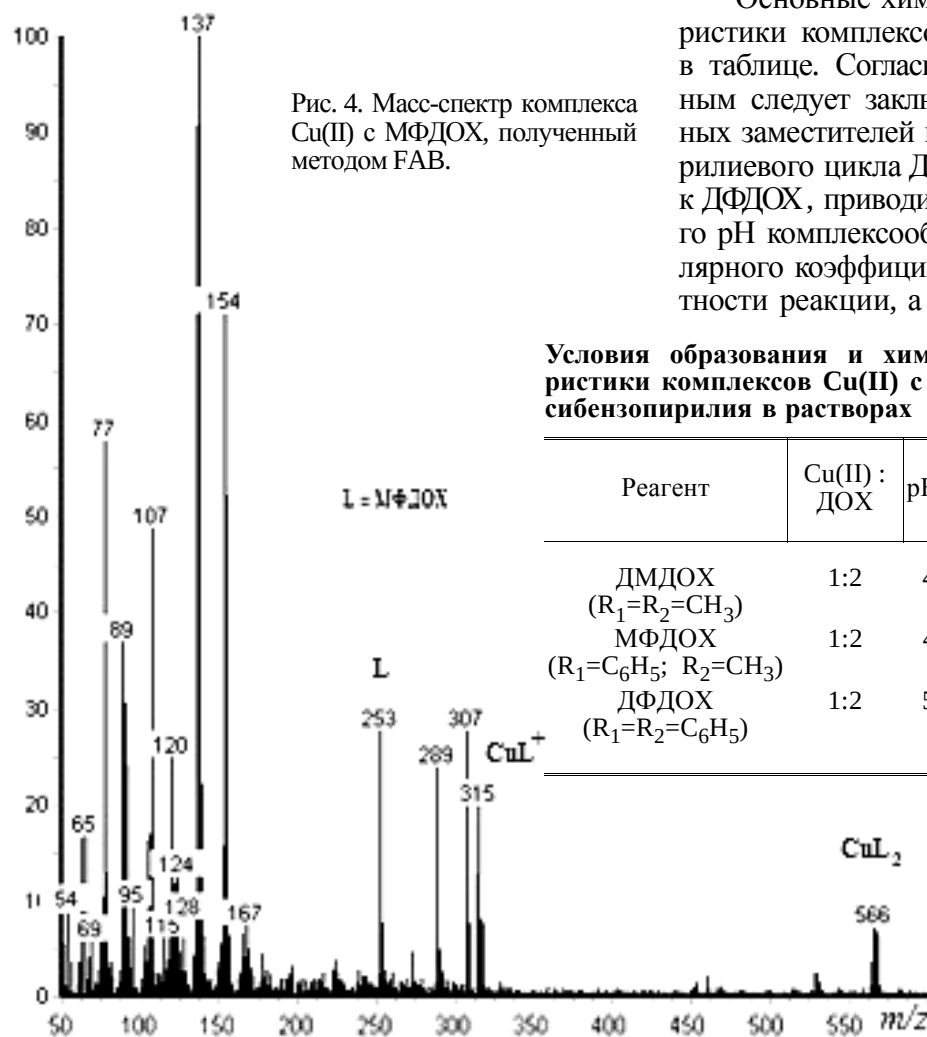


Рис. 4. Масс-спектр комплекса  $\text{Cu(II)}$  с МФДОХ, полученный методом FAB.

Условия образования и химико-аналитические характеристики комплексов  $\text{Cu(II)}$  с производными 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах

| Реагент                                                                                     | Cu(II) :<br>ДОХ | pH <sub>опт</sub> | C <sub>ПВС</sub> | C <sub>ЭТ</sub> | ε·10 <sup>-4</sup><br>(λ, нм) | lgβ  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------|
|                                                                                             |                 |                   | % об.            |                 |                               |      |
| ДМДОХ<br>(R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> )                                 | 1:2             | 4.1               | 0.3              | —               | 0.5<br>(480)                  | 9.0  |
| МФДОХ<br>(R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> ) | 1:2             | 4.5               | 0.2              | 4               | 3.0<br>(540)                  | 9.4  |
| ДФДОХ<br>(R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                   | 1:2             | 5.0               | 0.2              | 10              | 3.5<br>(560)                  | 10.1 |

прочных комплексов. Комплексы  $\text{Cu(II)}$  с ДОХ экстрагируются хлороформом, что свидетельствует об их электронейтральности. Наиболее интенсивно окрашенными являются комплек-

сы Cu(II) с МФДОХ и ДФДОХ, а соответствующие аналитические формы на их основе представляются эффективными для разработки методик спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II).

Таким образом, в данной работе определены химико-аналитические характеристики и состав комплексов, образующихся в системах Cu(II)–ДОХ. Спектрофотометрическими методами (молярных отношений, сдвига равновесия) установлен состав комплексов (Cu(II) : ДОХ = 1:2). На основании совокупности спектрофотометрических и масс-спектрометрических данных предложен вероятный химизм комплексообразования. Установлено, что комплексообразователем выступает катион  $\text{Cu}^{2+}$ , а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы Cu(II) с хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия, которые могут быть рекомендованы в качестве новых аналитических форм для разработки методик спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II).

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КУПРУМУ(II) З ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ ХЛОРИДУ (ПЕРХЛОРАТУ) 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІУ В РОЗЧИНАХ

О.М.Чеботарьов\*, В.П.Дубовий, А.В.Демчук, А.О.Клочкова, Д.В.Снигур

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

\* e-mail: [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

Вивчено комплексоутворення купруму (II) з рядом алкіл- і фенілпохідних хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію (ДОХ). Склад комплексів Cu(II) : ДОХ = 1:2 встановлений спектрофотометричними методами. На підставі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропонований хімізм комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем виступає катіон  $\text{Cu}^{2+}$ , а ліганд вступає в реакцію в формі ангидрооснови. Визначено хіміко-аналітичні характеристики комплексів, що утворюються, і відзначено, що найбільш інтенсивно забарвленими і стійкими є комплекси Cu(II) з хло-

ридами (перхлоратами) 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію і 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

К л ю ч о в і с л о в а: хлориди (перхлорати) 6,7-дигідроксибензопірилію, купрум (II), комплексоутворення, спектрофотометрія.

COMPLEXATION OF COPPER (II) WITH SOME DERIVATIVES OF 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRILIIUM CHLORIDE (PERCHLORATE) IN SOLUTIONS

A.N.Chebotarev\*, V.P.Dubovyi, A.V.Demchuk, A.O.Klochkova, D.V.Snigur

Odessa National I.I.Mechnikov University  
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

\* e-mail: [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

In this work, the complexation of Cu(II) with 2, 4-substituted derivatives of chloride (perchlorate) of 6,7-dihydroxybenzopyrilyl (R) in aqueous solutions was studied spectrophotometrically. Chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyrilyl, 6,7-dihydroxy-2-methyl-4-phenylbenzopyrilyl and 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrilyl, are synthesized by condensation of equimolar amounts of pyrogallol A and the corresponding  $\beta$ -dicarbonyl compound in acetic acid in the presence of hydrogen chloride (or perchloric acid). The optimal conditions for the formation of complexes are established. The composition of the complexes (Cu (II) : R = 1:2) was determined by the methods of isomolar series and equilibrium shift. The corresponding molar light absorption coefficients and stability constants are calculated by the Komar method. Based on the combination of spectrophotometric and mass-spectrometric data, a chemistry of complexation is proposed. It was established that the complexing agent is cation  $\text{Cu}^{2+}$ , and the ligand reacts in the form of anhydrogenation. It was noted that the introduction of phenyl substituents in positions 2 and 4 of the benzopyrilyl cycle leads to an increase in the optimum pH of complexation, an increase in the molar absorption coefficient and the contrast of the reaction, and also leads to the formation of stronger complexes. The most intensely colored and stable are the electrically neutral Cu(II) complexes with chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrilyl and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrilyl, which can be recommended as new analytical forms for the development of spectrophotometric and extraction-spectrophotometric determination of Cu(II).

K e y w o r d s: 6,7-dihydroxybenzopyrilyl chloride (perchlorate), copper (II), complexation, spectrophotometry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биослементы в медицине. - М.: Мир, 2004.
2. Nalawade R.A., Nalawade A.M., Kamble G.S., Anuse M.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper (II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-5-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide // *Spectrochim. Acta A*. -2015. -**146**. -P. 297–306.
3. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones // *Environ. Monit. Assess.* -2011. -**176**. -P. 419–426.
4. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. // *Russ. Chem. Rev.* -2006. -**75**. - P. 341–349.
5. Екбал А.К.Х. Диоксисхроменолы, модифицированные поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / АН УССР. Физ.-хим. институт им. А.В.Богатского. -Одесса, 1987.
6. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах // *Укр. хим. журн.* -2000. -**66**, № 3–4. -С. 36–39.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам. -М.: Химия, 1985.
8. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions // *Moscow university chemistry bulletin*. -2017. -**58**, № 4. -P. 187–191.
9. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гид-

ролиз ионов металлов в разбавленных растворах -М.: Атомиздат, 1979.

REFERENCES

1. Skal'nyj A.V., Rudakov I.A. *Bioelements in medicine*. (Moscow: Mir, 2004). [in Russian].
2. Nalawade R.A., Nalawade A.M., Kamble G.S., Anuse M.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper (II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-5-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide. *Spectrochim. Acta A*. 2015. **146**: 297.
3. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper (II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones. *Environ. Monit. Assess.* 2011. **176**: 419.
4. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russ. Chem. Rev.* 2006. **75**: 341.
5. Ekbal A.K.Kh. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1987). [in Russian].
6. Chebotarev A.N., Shafran K.L. Sorption-spectrophotometric determination of molybdenum in plant oils. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (3-4): 36.
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *A practical guide to photometric analysis methods*. (Moscow, Himija, 1985). [in Russian].
8. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid-base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions. *Moscow university chemistry bulletin*. 2017. **58** (4): 187.
9. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *The hydrolysis of metal ions in dilute solutions*. (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

Поступила 21.08.2018

УДК 544.723.5:546.9

Р.В.Горда<sup>1\*</sup>, О.В.Легенчук<sup>1</sup>, А.К.Трохимчук<sup>2</sup>

## СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ КРИСТАЛІЧНОЮ ЦЕЛЮЛОЗОЮ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОЮ МОЛЕКУЛАМИ ТІОСЕЧОВИНИ

<sup>1</sup> Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

\* e-mail: [ruslana88@ukr.net](mailto:ruslana88@ukr.net)

Одержано сорбент на основі кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тіосечовинними групами (КЦТ). Вивчено його сорбційні властивості по відношенню до благородних металів у статичному та динамічному режимі. Показано, що сорбційна ємність по відношенню до цих металів у статичних умовах сорбції є значно вищою, ніж в динамічних, що обумовлено кінетичними особливостями їх взаємодії з поверхневими групами сорбенту. Динамічна сорбція благородних металів КЦТ добре описується при використанні моделі Томаса.

**К л ю ч о в і с л о в а:** статична та динамічна сорбція, благородні метали, кристалічна целюлоза, тіосечовина.

*ВСТУП.* Актуальною задачею до сьогоднішнього дня залишається виділення благородних металів (БМ) з бідних за їх вмістом технологічних розчинів. Найбільш перспективним для цих цілей є використання сорбентів, селективних до БМ. До таких, перш за все, відносяться комплексоутворюючі сорбенти, які містять сірковмісні функціональні групи, здатні утворювати стійкі комплекси з благородними металами [1–6]. Основними вимогами до цих сорбентів є висока спорідненість до золота та металів платинової групи, поряд з їх низькою собівартістю та простотою синтезу.

Останнім часом [7–10] все більший інтерес дослідників привертають відходи деревообробної промисловості та іншої фітосировини з метою їх подальшого модифікування та використання в якості сорбентів, для вилучення металів, в тому числі і благородних, з розчинів.

Синтезований нами [11] фітосорбент на основі соснових ошурок з ковалентно закріпленими фрагментами тіосечовини відрізняється простотою синтезу, високою сорбційною ємністю та вибірковістю вилучення БМ. Для підтвердження того, що модифікування відбувається за

участю молекули целюлози (основа деревини) нами було синтезовано сорбент з прищепленими молекулами тіосечовини на основі кристалічної целюлози (КЦТ).

Мета даної роботи — вивчити закономірності сорбції КЦТ благородних металів в статичних та динамічних умовах.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Синтез сорбенту КЦТ проводили наступним чином. До 100 г кристалічної целюлози фірми “Merck” з розміром частинок 20–60  $\mu\text{m}$  додавали 500  $\text{cm}^3$  розчину 165 г роданіду амонію в октиловому спирті (х.ч.). Суміш витримували при 160  $^{\circ}\text{C}$  та перемішували протягом 1 год. Одержаний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою та висушували у вакуумі.

Концентрація прищеплених груп, визначена аргентометричним титруванням [12], становила 0.9 ммоль/г. Вихідні розчини паладію (II), золота (III), платини (IV), родію (III) та рутенію (IV) готували розчиненням точних наважок комерційних препаратів  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  і  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  (Fluka) кваліфікації х.ч. у хлоридній кислоті.

© Р.В.Горда, О.В.Легенчук, А.К.Трохимчук, 2018



У статичних умовах сорбцію всіх досліджуваних елементів здійснювали у такій послідовності: в мірні колби об'ємом 25 см<sup>3</sup> вносили зазначену кількість розчинів металів. Необхідне значення рН створювали додаванням розчинів 0.1 М НСl та 0.1 М NaOH. В контактні колби вносили наважку сорбенту масою 0.1 г, додавали приготівані розчини. Контактували протягом певного часу при постійному перемішуванні. Після цього сорбент відфільтровували від розчину та досліджували рівноважні розчини.

Сорбцію у динамічному режимі проводили, прокачуючи розчин за допомогою перистальтичного насоса через колонку (діаметром 2 см), заповнену сорбентом масою 1 г (висота сорбенту 1.5 см) при різній об'ємній швидкості (2.5 та 12.5 см<sup>3</sup>/хв).

Концентрацію паладію (II) у рівноважних розчинах визначали спектрофотометрично згідно з даними роботи [13], а платини (IV) — [14]. Концентрацію золота (III) встановлювали рентгено-флуоресцентним методом по градувальному графіку, побудованому в координатах інтенсивність—концентрація металу.

Вміст родію (III) та рутенію (IV) у рівноважних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3П1 з використанням повітряно-ацетиленової суміші та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO.

Динамічну ємність металів до проскоку (ДЕ<sub>пр</sub>) розраховували за формулою:

$$ДЕ_{пр} = C_0 V_{пр} / m,$$

де  $C_0$  — початкова концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $V_{пр}$  — об'єм, при якому відбувся проскок, см<sup>3</sup>;  $m$  — маса сорбенту, г.

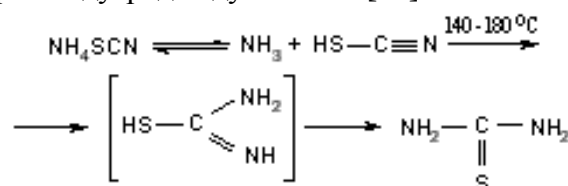
Повну динамічну ємність знаходили шляхом насичення сорбенту металом, до того часу, поки вміст досліджуваних металів на виході із колонки не ставав рівним його вмісту у вихідному розчині.

Математичну обробку кінетичних кривих сорбції здійснювали за рівнянням Томаса:

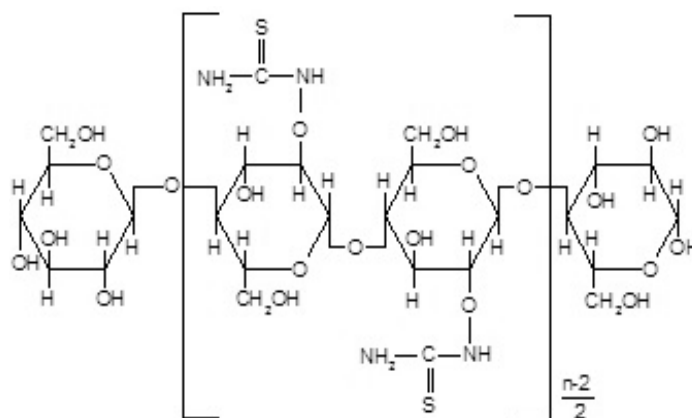
$$\ln(C_0/C_p - 1) = k_T q^m \sqrt{V} - C_0 k_T t,$$

де  $C_0$  — початкова концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $C_p$  — рівноважна концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $k_T$  — константа Томаса, см<sup>3</sup>/хв·мг;  $m$  — маса сорбенту, г;  $V$  — об'ємна швидкість, см<sup>3</sup>/хв;  $t$  — час проходження розчину, хв.

В основі синтезу хімічного модифікування кристалічної целюлози знаходиться реакція розкладу роданіду амонію [15]:



Проміжний продукт взаємодіє з целюлозою з утворенням КЦТ:



Для підтвердження модифікування поверхню сорбенту було досліджено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Так, на спектрі модифікованої кристалічної целюлози спостерігаємо пік в області 1620 см<sup>-1</sup>, який відповідає деформаційним коливанням зв'язку N—H, а також виникнення додаткового піку в області 660 см<sup>-1</sup>, який можна віднести до деформаційного коливання зв'язку C=S, обидва піки є інтенсивними на ІЧ-спектрі тіосечовини та відсутні на спектрі немодифікованої целюлози, що дозволяє говорити про хімічну взаємодію між молекулою целюлози та тіосечовини.

Методом низькотемпературної сорбції—десорбції азоту було виміряно питому площу поверхні кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тіосечовинними групами. Встанов-

лено, що питома площа поверхні складає  $\sim 11 \text{ м}^2/\text{г}$ , такий адсорбент можна вважати макропористим [16].

Розглянуто вплив кислотності середовища на вилучення благородних металів КЦТ. Встановлено, що метали платинової групи та золото (III) кількісно вилучаються в області  $4 \text{ М НСІ}$  —  $\text{pH } 2$ , що обумовлює високу селективність сорбенту по відношенню до БМ, оскільки перехідні метали вилучаються КЦТ в області  $\text{pH } 5\text{--}7$ . Відмінним є лише вилучення родію (III), для якого спостерігаються два максимуми в області  $3\text{--}1 \text{ М НСІ}$  та  $\text{pH } 5\text{--}7$ . Це можна пояснити існуванням двох типів комплексів: хлоридних у кислій області та хлороаквакомплексів у нейтральному середовищі. Ступінь вилучення рутенію (IV) на КЦТ також залежить від кислотності розчину, з якого проводиться сорбція. З  $6\text{--}2 \text{ М}$  хлоридної кислоти досягається кількісне вилучення рутенію (IV). Зниження концентрації хлоридної кислоти з  $2$  до  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  призводить до зменшення ступеня сорбції рутенію (IV), а при подальшому збільшенні  $\text{pH}$  розчинів ступінь вилучення знову зростає до  $90\%$ . Таку особливість залежності сорбції рутенію від кислотності розчину можна пояснити тим, що зі зменшенням кислотності відбувається гідроліз стійкого хлоридного комплексу з утворенням менш реакційноздатних гідроксокомплексів, які при подальшому підвищенні  $\text{pH}$  переходять в аквакомплекси [17] (рис. 1).

Відомо [18–19], що комплекси паладію (II), золота (III) та платини (IV) є кінетично лабільними по відношенню до заміщення лігандів, а комплекси родію (III) та рутенію (IV) є кінетично інертними. Сорбція кінетично лабільних комплексів відбувається за звичайної температури, тоді як вилучення кінетично інертних — лише при нагріванні чи тривалому часі сорбції. Так, кількісного вилучення БМ вдається досягти при часі сорбції  $24 \text{ год}$ , проте значна частина металу вилучається вже за першу годину ( $80\%$ ), нагрівання пришвидшує встановлення сорбційної рівноваги до  $1 \text{ год}$ . Максимальний ступінь вилучення родію (III) та рутенію (IV) досягається лише при нагріванні, за рахунок підвищення активності їх комплексів при заміщенні лігандів.

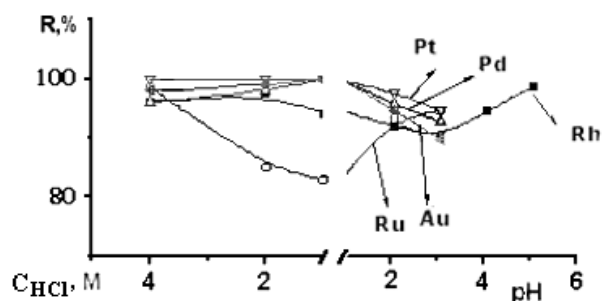


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення благородних металів від кислотності середовища КЦТ ( $C_{\text{Me}} = 20 \text{ мкг/см}^3$ ,  $m_{\text{сорб}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $\tau_{\text{сорб}}(\text{Pd, Pt, Au}) = 24 \text{ год}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{сорб}}(\text{Ru, Rh}) = 7.5 \text{ год}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ).

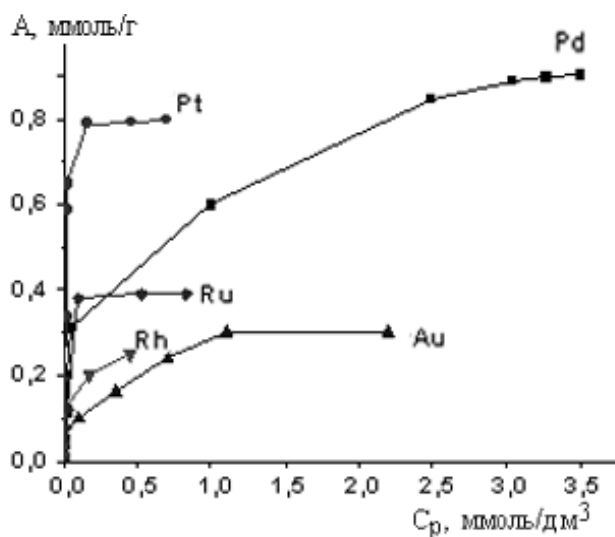


Рис. 2. Ізотерми сорбції благородних металів на поверхні КЦТ ( $m_{\text{сорб}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $\tau_{\text{сорб}}(\text{Pd, Pt, Au}) = 24 \text{ год}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{сорб}}(\text{Ru, Rh}) = 7.5 \text{ год}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ ).

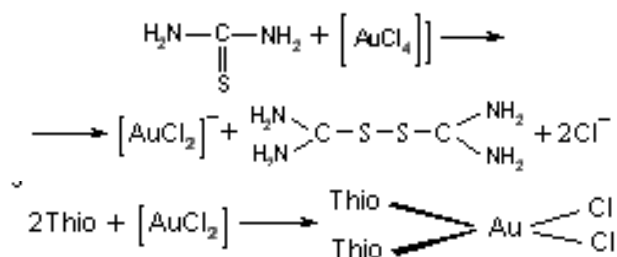
Ізотерми сорбції благородних металів на поверхні КЦТ є ізотермами Н2-типу (рис. 2). Такий тип притаманний ізотермам, які характеризують сорбційні процеси, що відзначаються високою спорідненістю адсорбату до адсорбенту та надзвичайно сильною адсорбцією, яка приводить до утворення хімічних сполук на поверхні адсорбенту. Сорбційна ємність за паладієм (II) становить  $0.9 \text{ ммоль/г}$  та відповідає концентрації прищеплених груп. Сорбційна ємність за платиною (IV) складає  $0.8 \text{ ммоль/г}$ , хоча в процесі сорбції і відбувається її часткове відновлення до платини (II) та окиснення тіосечовини до дитіосечовини, але такий вплив є незначним, оскільки відомою

є здатність платини (IV) утворювати комплекси з дитіосечовинними групами [20].

Сорбційна ємність за рутенієм (IV), визначена з горизонтальної ділянки, дорівнює 0.38 ммоль/г. Це значення підтверджується проходженням окисно-відновних процесів і тим, що рутеній утворює комплекс з тіосечовиною (1:3).

Відомо, що родій (III) у розчині з молекулою тіосечовини утворює комплекси різного складу, в яких співвідношення метал : ліганд становить від 1:3 до 1:6. Ймовірно, саме цим фактором зумовлена низька сорбційна ємність родію (III) (0.25 ммоль/г) у порівнянні з іншими платиновими металами.

При взаємодії золота (III) з тіосечовиною, як у розчині, так і на поверхні, відбувається її окиснення до дитіосечовини та відновлення золота (III) до золота (I) [21]. Процес можна зобразити наступною схемою:



Саме тому сорбційна ємність за золотом (III) становить 0.3 ммоль/г, оскільки проходить лише сорбція золота (I) по неокиснених тіосечовинних групах.

Для оцінки перспектив технологічного застосування КЦТ доцільно було вивчити ступінь вилучення БМ у динамічних умовах. Досліджено сорбцію паладію (II), золота (III) та платини (IV) — елементів, кількісне вилучення яких досягається за звичайних умов (рис. 3).

Всі криві мають S-подібний вигляд. На початковій ділянці, коли поверхневі групи сорбенту ще не заповнені металом і велика їх кількість є доступною, відбувається кількісна сорбція металу. Після заповнення “легкодоступних” поверхневих груп сорбенту спостерігається “проскок” металу в розчин, що обумовлено дифузійними процесами. Оскільки на його сорбцію впливає не лише взаємодія між металом та сорбентом, а й процеси внутрішньої

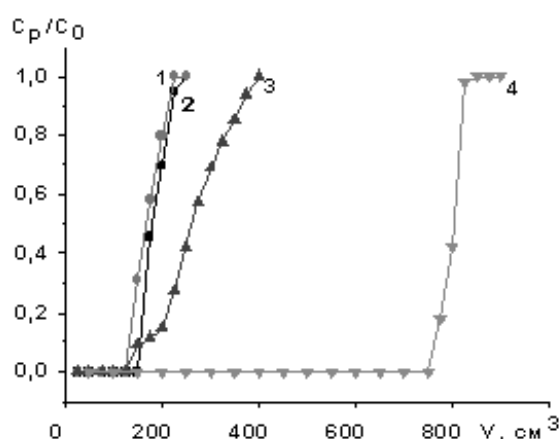


Рис. 3. Залежність відносної концентрації для паладію (II) від пропущеного об'єму розчину при швидкості пропускання 2.5 (2) і 12.5 см³/хв (1) та при нагріванні до 80 °С (3) і золота (III) при швидкості пропускання 12.5 см³/хв (4).

дифузії (вертикальна ділянка кривої), то по заповненні всіх тіосечовинних груп сорбенту крива виходить на плато.

Зі збільшенням швидкості пропускання розчину паладію (II) через сорбент крива стає більш крутою (рис. 3, крива 1), інтервал часу, як для проскоку, так і для повного насичення сорбенту металом, зменшується, об'єм розчину, що пройшов через колонку, знижується. Нагрівання розчину до 80 °С не впливає на динамічне вилучення паладію (II), оскільки час проходження розчину через колонку є значно нижчим за час встановлення сорбційної рівноваги при нагріванні.

Динамічна сорбційна ємність паладію (II) до проскоку становить 17.5 та 15 мг/г при швидкості пропускання 2.5 та 12.5 см³/хв відповідно. Повна сорбційна ємність за паладієм (II) складає 18.5 мг/г (0.17 ммоль/г) при швидкості пропускання 2.5 см³/хв та 16 мг/г (0.15 ммоль/г) при швидкості 12.5 см³/хв.

Важливою характеристикою сорбенту є не лише сорбційна ємність, а і його регенерація — для цього було проведено десорбцію паладію (II) 10 %-м розчином тіосечовини в 1 М хлоридній кислоті, подальшу відмивку сорбенту кислотою та дистильованою водою поетапно та повторну сорбцію паладію (II). Динамічна ємність до проскоку становила 14.5

мг/г. Такі дані дозволяють говорити про можливість кількаретового використання сорбенту.

Залежність відносної концентрації від пропущеного об'єму розчину золота (III) крізь сорбент, як і у випадку з паладієм (II), є S-подібною (рис. 3, крива 4). Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 38.75 мг/г, що близько до повної динамічної ємності, яка складає 39.3 мг/г (0.2 ммоль/г).

Сполуки платини (IV) відрізняються хімічною інертністю поряд з їх високою лабільністю в реакціях комплексоутворення, як вже за-

значалося вище. З рис. 4 видно, що сорбція платини (IV), як і очікувалося, має чітку залежність від швидкості проходження розчину через колонку. При збільшенні швидкості пропускання "проскок" відбувається вже при проходженні першої порції розчину, це свідчить про те, що не встигає пройти дифузія та відбуватися взаємодія між іоном металу та прищепленими тіосечовинними групами. Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 8.75 мг/г, повна динамічна ємність — 10 мг/г (0.05 ммоль/г).

Оскільки у технологічних розчинах найчастіше мідь (II) знаходиться в надлишку по відношенню до благородних металів, то доцільним було вивчити вплив іонів міді (II) на повноту вилучення золота (III) та паладію (II). Сорбцію проводили при одночасному вмісті у розчині металу та міді (II) у мольному співвідношенні 1:50 відповідно. Динамічна сорбційна ємність до проскоку по золоту (III) становила 15, по паладію (II) — 12.5 мг/г. Мідь (II) у розчинах з молекулою тіосечовини утворює комплекси різного складу та бере участь у окисно-відновних процесах, тому можна припустити, що і на поверхні відбувається часткове комплексоутворення. Незважаючи на те, що комплекси золота (III) є стійкішими, за рахунок невеликого часу сорбції золото (III) не встигає витіснити мідь (II), і, як наслідок, зменшується сорбційна ємність [21]. У випадку з паладієм (II) спостерігаємо незначне зниження сорбційної ємності, що може бути зумовлено його низькими кінетичними властивостями під час динамічної сорбції (рис. 5, криві 1,2).

Вивчено постадійну сорбцію міді (II) та паладію (II) чи золота (III). Для цього через колонку, заповнену сорбентом, прокачували розчин міді (II), концентрація в якому відповідала 50-кратному мольному надлишку по відношенню до благородних металів. Потім сорбент відмивали трьома порціями дистильованої води та проводили сорбцію благородного металу. Динамічна сорбційна ємність до проскоку становила 20 мг/г для золота (III) та 10 мг/г для паладію (II). Деяке зниження сорбційної ємності при постадійній сорбції може бути зумовлене, частковою взаємодією іонів міді (II) з тіосечо-

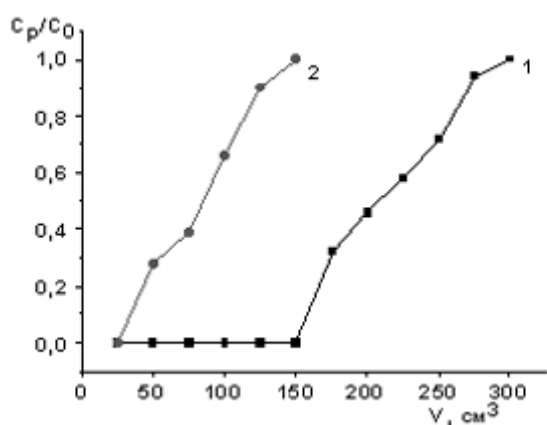


Рис. 4. Залежність відносної концентрації для платини (IV) від пропущеного об'єму розчину при швидкості пропускання 2.5 (1) та 12.5 м³/хв (2).

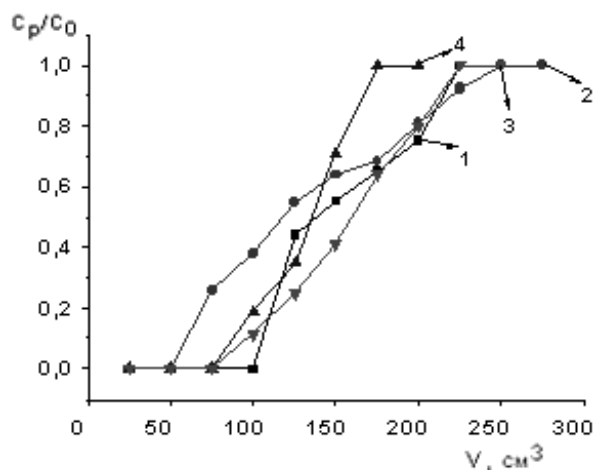


Рис. 5. Залежність відносної концентрації від об'єму пропускання для паладію (II) та золота (III) при 50-кратному мольному надлишку міді (II) (1 — Pd+Cu, 2 — Au+Cu) та при постадійній сорбції міді (II) та паладію (II) чи золота (III) (3 — Cu, Au, 4 — Cu, Pd).

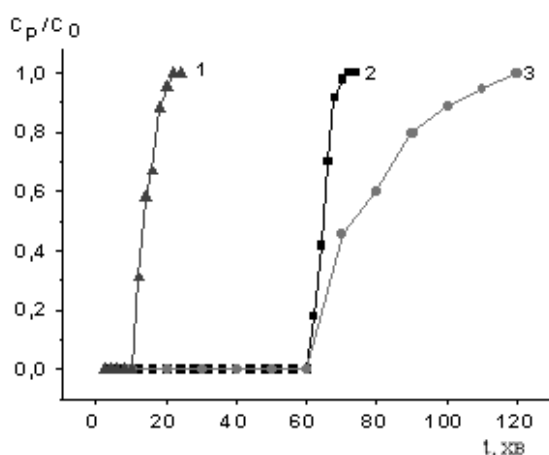


Рис. 6. Залежність відносної концентрації від часу пропускання розчину для золота (III) (2) та паладію (II).  $v = 12.5$  (1),  $2.5 \text{ см}^3/\text{хв}$  (3).

#### Кінетичні параметри рівняння Томаса для динамічних систем

| Метал        | $v, \text{ см}^3/\text{хв}$ | $k_T, \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{мг}$ | $q, \text{ мг/г}$ |        | $R^2$  |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|--------|--------|
|              |                             |                                               | теорет.           | практ. |        |
| Золото (III) | 12.5                        | 0.014                                         | 39.0              | 39.3   | 0.9957 |
| Паладій (II) | 2.5                         | 0.00079                                       | 18.3              | 18.5   | 0.9952 |
| Паладій (II) | 12.5                        | 0.0046                                        | 17.2              | 16.9   | 0.9816 |

Примітки.  $k_T$  — константа Томаса;  $q$  — максимальна кількість сорбованого металу;  $R^2$  — коефіцієнт детермінації.

винними групами з подальшим їх окисненням, внаслідок чого зменшується кількість функціональних груп (рис. 5, криві 3, 4).

Кінетичні експериментальні дані оброблені за допомогою моделі Томаса, яка є найбільш загальною та найчастіше використовується як метод теоретичної оцінки роботи колонки [22] (рис. 6). Модель Томаса досить коректно описує процеси сорбції, для яких справедливі ізо терми Ленгмюра, а кінетика сорбції відповідає кінетичній моделі псевдодругого порядку.

Як видно з таблиці, експериментально отримані значення повної динамічної ємності та розраховані за рівнянням ( $q$ ) гарно корелюють між собою, що підтверджує доцільність використання моделі Томаса для опису нашої системи. Також спостерігаємо, на прикладі паладію (II), що величина  $k_T$  підвищується, а значення  $q$  знижується зі збільшенням швидкості

ті потоку розчину (від  $2.5$  до  $12.5 \text{ см}^3/\text{хв}$ ). Даний факт може вказувати на те, що швидкість сорбції визначається швидкістю масопереносу між твердою та рідкою фазами.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, КЦТ є перспективним сорбентом для вилучення благородних металів, проте той факт, що час встановлення сорбційної рівноваги є високим, обмежує можливість його застосування для вилучення металів у динамічному режимі.

СОРБЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛАМИ ТИОМОЧЕВИНЫ

Р.В.Горда<sup>1\*</sup>, А.В.Легенчук<sup>1</sup>, А.К.Трофимчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренко НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, Київ, 01601, Україна  
\* e-mail: [ruslana88@ukr.net](mailto:ruslana88@ukr.net)

Получен сорбент на основе кристаллической целлюлозы, химически модифицированной тиомочевинными группами (КЦТ). Изучены его сорбционные свойства по отношению к благородным металлам в статическом и динамическом режимах. Показано, что сорбционная емкость по отношению к этим металлам в статических условиях сорбции значительно выше, чем в динамических, что обусловлено кинетическими особенностями их взаимодействия с поверхностными группами сорбента. Динамическая сорбция благородных металлов КЦТ хорошо описывается при использовании модели Томаса.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** статическая и динамическая сорбция, благородные металлы, кристаллическая целлюлоза, тиомочевина.

SORPTION OF NOBLE METALS BY CRYSTALLINE CELLULOSE, CHEMICALLY MODIFIED BY THIOUREA GROUPS

R.V.Horda<sup>1\*</sup>, O.V.Legenchuk<sup>1</sup>, A.K.Trofimchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Academic Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine,

<sup>2</sup> Taras Shevchenko Kyiv National University,

64/13 Vladimirskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine  
\* e-mail: [ruslana88@ukr.net](mailto:ruslana88@ukr.net)

A sorbent based on crystalline cellulose chemically modified by thiourea groups (CCT) was obtained. To confirm the chemical modification process, the surface of the sorbent was investigated using IR spectroscopy. On the surface of the sorbent, bands are detected that correspond to the bands in the IR spectrum of thiourea. Investigation of the surface CCT by the method of low temperature sorption of nitrogen suggests that the resulting sorbent is macroporous with a surface area of 11 m<sup>2</sup>/g. Its sorption properties in relation to noble metals are studied. It is shown that their quantitative extraction is achieved after 24 hours. Rhodium (III) and ruthenium (IV) are removed only with prolonged heating due to the increased activity of their complexes when replacing the ligands. All noble metals are extracted from CCT in acidic media. Sorption capacity for palladium (II), gold (III), platinum (IV), rhodium (III) and ruthenium (IV) is 0.9, 0.3, 0.8, 0.25, 0.38 mmol/g, respectively. In dynamic mode, sorption of palladium (II), gold (III), platinum (IV). It is shown that the sorption capacity for these metals in static sorption conditions is much higher than in the dynamics, which is due to the kinetic features of their interaction with the surface groups of the sorbent. The influence of excess copper (II) on the completeness of removing palladium (II), gold (III) and platinum (IV) in dynamic mode was studied. It was found that a 50-fold molar excess of copper (II) somewhat reduces the sorption capacity of noble metals. Dynamic sorption of noble metal KCT is well described using the Thomas model. The CCT is a promising sorbent for the removal of noble metals, but the fact that the time of establishing the sorption equilibrium is high, limits the possibility of its use for the extracted of metals in a dynamic mode.

**К е у w o r d s:** static and dynamic sorption, noble metals, crystalline cellulose, thiourea.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трохимчук А.К. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 7. -С. 692–696.
2. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Трохимчук А.К., Кравцов И.А. Низькотемпературное сорбционно-люминисцентное определение платины с применением кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной и N-фенил-N'-пропилтиомочевинной // Там же. -2001. -**56**, № 5. -С. 491–495.
3. Трохимчук А.К., Андрианова Е.Б., Грицик А.Я. Сравнительная сорбция золота (III) на химически модифицированных силикагелях // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 8. -С. 124–128.
4. Hubicki Z., Wawrzekiewicz M., Wolowicz A. Application of ion exchange methods in recovery of Pd (II) ions – a review // Chem. Anal. -2008. -**53**. -P. 759–784.
5. Gong B., Wang Y. ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylamide-thiourea chelating fiber // Anal. Bioanal. Chem. -2002. -**372**. -P. 597–600.
6. Sanchez J.M., Hidalgo M., Salvado V. Synthesised phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold(III) and palladium(II) in a column system // Reactive and functional polymers. -2001. -**49**. -P. 215–224.
7. Ajmal M., Ali Khan Rao R., Anwar S. et al. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater // Bioresource technology. -2003. -**86**. -P. 147–149.
8. Ly Arrascue M., Garcia H.M., Horna O., Gusbal E. Gold sorption on chitosan derivatives // Hydrometallurgy. -2003. -**71**. -P. 191–200.
9. Annadural G., Juang R.S., Lee D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels // Water science and technology. -2002. -**47**, № 1. -P. 185–190.
10. Qu R., Sun C., Wang M. et al. Adsorption of Au(III) from aqueous solutions using cotton fiber/chitosan composite adsorbents // Hydrometallurgy. -2009. -**100**. -P. 65–71.
11. Losev V.N., Elzufiev E.V., Buyko O.V. et al. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (Pinus sylvestris) sawdust-based biosorbent modified with thiourea group // Ibid. -2018. -**176**. -P. 118–128.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. -М: Химия, 1972.
13. Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. -М: Наука, 1965.
14. Сендел Е.Б. Колориметрические методы определения следов металлов. -М: Мир, 1964.
15. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М: Высш. шк., 1990.
16. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. -М., 2006.
17. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. -М: Едиториал УРСС, 2003.
18. Buslaeva T.M., Simanova S.A. Platinum metals in aqueous hydrochloric and chloride solutions: palla-

- dium, platinum, rhodium and iridium. // Russ. J. Coord. Chem. -1999. -**25**. -P. 151–161.
19. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of the platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions: ruthenium and osmium. // Ibid. -2000. -**26**, № 6. -P. 379–387.
20. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 34–37.
21. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. -М: Metallurgia, 1994.
22. Корниенко Т.С., Загорюлько Е.А., Бондарева Л.П. К расчету процесса ионообменного разделения компонентов в колонне с неподвижным слоем ионита // Вестн. Воронеж. гос. технол. акад. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. -2009. -**1**, № 39. -С. 44–47.
- val and recovery of Cd(II) from wastewater. *Biore-source technology*. 2003. **86**: 147.
8. Ly Arrascue M., Garcia H.M., Horna O., Gusbal E. Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*. 2003. **71**: 191.
9. Annadural G., Juang R.S., Lee D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water science and technology*. 2002. **47** (1): 185.
10. Qu R., Sun C., Wang M., Ji C., Xu Q., Zhang Y., Wang C., Chen H., Yin P. Adsorption of Au(III) from aqueous solutions using cotton fiber/chitosan composite adsorbents. *Hydrometallurgy*. 2009. **100**: 65.
11. Losev V.N., Elsufiev E.V., Buyko O.V., Trofimchuk A.K., Horda R.V., Legenchuk O.V. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea group. *Hydrometallurgy*. 2018. **176**: 118.
12. Alekseev V.N. *Quantitative analysis*. (Moscow: Chemistry, 1972). [in Russian].
13. Ginzburg S.I. *Guide to the chemical analysis of platinum metals and gold*. (Moscow: Science, 1965). [in Russian].
14. Sendel E.B. *Colorimetric methods for determining traces of metals*. (Moscow: The World, 1964). [in Russian].
15. Neiland O.Ya. *Organic chemistry*. (Moscow: High School, 1990). [in Russian].
16. Vyacheslavov A.S., Pomerantseva E.A. *Measurement of surface area and porosity by capillary nitrogen condensation*. (Moscow, 2006). [in Russian].
17. Zolotov Yu.A., Varshal G.M., Ivanov V.M. *Analytical chemistry of platinum group metals*. (Moscow: Editorial URSS, 2003). [in Russian].
18. Buslaeva T.M., Simanova S.A. Platinum metals in aqueous hydrochloric and chloride solutions: palladium, platinum, rhodium and iridium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. **25**: 151.
19. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of the platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions: ruthenium and osmium. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. **26**: 379.
20. Trofimchuk A.K., Dyachenko N.A., Legenchuk A.V., Losev V.N. Sorption of noble metals on silica gel with covalently bonded to the surface by dipropyl disulfide groups. *Ukr. Chem. Journal*. 2004. **70** (1): 34.
21. Mineev G.G., Panchenko A.F. *Solvents of gold and silver in hydrometallurgy*. (Moscow: Metallurgy, 1994).
22. Kornienko T.S., Zagorulko E.A., Bondareva L.P. To the calculation of the process of ion-exchange separation of components in a column with a fixed layer of ion exchanger. *Vestnik Voronezh. state technol. acad. Series: processes and devices of food production*. 2009. **1** (39): 44.

## REFERENCES

Надійшла 5.07.2018

УДК 541.123+546.57'682'289'23

О.В.Криховець<sup>1\*</sup>, І.Д.Олексюк<sup>2</sup>

# Т-х-ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$

<sup>1</sup> Українська академія друкарства, вул. Підголосько, 19, Львів, 79020, Україна

<sup>2</sup> Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, проспект Волі, 13, Луцьк, Волинська область, 43000, Україна

\* e-mail: krykhov@i.ua

Систему  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  вивчено методами ДТА, РФА та мікроструктурного аналізу. Побудовано Т-х-діаграми стану триангулюючих перерізів  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ , і політермічних перерізів  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{A}$  (А — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ),  $\text{A}-\text{B}$  (А — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ; В — 50 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ). Побудовано проекцію поверхні ліквідусу та просторову діаграму стану квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ .

**К л ю ч о в і с л о в а:** квазіпотрійна система, політермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу, діаграма стану.

**ВСТУП.** Складні алмазоподібні напівпровідникові сполуки знаходять широке застосування завдяки ефективним нелінійним, оптичним, фотоелектричним властивостям. Метою даної роботи є вивчення характеру взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  та побудова діаграми стану.

Система  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  обмежена трьома квазіподвійними системами:  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Система  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  вивчалась у роботах [1, 2] в області 10–90 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . У цій системі утворюються фази  $\gamma$  і  $\epsilon$  на основі сполук  $\text{AgInSe}_2$  і  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ . Результати дослідження системи  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  наведені в роботі [3]. Діаграма стану цієї системи — евтектичного типу з утворенням твердих розчинів  $\delta'$ ,  $\gamma'$  і  $\beta'$  на основі поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . У системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  утворюється сполука  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , яка плавиться конгруентно при 1175 К та існує у вигляді трьох поліморфних модифікацій [4].

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для дослідження взаємодії у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  виготовлено 166 зразків, у тому числі і бінарних. Для синтезу використовували срібло — СР 99.997; індій марки Ін00 99.998; германій — ГМО-1 99.999; селен —

ОСЧ 22-4, ОСЧ 17-3. Синтез здійснювали однократним температурним методом (швидкість нагріву близько 50 К/год) з максимальною температурою 1250 К. При максимальній температурі розплави витримували 5–10 год з періодичним вібраційним перемішуванням. Охолоджували зі швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу; відпалювали 250–500 год до встановлення рівноважного стану. Відпалені сплави загартовували у 25 %-му розчині NaCl.

Дослідження проводили методом диференційного термічного аналізу (дериватограф системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey), рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів (ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ - і  $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання), мікроструктурного методу аналізу (металографічний мікроскоп ММУ-3).

ДТА диаргентум селеніду підтвердив його температури плавлення (1170 К) і поліморфного переходу (403 К). Низькотемпературна модифікація  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  кристалізується у ромбічній сингонії, а високотемпературна — у кубічній. Термограма сполуки  $\text{In}_2\text{Se}_3$  має три ендотермічні ефекти, які відповідають поліморфним перетворенням  $\beta \leftrightarrow \gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  і  $\gamma \leftrightarrow \delta\text{-In}_2\text{Se}_3$  при 923 і 1023 К відповідно, та температурі плавлення при 1173 К. Рентгено-



грами відпалених при 750 K зразків  $\text{In}_2\text{Se}_3$  показали, що нами отримано гексагональну  $\beta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  модифікацію (просторова група  $P6_3$ ,  $a = 0.7100(2)$ ,  $c = 1.930(3)$  нм). Германій диселенід плавиться конгруентно при 1013 K. Рентгенографічний аналіз кристалічної структури  $\text{GeSe}_2$  підтверджує її належність до моноклінної сингонії (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0.7020(4)$ ,  $b = 1.681(3)$ ,  $c = 1.182(4)$  нм,  $\beta = 90.2(2^\circ)$ ).

У системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  існує одна тернарна сполука —  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Термограма цієї сполуки фіксує два ефекти, що відповідають поліморфному переходу  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  при 321 K і температурі плавлення 1175 K. Рефлекси дифрактограми зразка, відпаленого при 750 K, задовільно індексуються у кубічній сингонії з періодом  $a = 1.096(4)$  нм. Координати евтектичних точок: 7 % мол.  $\text{GeSe}_2$ , 843 K, 55 % мол.  $\text{GeSe}_2$ .

У системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  утворюються сполуки  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  та  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  [5]. Термограма сполуки  $\text{AgInSe}_2$  має два ендотермічні ефекти, що відповідають температурі поліморфного переходу 968 K і плавлення 1060 K. Рефлекси рентгенограми  $\text{AgInSe}_2$ , відпаленого при 750 K, індексуються у тетрагональній сингонії (пр.гр.  $I42d$ ,  $a = 0.6101(1)$ ,  $c = 1.1692(5)$  нм). Для  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  ендотермічні ефекти реєструються при 1013 і 1088 K і відповідають температурам поліморфного переходу і плавлення. Кристалографічні характеристики  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ , відпаленого при 750 K, наступні: пр.гр.  $P42m$ ,  $a = 0.57903(5)$ ,  $c = 1.1579(1)$  нм. На основі високо- і низькотемпературних модифікацій сполук  $\text{AgInSe}_2$  і  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  утворюються  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\zeta$  і  $\epsilon$  тверді розчини. Між  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\gamma$  взаємодія евтектична.

В області 88–98 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі 1077 K відбувається перитектичний процес  $L + \delta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ . Між  $\zeta\text{-AgIn}_5\text{Se}_8$  і  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  взаємодія евтектична при 1063 K і 86 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . На основі поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$  утворюються тверді розчини  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  і  $\delta'$ .

Система  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Результати проведених нами досліджень підтверджують евтектичний характер взаємодії з утворенням твердих розчинів на основі індій (III) селеніду (5

% мол.  $\text{GeSe}_2$  розчиняється у  $\beta'\text{-In}_2\text{Se}_3$ ).

### Триангулюючі перерізи системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$

Система  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$ . Діаграма стану системи  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$  приведена на рис. 1. Зі сторони  $\text{AgInSe}_2$  спостерігається утворення  $\delta$  і  $\gamma$  областей твердих розчинів на основі

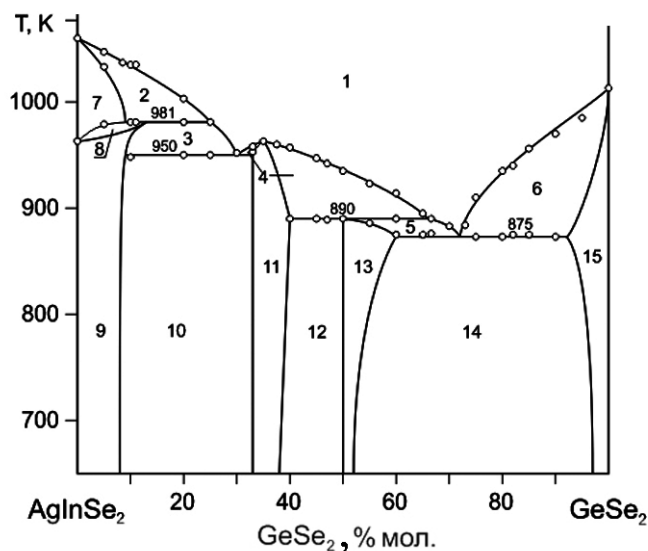


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$ : 1 – L; 2 – L+ $\delta$ ; 3 – L+ $\gamma$ ; 4 – L+ $\mu$ ; 5 – L+ $\eta$ ; 6 – L+ $\sigma$ ; 7 –  $\delta$ ; 8 –  $\delta$ + $\gamma$ ; 9 –  $\gamma$ ; 10 –  $\gamma$ + $\mu$ ; 11 –  $\mu$ ; 12 –  $\mu$ + $\eta$ ; 13 –  $\eta$ ; 14 –  $\eta$ + $\sigma$ ; 15 –  $\sigma$ .

поліморфних модифікацій сполуки. При температурі відпалу протяжність  $\gamma$ -твердих розчинів досягає 8 % мол.  $\text{GeSe}_2$ . При 981 K в області 9–25 % мол.  $\text{GeSe}_2$  відбувається нонваріантний процес  $L + \delta \leftrightarrow \gamma$ . Взаємодія між  $\text{AgInSe}_2$  і  $\text{GeSe}_2$  приводить до утворення двох тетрарних фаз  $\mu$  і  $\eta$ . Дистектична точка твердого розчину  $\mu$  відповідає складу  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  і температурі 963 K. Твердий розчин  $\eta$ , граничний склад якого відповідає сполуці  $\text{AgInGeSe}_4$ , утворюється за перитектичною реакцією при 890 K [6].

Між твердими розчинами на основі  $\text{AgInSe}_2$  і тетрарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  відбувається евтектична взаємодія. Координати евтектики: 950 K і 30 % мол.  $\text{GeSe}_2$ . Евтектика між  $\eta$ - і  $\sigma$ -твердими розчинами плавиться при 875 K і складі 72 % мол.  $\text{GeSe}_2$ .  $\sigma$ -Тверді розчини на основі  $\text{GeSe}_2$  мають протяжність мен-

ше 5 % мол.  $\text{AgInSe}_2$  при температурі відпалу 750 К. Сполука  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група  $Cs$ ,  $a = 1.2692$ ,  $b = 0.7492$ ,  $c = 1.2644$  нм;  $\beta = 109.50^\circ$  [7]. Сполука  $\text{AgInGeSe}_4$  — в тетрагональній сингонії, просторова група  $P4_2c$  з періодами комірки  $a = 0.57676(1)$ ;  $c = 1.08272$  (3) нм [8].

Діаграма стану системи  $\text{AgInSe}_2\text{—Ag}_8\text{GeSe}_6$  евтектичного типу з утворенням твердих розчинів  $\delta$  і  $\gamma$  на основі  $\text{AgInSe}_2$  і  $\kappa$  на основі високотемпературної модифікації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  [9]. У системі відбуваються два нонваріантних процеси:  $L + \delta \leftrightarrow \gamma$  при 1008 К в області 5–14 % мол.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  і евтектика  $L \leftrightarrow \gamma + \kappa$  при 978 К і 16 % мол.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ .

Система  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—GeSe}_2$  є квазіподвійним розрізом квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se—In}_2\text{Se}_3\text{—GeSe}_2$ . Ліквідус перетинає поля первинної кристалізації твердих розчинів на основі високотемпературної  $\zeta$  і низькотемпературної  $\epsilon$  модифікації  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  і твердих розчинів  $\sigma$  на основі  $\text{GeSe}_2$ . Нонваріантні процеси проходять при 1028 і 870 К. Перший відповідає поліморфному перетворенню, другий — евтектичний ( $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$ ). Координати евтектичної точки: 90 % мол.  $\text{GeSe}_2$ , 870 К [10].

Система  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ . Діаграма стану цієї системи описана у роботі [11]. В інтервалі 0–94 % мол.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  первинно кристалізуються тверді розчини  $\zeta$  і  $\epsilon$  на основі сполуки  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ . Максимальна протяжність  $\zeta$  досягає 28 % мол.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ . Для  $\epsilon\text{—AgIn}_5\text{Se}_8$  область гомогенності зменшується від 15 % мол.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  при евтектичній температурі до 10 % мол.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  при температурі відпалу 750 К. При 993 К у системі відбувається нонваріантний процес  $\zeta + L \leftrightarrow \epsilon$ . Евтектична кристалізація проходить при температурі 948 К. Склад евтектичної точки — 94 % мол.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

Система  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ . За результатами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів переріз  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  є квазіподвійною системою [11]. Взаємодія між компонентами цієї системи приводить до необмеженої розчинності у рідкому стані і евтектичної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  і твердих розчинів  $\kappa$  на основі високотемпературної мо-

дифікації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Розчинність  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  у високотемпературній модифікації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  максимальна при евтектичній температурі (близько 83 % мол.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ) і зменшується з пониженням температури (до 25 % мол.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ). Евтектика має склад 7 % мол.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  [11].

Переріз  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{—GeSe}_2$ . Результати РФА показують, що цей переріз є квазіподвійною системою у підсолідусній області. Фазова діаграма стану перерізу  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{—GeSe}_2$  приведена у роботі [11]. Лінія ліквідусу складається з чотирьох гілок, які відповідають первинній кристалізації  $\delta'$ ,  $\gamma'$  і  $\beta'$ -твердих розчинів  $\text{In}_2\text{Se}_3$  і  $\sigma$ -твердих розчинів на основі  $\text{GeSe}_2$ . Лінія солідусу проходить при температурі 877 К. Між лінією ліквідусу і горизонталлю солідусу знаходяться поля вторинної кристалізації  $L + \delta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ .

#### Політермічний переріз $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—A}$

(A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ )

Політермічний переріз  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—A}$  проходить через три підсистеми:  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—In}_2\text{Se}_3\text{—GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—GeSe}_2$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—Ag}_8\text{GeSe}_6\text{—GeSe}_2$  квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se—In}_2\text{Se}_3\text{—GeSe}_2$  та через сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  і  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . За результатами ДТА, МСА і РФА побудовано діаграму стану цього перерізу (рис. 2) [11]. Лінія ліквідусу перетинає поля первинної кристалізації сполуки  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  і твердих розчинів  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\mu$  і  $\kappa$ . Підліквідусна частина діаграми, крім полів первинної кристалізації вказаних вище фаз, у ділянці перерізу I–II містить поля вторинної кристалізації подвійної перитектики  $L + \delta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  (8), вторинної кристалізації подвійних евтектик  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \epsilon$  (9),  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$  (10) і  $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$  (12). На основі  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$  утворюються тверді розчини  $\beta'$ ,  $\gamma'$  і  $\delta'$ . Солідус в ділянці I–II складається з двох горизонталей, що відповідають нонваріантному перитектичному процесу  $L + \delta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$  при 878 К і нонваріантному евтектичному процесу  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \epsilon + \sigma$  при 853 К і лінії граничних твердих розчинів на основі  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при температурі вище 878 К. У ділянці II–III політермічного перерізу  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—A}$  поля первинної кристалізації  $\epsilon$  і  $\mu$  межують з

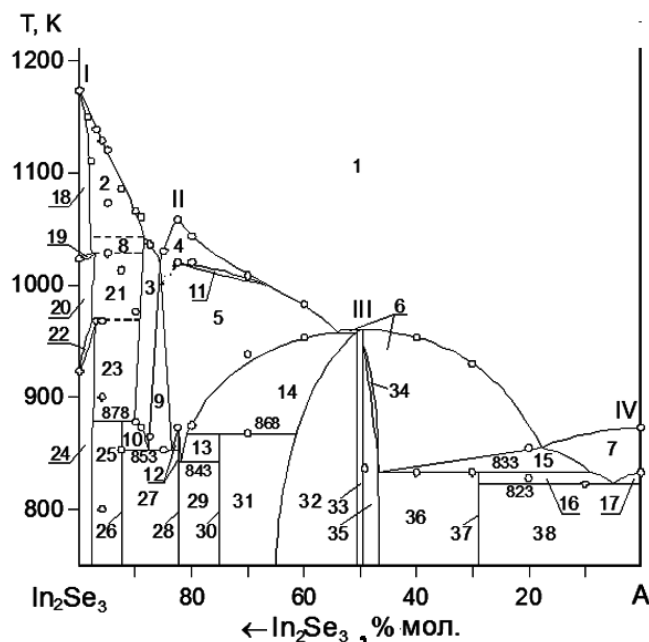


Рис. 2. Фазова діаграма стану перерізу  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{A}$  (A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ): 1 — L; 2 — L +  $\delta'$ ; 3 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 4 — L +  $\zeta$ ; 5 — L +  $\epsilon$ ; 6 — L +  $\beta'$ ; 7 — L +  $\sigma$ ; 8 — L +  $\delta' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 9 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \epsilon$ ; 10 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ; 11 — L +  $\zeta + \epsilon$ ; 12 — L +  $\epsilon + \sigma$ ; 13 — L +  $\eta + \epsilon$ ; 14 — L +  $\mu + \epsilon$ ; 15 — L +  $\mu + \kappa$ ; 16 — L +  $\kappa + \eta$ ; 17 — L +  $\kappa + \sigma$ ; 18 —  $\delta'$ ; 19 —  $\delta' + \gamma$ ; 20 —  $\gamma$ ; 21 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \gamma$ ; 22 —  $\gamma + \beta'$ ; 23 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \beta'$ ; 24 —  $\beta'$ ; 25 —  $\beta' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ; 26 —  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ; 27 —  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \epsilon + \sigma$ ; 28 —  $\epsilon + \sigma$ ; 29 —  $\epsilon + \sigma + \eta$ ; 30 —  $\epsilon + \eta$ ; 31 —  $\epsilon + \eta + \mu$ ; 32 —  $\mu + \epsilon$ ; 33 —  $\mu$ ; 34 — L +  $\mu + \kappa$ ; 35 —  $\mu + \kappa$ ; 36 —  $\mu + \eta + \kappa$ ; 37 —  $\eta + \kappa$ ; 38 —  $\eta + \kappa + \sigma$ .

полями вторинного виділення, що відповідають моноваріантним евтектичним процесам  $\text{L} \leftrightarrow \eta + \epsilon$  (13),  $\text{L} \leftrightarrow \epsilon + \sigma$  (12) і  $\text{L} \leftrightarrow \mu + \epsilon$  (14). Солідус утворюють горизонтальні лінії при 868 і 843 K, які відповідають нонваріантному перитектичному  $\text{L} + \mu \leftrightarrow \eta + \epsilon$  і нонваріантному евтектичному  $\text{L} \leftrightarrow \epsilon + \sigma + \eta$  процесам.

Даний політермічний переріз проходить через підсистему  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  в ділянці III–IV. Области первинної кристалізації  $\mu$  (6) і  $\kappa$  (7) межують з областями вторинної кристалізації, що відповідають моноваріантним подвійним евтектичним процесам  $\text{L} \leftrightarrow \kappa + \mu$ ,  $\text{L} \leftrightarrow \eta + \kappa$  (16) і  $\text{L} \leftrightarrow \kappa + \sigma$  (17). Солідус утворений горизонталями потрійних нонваріантних процесів: перитектичного  $\text{L} + \mu \leftrightarrow \eta + \kappa$  при 833 K і евтектичного  $\text{L} \leftrightarrow \kappa + \sigma + \eta$  при 823 K.

### Політермічний переріз А–В

(A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ,  
B — 50 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ )

Політермічний переріз А–В проходить через тетраерну сполуку  $\text{AgInGeSe}_4$  і три вторинні підсистеми квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Фазова діаграма стану перерізу приведена на рис. 3. Лінія ліквідусу складається з гілок, які відповідають первинній кристалізації твердих розчинів  $\kappa$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta'$  і сполуки  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ . Вторинній кристалізації подвійної евтектики  $\text{L} \leftrightarrow \kappa + \mu$  відповідає поле 8,  $\text{L} \leftrightarrow \kappa + \sigma$  — поле 7,  $\text{L} \leftrightarrow \eta + \kappa$  — поле 9 і подвійній перитектичній реакції  $\text{L} + \mu \leftrightarrow \eta$  — поле 10. Нонваріантний евтектичний процес  $\text{L} \leftrightarrow \eta + \sigma + \kappa$  відбувається при 823 K. У ділянці II–III даного перерізу подвійній кристалізації  $\text{L} \leftrightarrow \mu + \epsilon$  відповідає поле 11,  $\text{L} \leftrightarrow \eta + \epsilon$  — поле 12,  $\text{L} \leftrightarrow \sigma + \epsilon$  — поле 13. Нонваріантному процесу кристалізації потрійної евтектики відповідає горизонталь при 843 K ( $\text{L} \leftrightarrow \eta + \epsilon + \sigma$ ).

У частині III–IV даного політермічного

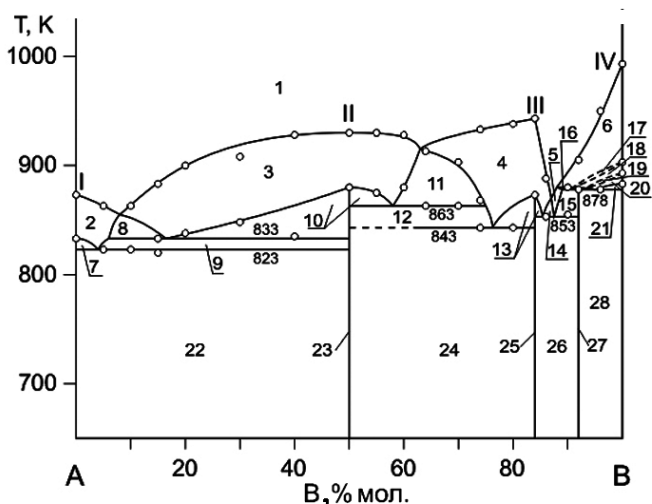


Рис. 3. Фазова діаграма стану перерізу А–В (A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ; B — 50 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ): 1 — L; 2 — L +  $\kappa$ ; 3 — L +  $\mu$ ; 4 — L +  $\epsilon$ ; 5 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 6 — L +  $\delta'$ ; 7 — L +  $\kappa + \sigma$ ; 8 — L +  $\kappa + \mu$ ; 9 — L +  $\eta + \kappa$ ; 10 — L +  $\mu + \eta$ ; 11 — L +  $\mu + \epsilon$ ; 12 — L +  $\eta + \epsilon$ ; 13 — L +  $\epsilon + \sigma$ ; 14 — L +  $\epsilon + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 15 — L +  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ; 16 — L +  $\delta' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 17 — L +  $\delta' + \gamma$ ; 18 — L +  $\gamma$ ; 19 — L +  $\gamma + \beta'$ ; 20 — L +  $\beta'$ ; 21 — L +  $\beta' + \sigma$ ; 22 —  $\eta + \kappa + \sigma$ ; 23 —  $\eta$ ; 24 —  $\eta + \sigma + \epsilon$ ; 25 —  $\epsilon + \sigma$ ; 26 —  $\epsilon + \sigma + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ; 27 —  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ; 28 —  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \beta' + \sigma$ .

перерізу області первинної кристалізації  $\epsilon$ ,  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  і  $\delta'$  межують з областями вторинної кристалізації процесів  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \epsilon$  (14),  $L \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$  (15),  $L + \delta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  (16) і  $L \leftrightarrow \beta' + \sigma$  (21). Кристалізація завершується перитектичною реакцією  $L + \beta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$  при 878 К для сплавів трикутника  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ – $\text{GeSe}_2$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Для сплавів, склад яких потрапляє у трикутник  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ – $\text{GeSe}_2$ – $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ , кристалізація закінчується неваріантним евтектичним процесом  $L \leftrightarrow \sigma + \epsilon + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  при 853 К [11].

### Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$

Проведені дослідження дозволили побудувати проекцію поверхні ліквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  на концентраційний трикутник (рис. 4), яка складається з 13 полів первинної кристалізації фаз:  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$ , твердих розчинів  $\delta$  і  $\gamma$  на основі високо- та низькотемпературних модифікацій  $\text{AgInSe}_2$ , твердих розчинів  $\zeta$  і  $\epsilon$  на основі високо- та низькотемпера-

турних модифікацій  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , твердих розчинів  $\delta'$ ,  $\gamma'$  і  $\beta'$  на основі поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , твердих розчинів  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\mu$  і  $\eta$  на основі  $\text{GeSe}_2$ , високотемпературної модифікації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  і  $\text{AgInGeSe}_4$ . Поля первинної кристалізації розділені між собою 31 моноваріантною лінією і 14 неваріантними точками. Координати неваріантних точок приведені у таблиці. Система  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  розбивається квазіподвійними перерізами на 6 підсистем:  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ – $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ – $\text{GeSe}_2$ .

Підсистема  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  утворена трьома квазіподвійними системами з евтектичним характером кристалізації. Поля первинної кристалізації твердих розчинів  $\delta$  і  $\gamma$  розділені моноваріантною лінією  $p_3m_1$ . Взаємодія у потрійній системі евтектична:  $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma + \kappa$  при 920 К.

Поверхня ліквідусу квазіпотрійної підсистеми  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  утворена полями первинної кристалізації твердих розчинів  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$  і  $\mu$ , які розділені моноваріантними лініями  $p_3p_4$ ,  $e_6E_2$ ,  $e_8E_2$ ,  $e_7E_2$ . У системі відбувається неваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \gamma + \mu + \kappa$ .

У підсистемі  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  характерною є велика область первинної кристалізації твердих розчинів  $\epsilon$  і  $\zeta$  на основі поліморфних модифікацій сполуки  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ . Нонваріантні перитектичні процеси  $P_4$ :  $L + \zeta \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \epsilon + \delta$  і  $P_5$ :  $L + \delta \leftrightarrow \gamma + \epsilon$  зумовлені поліморфізмом. Кристалізація сплавів даного трикутника закінчується при 873 К на евтектичній площині.

У підсистемі  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ – $\text{GeSe}_2$  поля первинної кристалізації твердих розчинів  $\zeta$  і  $\epsilon$  розділені моноваріантною лінією  $p_5m_4$ . У системі мають місце неваріантні перитектичний  $P_1$  і евтектичний  $E_4$  процеси. Сплави, складі яких потрапляють у три-

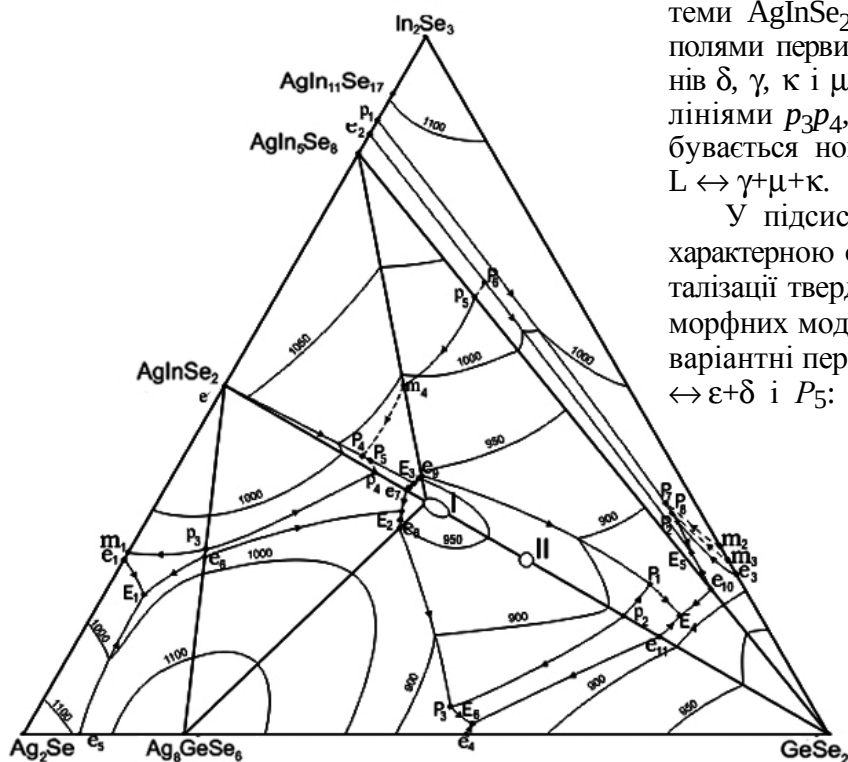


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$ :  
I —  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ , II —  $\text{AgInGeSe}_4$ .

**Характер і температури протікання неваріантних процесів та координати неваріантних точок квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$**

| Неваріантні точки | Реакції                                                                                               | T, K | Склад, % мол.          |                          |                 |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------|--------------------------|-----------------|
|                   |                                                                                                       |      | $\text{Ag}_2\text{Se}$ | $\text{In}_2\text{Se}_3$ | $\text{GeSe}_2$ |
| $e_1$             | $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma$                                               | 930  | 75                     | 25                       | —               |
| $e_2$             | $L \leftrightarrow \zeta + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$                                            | 1063 | 14                     | 86                       | —               |
| $e_3$             | $L \leftrightarrow \beta' + \sigma$                                                                   | 883  | —                      | 23                       | 77              |
| $e_4$             | $L \leftrightarrow \kappa + \sigma$                                                                   | 833  | 45                     | —                        | 55              |
| $e_5$             | $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \kappa$                                               | 1082 | 93                     | —                        | 7               |
| $e_6$             | $L \leftrightarrow \gamma + \kappa$                                                                   | 981  | 64.6                   | 25.7                     | 9.7             |
| $e_7$             | $L \leftrightarrow \gamma + \mu$                                                                      | 950  | 35                     | 35                       | 30              |
| $e_8$             | $L \leftrightarrow \kappa + \mu$                                                                      | 950  | 38.5                   | 29.6                     | 31.8            |
| $e_9$             | $L \leftrightarrow \varepsilon + \mu$                                                                 | 948  | 32                     | 37                       | 30              |
| $e_{10}$          | $L \leftrightarrow \varepsilon + \sigma$                                                              | 873  | 4.2                    | 20.8                     | 75              |
| $e_{11}$          | $L \leftrightarrow \eta + \mu$                                                                        | 875  | 14                     | 14                       | 72              |
| $e'$              | $L \leftrightarrow \delta + \varepsilon$                                                              | 1060 | 50                     | 50                       | —               |
| $p_1$             | $L + \delta \text{ (prime B)} \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$                         | 1077 | 12                     | 88                       | —               |
| $p_2$             | $L + \mu \leftrightarrow \eta$                                                                        | 883  | 15                     | 15                       | 70              |
| $p_3$             | $\delta + L \leftrightarrow \gamma$                                                                   | 1008 | 63.3                   | 27.5                     | 8.8             |
| $p_4$             | $\delta + L \leftrightarrow \gamma$                                                                   | 981  | 37.5                   | 37.5                     | 25              |
| $p_5$             | $\zeta + L \leftrightarrow \varepsilon$                                                               | 1028 | 12.5                   | 62.5                     | 25              |
| $m_1$             | $\delta \leftrightarrow \gamma + L$                                                                   | 945  | 74                     | 26                       | —               |
| $m_2$             | $\delta' \leftrightarrow L + \gamma'$                                                                 | 970  | —                      | 27                       | 73              |
| $m_3$             | $\gamma' \leftrightarrow L + \beta'$                                                                  | 895  | —                      | 25                       | 75              |
| $m_4$             | $\zeta \leftrightarrow L + \varepsilon$                                                               | 993  | 27.8                   | 50                       | 22.3            |
| $E_1$             | $L \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma + \kappa$                                      | 920  | 75                     | 20                       | 5               |
| $E_2$             | $L \leftrightarrow \gamma + \mu + \kappa$                                                             | 930  | 37                     | 32                       | 31              |
| $E_3$             | $L \leftrightarrow \gamma + \varepsilon + \mu$                                                        | 873  | 33.5                   | 36                       | 30.5            |
| $E_4$             | $L \leftrightarrow \varepsilon + \eta + \sigma$                                                       | 843  | 10                     | 17                       | 73              |
| $E_5$             | $L \leftrightarrow \varepsilon + \sigma + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$                             | 853  | 4                      | 26                       | 70              |
| $E_6$             | $L \leftrightarrow \kappa + \eta + \sigma$                                                            | 823  | 43.5                   | 1.5                      | 55              |
| $P_1$             | $L + \mu \leftrightarrow \eta + \varepsilon$                                                          | 868  | 10                     | 19                       | 71              |
| $P_2$             | $L + \beta' \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$                                  | 878  | 3.5                    | 30.5                     | 66              |
| $P_3$             | $L + \mu \leftrightarrow \eta + \kappa$                                                               | 833  | 45                     | 4                        | 51              |
| $P_4$             | $L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + \delta$                                                      | 950  | 38                     | 39                       | 23              |
| $P_5$             | $L + \delta \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$                                                     | 920  | 37                     | 38                       | 24              |
| $P_6$             | $L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$                              | 1010 | 10                     | 63                       | 27              |
| $P_7$             | $L + \delta' \leftrightarrow \gamma \text{ (prime B)} \leftrightarrow \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ | 907  | 4                      | 34                       | 62              |

кутник  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—AgInGeSe}_4$  завершують свою кристалізацію на перитектичному чотирикутнику при 868 K, де проходить процес  $L + \mu \leftrightarrow \varepsilon + \eta$ , і є трьохфазними у підсолідусній області. Цей процес характерний для всіх сплавів чотирикутника  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—AgInGeSe}_4\text{—}P_1$ , але надлишок L приводить до того, що сплави, які потрапляють своїм складом у трикутник  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—AgInGeSe}_4\text{—GeSe}_2$ , завершують свою кристалізацію на евтектичній площині при 843 K.

У підсистемі  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—In}_2\text{Se}_3\text{—GeSe}_2$  поверхня ліквідусу складається з полів первинної кристалізації наступних фаз:  $\zeta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta'$ ,  $\sigma$  і  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , які розділені 11 неваріантними лініями. У системі відбуваються перитектичні процеси  $P_6$ :  $L + \zeta \leftrightarrow \varepsilon + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $P_7$ :  $L + \delta' \leftrightarrow \gamma' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $P_8$ :  $L + \gamma' \leftrightarrow \beta' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , зумовлені поліморфними перетвореннями. Сплави, які потрапляють складом у трикутник  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{—In}_2\text{Se}_3\text{—GeSe}_2$ , завершують свою кристалізацію цим процесом двофазними. У трикутнику  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{—AgIn}_{11}\text{Se}_{17}\text{—GeSe}_2$  кристалізація сплавів завершується на евтектичній площині при 853 K.

Квазіпотрійна підсистема  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—GeSe}_2\text{—Ag}_8\text{GeSe}_6$  утворена двома квазіподвійними системами евтектичного типу, а у системі  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{—GeSe}_6\text{—GeSe}_2$  утворюється тетрарна сполука за перитектичною реакцією  $L + \mu \leftrightarrow \eta$ . Поверхня ліквідусу квазіпотрійної системи складається з полів первинної кристалізації  $\kappa$ ,  $\mu$ ,  $\eta$  і  $\sigma$ . Солідус утворений двома площинами, на яких відбувається перитектичний процес  $L + \mu \leftrightarrow \kappa + \eta$  і в частині  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6\text{—Ag}_8\text{GeSe}_6\text{—AgInGeSe}_4$  евтектична кристалізація сплавів трикутника  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{—AgInGeSe}_4\text{—GeSe}_2$ .

# Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$

Проведені дослідження дають можливість побудувати просторову діаграму стану квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Оскільки дана система розділяється квазіподвійними перерізами на 6 підсистем, то для наочності розглянемо їх окремо (для спільних вузлових точок підсистем позначення збережені).

Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  обмежена трьома квазіподвійними системами з евтектичною взаємодією, в яких утворюються тверді розчини  $\delta$ ,  $\gamma$  і  $\kappa$  (рис. 5). Поверхня ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}-Ae_1E_1e_5$ ,  $\kappa-\text{Ce}_5E_1e_6$ ,  $\delta-\text{Br}_3m_1$  і  $\gamma-p_3e_6E_1e_1m_1$ , які обмежені моноваріантними лініями  $e_1E_1$ ,  $e_5E_1$  і  $e_6E_1$  — лініями кристалізації подвійних евтектик, моноваріантною лінією  $p_3m_1$ , яка відповідає поліморфізму  $L+\delta \leftrightarrow \gamma$ .

Солідус складається з поверхонь  $Bb_1b_5$ ,  $b_2b_7b_4$  і  $Cc_1c_3c_2$ , які відповідають температурам кінця кристалізації граничних складів твердих розчинів  $\delta$ ,  $\gamma$  і  $\kappa$  та площини трикутника

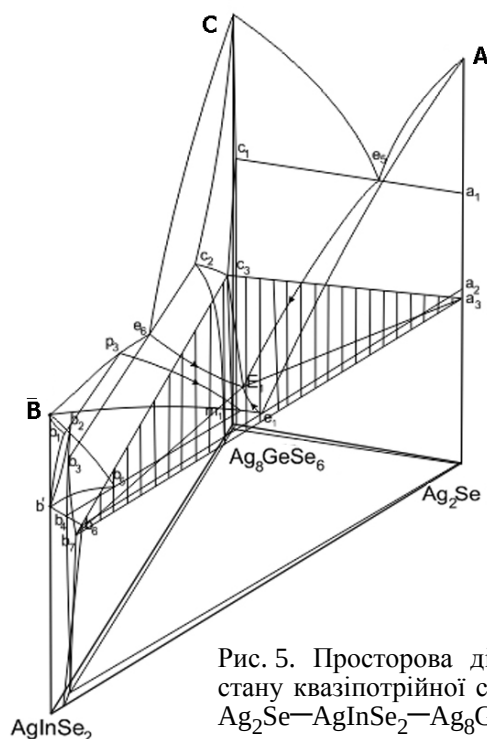


Рис. 5. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ .

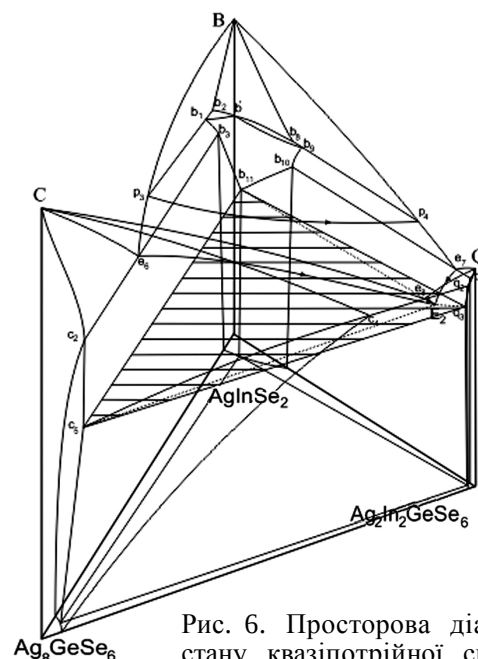


Рис. 6. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

$a_3b_7c_3$  при температурі 920 К кристалізації потрійної евтектики. Між поверхнями ліквідусу і солідусу знаходяться лінійчасті поверхні  $e_1a_2a_3E_1b_7b_6$ ,  $e_5a_1a_3E_1c_3c_1$ ,  $e_6c_2c_3E_1b_7b_3$ , які відповідають температурам початку кристалізації подвійних евтектик  $e_1$ ,  $e_5$ ,  $e_6$ . Три лінійчасті поверхні  $a_2a_3b_7b_6$ ,  $b_3b_7c_3c_2$  і  $a_1a_3c_3c_1$  відповідають температурам закінчення кристалізації подвійних евтектик  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}+\gamma$ ,  $\gamma+\kappa$  і  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}+\kappa$ .

Просторова діаграма квазіпотрійної підсистеми  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  зображена на рис. 6. Поверхня ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\delta-\text{Br}_3p_4$ ,  $\gamma-p_3e_6E_2e_7p_4$ ,  $\kappa-\text{Ce}_6E_2e_8$  і  $\mu-\text{Qe}_7E_2e_8$ . Лінійчасті поверхні  $c_2c_5E_2b_{11}b_3$ ,  $b_{10}b_{11}E_2q_3q_1$ ,  $c_4c_5E_2q_3q_2$  відповідають температурам початку кристалізації подвійних евтектик  $e_6$ ,  $e_7$ ,  $e_8$ , а поверхні  $c_2c_5b_{11}b_3$ ,  $b_{10}b_{11}q_3q_1$ ,  $c_4c_5q_3q_2$  — температурам закінчення їх кристалізації.

Солідус утворений поверхнями  $Bb_2b_8$ ,  $b_1b_9b_{11}$ ,  $Cc_2c_5c_4$ ,  $Qq_1q_3q_2$ , які відповідають температурам кінця кристалізації твердих розчинів  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$  і  $\mu$ , лінійчастими поверхнями  $c_2c_5b_{11}b_3$ ,  $b_{10}b_{11}q_3q_1$ ,  $c_4c_5q_3q_2$  і неваріантною площиною потрійної евтектики  $E_2$  при 930 К.

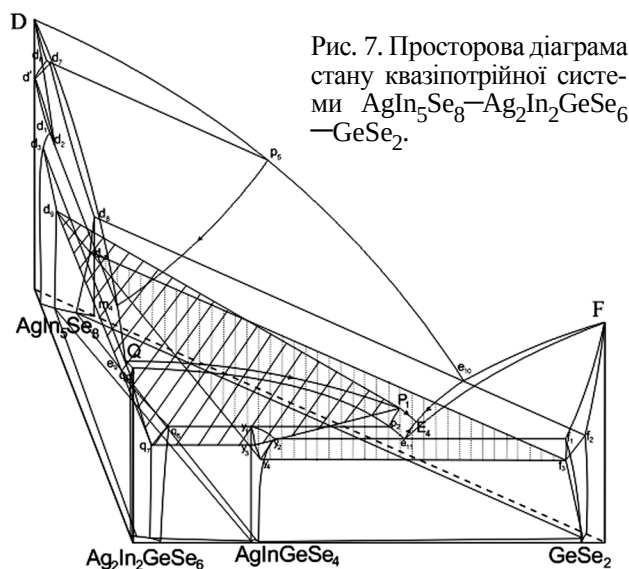


Рис. 7. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$ .

Просторова діаграма квазіпотрійної підсистеми  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{AgInSe}_2-\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  в цілому аналогічна до описаних вище: для неї властивий евтектичний характер взаємодії компонентів у квазіподвійних бічних системах, нонваріантний потрійний евтектичний процес.

Поверхня ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$  (рис. 7) складається з полів первинної кристалізації  $\varepsilon - \text{Dp}_5\text{e}_{10}\text{E}_4\text{P}_1\text{e}_9\text{m}_4$ ,  $\xi - \text{Dp}_5\text{m}_4$ ,  $\mu - \text{Qe}_9\text{P}_1\text{p}_2$ ,  $\sigma - \text{Fe}_{10}\text{E}_4\text{e}_{11}$  і  $\eta - \text{p}_2\text{P}_1\text{E}_4\text{e}_{11}$ . Ці поля розділені моноваріантними кривими, на яких відбуваються процеси кристалізації подвійних евтектик (лінії  $\text{e}_{10}\text{E}_4$ ,  $\text{e}_9\text{P}_1$ ,  $\text{P}_1\text{E}_4$ ,  $\text{e}_{11}\text{E}_4$ ), подвійної перитектики ( $\text{p}_2\text{P}_1$ ) і поліморфний перехід (моноваріантна лінія  $\text{p}_5\text{m}_4$ , яка не є ізотермою внаслідок існування області твердих розчинів на основі сполуки  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ).

Вторинна кристалізація починається на лінійчатих поверхнях  $\text{e}_9\text{d}_3\text{d}_9\text{P}_1\text{q}_7\text{q}_4$  — початок кристалізації подвійної евтектики  $\text{e}_9$ ,  $\text{e}_{10}\text{d}_8\text{d}_{10}\text{E}_4\text{f}_3\text{f}_2$  — початок кристалізації подвійної евтектики  $\text{e}_{10}$ ,  $\text{e}_{11}\text{y}_2\text{y}_4\text{E}_4\text{f}_3\text{f}_1$  — початок кристалізації подвійної евтектики  $\text{e}_{11}$ ,  $\text{P}_1\text{d}_9\text{d}_{10}\text{E}_4\text{y}_4\text{y}_3$  — початок кристалізації подвійної евтектики  $\varepsilon-\text{AgIn}_5\text{Se}_8 + \text{AgInGeSe}_4$ . Кристалізація подвійної перитектики  $\text{p}_2$  починається на поверхні  $\text{q}_6\text{p}_2\text{P}_1\text{q}_7$  і закінчується

на поверхнях  $\text{q}_6\text{q}_7\text{y}_3\text{y}_1$  і  $\text{y}_1\text{y}_3\text{P}_1\text{p}_2$ , причому остання не є солідусом внаслідок значного надлишку рідкої фази.

Завершується кристалізація сплавів на поверхнях  $\text{Qq}_4\text{q}_7\text{q}_6$ ,  $\text{y}_1\text{y}_3\text{y}_4\text{y}_2$ ,  $\text{Ff}_1\text{f}_3\text{f}_2$ ,  $\text{Dd}_6\text{d}_2$ ,  $\text{d}_7\text{d}_1\text{d}_9\text{d}_{10}$ , які відповідають температурам кінця кристалізації граничних твердих розчинів  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\zeta$  і  $\varepsilon$  на лінійчастих поверхнях  $\text{d}_3\text{d}_9\text{q}_7\text{q}_4$ ,  $\text{q}_6\text{q}_7\text{y}_3\text{y}_1$ ,  $\text{y}_2\text{y}_4\text{f}_3\text{f}_1$ ,  $\text{d}_8\text{d}_{10}\text{f}_3\text{f}_2$ , що відповідають температурам кінця кристалізації подвійних процесів  $\text{e}_9$ ,  $\text{p}_2$ ,  $\text{e}_{11}$  і  $\text{e}_{10}$  і потрійному нонваріантному перитектичному процесу  $\text{P}_1$  і евтектичному процесу  $\text{E}_4$ , яким при температурі 868 К відповідає чотирикутна площа на  $\text{d}_9\text{q}_7\text{y}_3\text{P}_1$  і при 843 К — трикутник  $\text{y}_4\text{f}_3\text{d}_{10}$ .

Просторова діаграма квазіпотрійної підсистеми  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  з тернарною сполукою  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , що плавиться інконгруентно, зображена на рис. 8. Сім поверхонь первинної

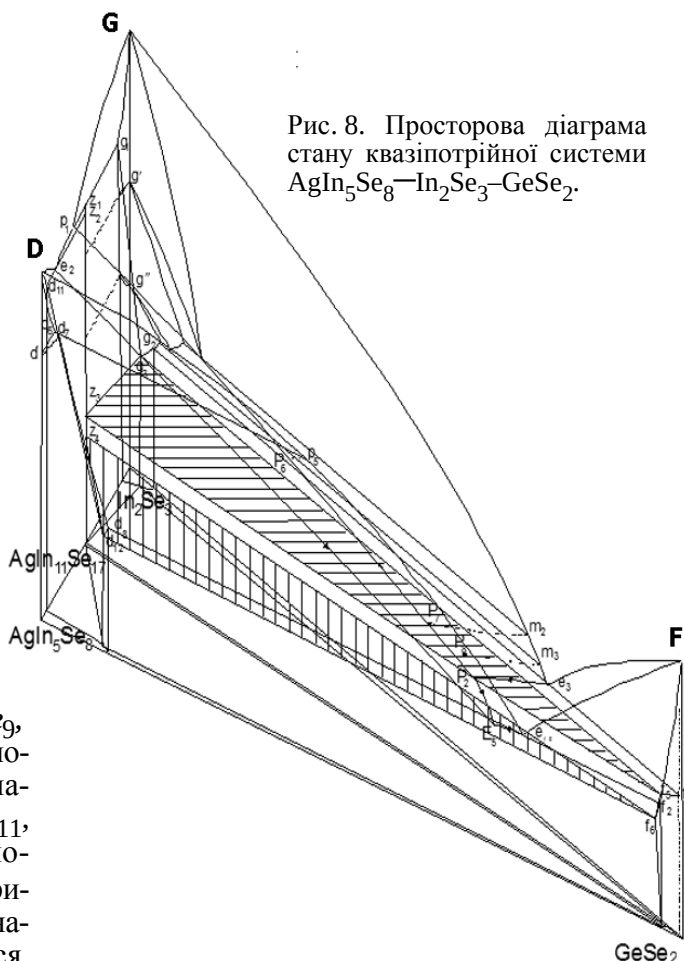


Рис. 8. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ .

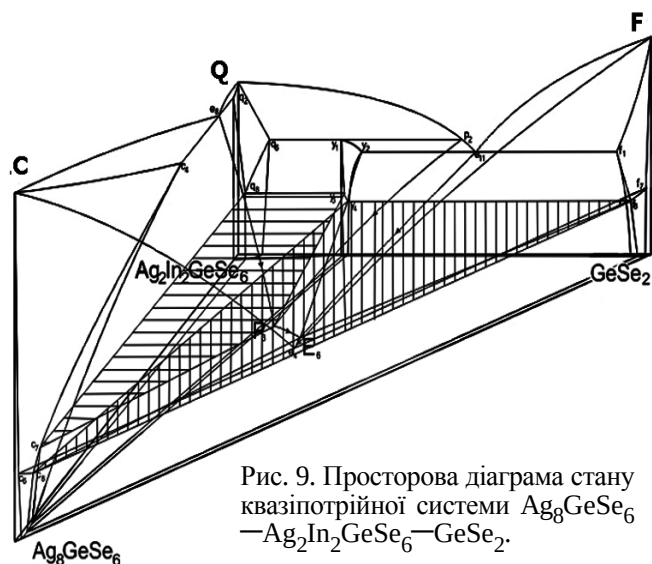


Рис. 9. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ — $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ — $\text{GeSe}_2$ .

кристалізації  $\zeta$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ ,  $\delta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta'$  і  $\sigma$  перетинаються між собою по 11 моноваріантних лініях, на яких відбуваються подвійні евтектичні, перитектичні та метатектичні процеси. У підліквідусній частині знаходяться об'єми вторинної кристалізації подвійних евтектик  $\epsilon + \sigma$ ,  $\beta' + \sigma$ ,  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17} + \sigma$ ,  $\epsilon + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , які обмежені лінійчастими поверхнями  $d_8d_{12}E_5f_6f_2e_{10}$  і  $d_8d_{12}f_6f_2$ ,  $g_2g_3P_2f_5f_4e_3$  і  $g_2g_3f_5f_4$ ,  $z_3z_4e_5f_6f_5P_2$  і  $z_3z_4f_6f_5$ ,  $d_{11}d_{12}E_5z_4z_3$  і  $d_{11}d_{12}z_4z_3$  відповідно. Потрійний перитектичний процес  $P_2$  відбувається у площині  $g_3z_3P_2f_5$ , а потрійний евтектичний процес — у площині  $z_4d_{12}f_6$ . У системі  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ — $\text{In}_2\text{Se}_3$ — $\text{GeSe}_2$  поліморфний перехід  $\zeta$ - $\text{AgIn}_5\text{Se}_8 \leftrightarrow \epsilon$ - $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  завершується перитектичним процесом  $L + \zeta \leftrightarrow \epsilon + \text{AgIn}_{23}\text{SnSe}_{17}$ , поліморфні перетворення  $\text{In}_2\text{Se}_3$  завершуються перитектичними процесами  $L + \delta' \leftrightarrow \gamma' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  і  $L + \gamma' \leftrightarrow \beta' + \text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ .

Квазіпотрійна система, просторова діаграма якої зображена на рис. 9, утворена бінарною  $\text{GeSe}_2$ , тернарною  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  і тетрарною  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  сполуками, причому в ній ще утворюється проміжна інконгруентна фаза  $\eta$  за перитектичною реакцією  $L + \mu \leftrightarrow \eta$ . Чотири поверхні ліквідусу  $Qe_8P_3P_2$ ,  $P_2P_3E_6e_{11}$ ,  $Fe_{11}E_6e_4$ ,  $Se_8P_3E_6e_4$  перетинаються між собою по чотирьох евтектичних  $e_8P_3$ ,  $e_{11}E_6$ ,  $e_4E_6$ ,  $P_3E_6$  і одній перитектичній  $P_2P_3$  кривих. У підліквідусній частині можна назвати наступні проміжні поверхні. Температурам початку кристалізації по-

двійних евтектик  $\kappa + \mu$ ,  $\eta + \sigma$ ,  $\kappa + \eta$ ,  $\kappa + \sigma$  відповідають лінійчасті поверхні  $e_8c_4c_7P_3q_8q_2$ ,  $e_{11}y_2y_4E_6f_8f_1$ ,  $c_7c_8E_6y_4y_3P_3$ ,  $c_6c_8E_6f_8f_7e_4$ . Закінчується кристалізація цих подвійних процесів на поверхнях  $c_4c_7q_8q_2$ ,  $y_2y_4f_8f_1$ ,  $c_7c_8y_4y_3$  і  $c_6c_8f_8f_7$  відповідно. Три лінійчасті поверхні  $q_6p_2P_3q_8$ ,  $q_6y_1y_3q_8$  і  $y_1p_2P_3y_3$  співвідносяться з температурами початку і кінця подвійного перитектичного процесу.

Потрійний нонваріантний перитектичний процес відбувається у площині  $q_8c_7P_3y_3$ , причому трикутник  $q_8c_7y_3$  є площиною солідусу. Сплави, склади яких потрапляють у трикутник  $c_7P_3y_3$ , закінчують кристалізацію на нонваріантній евтектичній площині  $c_8y_4f_8$ .

**ВИСНОВКИ.** За результатами дослідження квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se}$ — $\text{In}_2\text{Se}_3$ — $\text{GeSe}_2$  методами фізико-хімічного аналізу побудовані діаграми стану триангулюючих квазіподвійних систем та політермічних перерізів, проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник та просторова діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se}$ — $\text{In}_2\text{Se}_3$ — $\text{GeSe}_2$ . У системі підтверджено існування трьох тернарних сполук  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  і тетрарної сполуки  $\text{AgInGeSe}_4$ ; знайдено ще одну тернарну  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  та тетрарну  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  сполуки. Встановлено, що  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  та  $\text{AgInGeSe}_4$  плавляться інконгруентно, а  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  плавиться з відкритим максимумом при 963 K і має область гомогенності 33–38 % мол.  $\text{GeSe}_2$ .

Поверхня ліквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{Se}$ — $\text{In}_2\text{Se}_3$ — $\text{GeSe}_2$  складається з 13 полів первинної кристалізації фаз:  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$ , твердих розчинів  $\delta$  і  $\gamma$  на основі високо- та низькотемпературних модифікацій  $\text{AgInSe}_2$ , твердих розчинів  $\zeta$  і  $\epsilon$  на основі високо- та низькотемпературних модифікацій  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$ , твердих розчинів  $\delta'$ ,  $\gamma'$  і  $\beta'$  на основі поліморфних модифікацій  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , твердих розчинів  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $\mu$  і  $\eta$  на основі  $\text{GeSe}_2$ , високотемпературної модифікації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInGeSe}_4$  і  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , які розділені між собою 33 моноваріантними лініями. Система  $\text{Ag}_2\text{Se}$ — $\text{In}_2\text{Se}_3$ — $\text{GeSe}_2$  розбивається квазіподвійними перерізами на шість підсистем:

$\text{Ag}_2\text{Se}$ — $\text{AgInSe}_2$ — $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2$ — $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ — $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2$ — $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ — $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$



— $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$ . Просторові діаграми стану цих підсистем є двох типів: у двох підсистемах евтектичний характер взаємодії компонентів, а в чотирьох інших реалізуються потрійні нонваріантні перитектичні і евтектичні процеси.

**T-x-ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$**

А.В.Крыховец<sup>1\*</sup>, И.Д.Олексеюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Украинская академия печати, ул. Подголоско, 19, Львов, 79020, Украина*

<sup>2</sup> *Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, проспект Свободы, 13, Луцк, Волынская область, 43000, Украина*

\* e-mail: krykhov@i.ua

Система  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  изучена методами ДТА, РФА и микроструктурного анализа. Построены T-x-диаграммы состояния триангулирующих сечений  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  и политермических сечений  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{A}$  (A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ), A—B (A — 50 % мол.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ; B — 50 % мол.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ; 50 % мол.  $\text{GeSe}_2$ ). Построена проекция поверхности ликвидуса и пространственная диаграмма состояния квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . Впервые найдены соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  и  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ , исследованы их кристаллические структуры.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** квазитройная система, политермическое сечение, проекция поверхности ликвидуса, диаграмма состояния.

**THE PHASE DIAGRAM OF THE  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  SYSTEM**

О.В.Крыховец<sup>1\*</sup>, И.Д.Олексеюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ukrainian academy of Printing, 19 Pidholosko Str., Lviv, 79020, Ukraine*

<sup>2</sup> *Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk, Volyn region, 43000, Ukraine*

\* e-mail: krykhov@i.ua

The  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  system has been studied using differential-thermal, X-ray and microstructural analyses. The phase diagram of the triangu-

lar section  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  and vertical section  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{A}$  (A — 50 % mol.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % mol.  $\text{GeSe}_2$ ), A—B (A — 50 % mol.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 50 % mol.  $\text{GeSe}_2$ ; B — 50 % mol.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ; 50 % mol.  $\text{GeSe}_2$ ) was constructed. The interaction between the  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  compounds is of eutectic type. Two quaternary compounds are formed on the quasibinary section  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$  at compositions 33–40 and 50 % mol.  $\text{GeSe}_2$ . X-ray single crystal study has been performed for the  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  compound: space group Cc,  $a = 1.2692$  (3),  $b = 0.7492$ (1),  $c = 1.2644$  (3) nm,  $\beta = 109.50$ (3)°. The  $\text{AgInGeSe}_4$  compound crystallizes in tetragonal symmetry (space group  $P4_2c$ ,  $a = 0.57676$ (1),  $c = 1.08272$ (3) nm). In the  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  systems an invariant eutectic process take place. The projection of the liquidus surface of the quasi-ternary  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  system was constructed. The system is divided by quasi-binary sections into 6 subsystems. The phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgInSe}_2-\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$  subsystem was constructed.

**К е у в о р д s:** quasi-ternary system, phase diagram, polythermal section, solid solutions, liquidus surface.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Розгачева Е.И. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов  $\text{A}_2\text{C VI}-\text{B III C VI}_3$  // Докл. АН СССР. -1967. -**174**, № 1. -С. 80–83.
2. Риган М.Ю., Ткаченко В.И., Стасюк Н.Т., Новикова Л.Т. Получение, область гомогенности и некоторые свойства  $\text{AgInSe}_2$  // Высокочистые вещества. -1991. -№ 4. -С. 172–176.
3. Рустамов П.Г., Бабаева Б.К. Исследование взаимодействия в системах  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ge}$  // Журн. неорг. химии. -1975. -**20**, вып. 9. -С. 2456–2458.
4. Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J. Diagramme de Phase du Systeme Ag—Ge—Se // J. Less - Comm. Met. -1985. -**114**, № 2. -Р. 273–289.
5. Криховець О.В. Дослідження взаємодії у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  // Матеріали II Всеукраїн. наук.-техн. конф. молодих вчених і студентів “Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи”, 19–20 жовтня 2012 р. -Луцьк: ПВВ ЛНТУ – 2012. -С. 106–108.
6. Олексеюк І.Д., Криховець О.В. Взаємодія у системах  $\text{AgInSe}_2-\text{GeSe}_2$  та  $\text{AgInSe}_2-\text{SnSe}_2$  // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 8. -С. 81–84.

7. Krykhovets O.V., Sysa L.V., Olekseyuk I.D., Gloyak T. Crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  // *J. Alloys and Comp.* -1999. -**287**. -P. 181–184.
8. Krykhovets O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. Crystal structure of the  $\text{Ag}_{0.735}\text{InGeSe}_4$  compound // *Ibid.* -2002. -**337**. -P. 182–185.
9. Olekseyuk I.D., Krykhovets O.V. Interaction in the  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  ( $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ) Systems // *Polish J. Chem.* -1999. -**73**, № 2. -P. 287–291.
10. Олексеюк І.Д., Гуляк А.В., Сыса Л.В. Исследование разреза  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{GeSe}_2$  // *Журн. неорганической химии.* -1997. -**42**, № 8. -С. 1392–1393.
11. Криховець А.В., Олексеюк І.Д., Сыса Л.В. Система  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  // Там же. -2001. -**46**, № 7. -С. 1180–1188.
4. Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J. Diagramme de Phase du Systeme Ag–Ge–Se. *J. Less - Comm. Met.* 1985. **114** (2): 273.
5. Krykhovets O.V. Research interaction in the  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$  system. Physicist and chemistry of solid. State, achievement and prospects: Proc. Conf. (Lutsk, October, 19–20 2012). P. 106.
6. Olekseyuk I.D., Krykhovets O.V. Interaction in the  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{GeSe}_2$  and  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{SnSe}_2$  Systems. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (8): 81.
7. Krykhovets O.V., Sysa L.V., Olekseyuk I.D., Gloyak T. Crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ . *J. Alloys and Comp.* 1999. **287**: 181.
8. Krykhovets O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. Crystal structure of the  $\text{Ag}_{0.735}\text{InGeSe}_4$  compound. *J. Alloys and Comp.* 2002. **337**: 182.
9. Olekseyuk I.D., Krykhovets O.V. Interaction in the  $\text{AgInSe}_2$ – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  ( $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ) Systems. *Polish J. Chem.* 1999. **73**, (2): 287.
10. Olekseyuk I.D., Gulyak A.V. Sysa L.V. Research section  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ – $\text{GeSe}_2$ . *Rus. J. Inorg. Chem.* 1997. **42** (8): 1392.
11. Krykhovets O.V., Olekseyuk I.D., Sysa L.V. The  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{In}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$  system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2001. **46** (7): 1180.

# REFERENCES

Надійшла 12.05.2017