

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 73  
август  
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Неорганічна та фізична хімія

- КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П. Вплив комплексоутворення йонів кобальту (II) з поліакриловою кислотою на концентрацію мономерних ланок у глобулі . . . . . 67
- КОКШАРОВА Т.В. Взаємодія 5,5-діетилбарбітуратів 3d-металів з тіосемікарбазидом . . . . . 71
- В'ЮНОВ О.І., ДУРИЛІН Д.А., КОВАЛЕНКО Л.Л., БІЛОУС А.Г. Вплив добавки нітриду бору на утворення та властивості сегнетоелектричної напівпровідникової кераміки на основі метатитанату барію-стронцію . . . . . 76
- НЕДІЛЬКО С.А., ВОЙТЕНКО Т.А. Вміст кисню та властивості системи  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) . . . . . 80
- СЕВРЮКОВ Д.В., САБОВ М.Ю., ПЕРЕШ Є.Ю., ГАЛАГОВЕЦЬ І.В., БАРЧІЙ І.Є., БЕЦА В.В. Вплив умов синтезу на термоелектричні властивості  $\text{Tl}_4\text{TiS}_4$  . . . . . 84
- АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧОВА Н.В., НЕДІЛЬКО С.Г., БОЙКО В.В., ГОМЕНЮК О.В. Взаємодія в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  . . . . . 88
- СІРЕНКО О.Г., ГУНЯ Г.М., ПРОКОПЕНКО С.Л., МІЩЕНКО В.М., ОСИПОВ В.В., ГЕРАЩЕНКО І.І. Зберігання озону в суспензіях кремнезему, модифікованого кремнійорганічними сполуками . . . . . 94
- НЕЧИПОР О.В., ГУНЬКО В.М., БАРВІНЧЕНКО В.М., ТУРОВ В.В. Адсорбційне модифікування кремнезему диоксидафталіном . . . . . 99

### Електрохімія

- КОЗІН Л.Х., ГАЙДІН О.В., ЗАРУБИЦЬКИЙ О.Г. Залежність швидкості фільтрації галію в лужних розчинах від його фізико-хімічних властивостей . . . . . 104
- КРИШТОП Ю.Г., ТРОФИМЕНКО В.В. Особливості стадії розряду при утворенні атомів цинку на піровуглецевому електроді із цинкатного розчину . . . . . 107

### Хімія високомолекулярних сполук

- МАТЮШОВ В.Ф., ЛЕБЕДЕВ Є.В., МАТЮШОВА В.Г., ГОЛОВАНЬ С.В. Органо-неорганічні полімерні матеріали на основі поліарилатоксикетонів і діоксиду титану . . . . . 113
- БОСАК В.З., ВАКУЛЮК П.В., БУРБАН А.Ф. Поверхнева модифікація полісульфононих мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону . . . . . 116

### Інформація. Хроніка

- ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ФІЗИКО-НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В УКРАЇНІ (виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія") . . . . . 121
- ЮРІЮ СЕРГІЙОВИЧУ ЛПАТОВУ — 80 років . . . . . 126

## Содержание

### Неорганическая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫК Л.П. Влияние комплексообразования ионов кобальта (II) с полиакриловой кислотой на концентрацию мономерных звеньев в глобуле . . . . .                                                  | 67 |
| КОКШАРОВА Т.В. Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом . . . . .                                                                                                                | 71 |
| ВЬЮНОВ О.И., ДУРИЛИН Д.А., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЕЛОУС А.Г. Влияние добавки нитрида бора на образование и свойства сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария–стронция . . . . . | 76 |
| НЕДИЛЬКО С.А., ВОЙТЕНКО Т.А. Содержание кислорода и свойства системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) . . . . .                                    | 80 |
| СЕВРЮКОВ Д.В., САБОВ М.Ю., ПЕРЕШ Е.Ю., ГАЛАГОВЕЦ И.В., БАРЧИЙ И.Е., БЕЦА В.В. Влияние условий синтеза на термоэлектрические свойства $\text{Tl}_4\text{TiS}_4$ . . . . .                                      | 84 |
| АНТРАПЦЕВА Н.М., ТКАЧЕВА Н.В., НЕДИЛЬКО С.Г., БОЙКО В.В., ГОМЕНЮК О.В. Взаимодействие в системе $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ . . . . .                     | 88 |
| СИРЕНКО Е.Г., ГУНЯ Г.М., ПРОКОПЕНКО С.Л., МИЩЕНКО В.Н., ОСИПОВ В.В., ГЕРАЩЕНКО И.И. Сохранение озона в суспензиях кремнезема, модифицированного кремнийорганическими соединениями . . . . .                   | 94 |
| НЕЧИПОР О.В., ГУНЬКО В.М., БАРВИНЧЕНКО В.М., ТУРОВ В.В. Адсорбционное модифицирование кремнезема диоксидафталином . . . . .                                                                                   | 99 |

### Электрохимия

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| КОЗИН Л.Ф., ГАЙДИН А.В., <span style="border: 1px solid black;">ЗАРУБИЦКИЙ О.Г.</span> Зависимость скорости фильтрации галлия в щелочных растворах от его физико-химических свойств . . . . . | 104 |
| КРИШТОП Ю.Г., ТРОФИМЕНКО В.В. Особенности стадии разряда при образовании адатомов цинка на пироуглеродном электроде из цинкатного раствора . . . . .                                          | 107 |

### Химия высокомолекулярных соединений

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МАТЮШОВ В.Ф., ЛЕБЕДЕВ Е.В., МАТЮШОВА В.Г., ГОЛОВАНЬ С.В. Органо-неорганические полимерные материалы на основе полиарилатоксикетонов и диоксида титана . . . . .        | 113 |
| БОСАК В.З., ВАКУЛЮК П.В., БУРБАН А.Ф. Поверхностная модификация полисульфоновых мембран путем УФ-инициированной привитой полимеризации N-винил-2-пирролидона . . . . . | 116 |

### Информация. Хроника

|                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В УКРАИНЕ (выездная сессия научного совета НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия") . . . . . | 121 |
| ЮРИЮ СЕРГЕЕВИЧУ ЛИПАТОВУ — 80 лет . . . . .                                                                                                         | 126 |

## Contents № 8

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| KISLENKO V.N., OLIINYK L.P. Effect of complex formation of cobalt (II) ions with polyacrylic acid on the concentration of monomer units in globule . . . . .                                       | 67 |
| KOKSHAROVA T.V. The interaction of 3d-metals 5,5-diethylbarbiturates with thiosemicarbazide . . . . .                                                                                              | 71 |
| VJUNOV O.I., DURILIN D.A., KOVALENKO L.L., BELOUS A.G. Effect of boron nitride on formation and properties of ferroelectric semiconductor ceramic based on barium–strontium metatitanate . . . . . | 76 |
| NEDILKO S.A., VOITENKO T.A. Oxygen content and properties of the system $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) . . . . .                      | 80 |
| SEVRJUKOV D.V., SABOV M.Yu., PERESH Ye.Yu., GALAGOVETS I.V., BARCHII I.Ye., BETSA V.V. Influence of conditions of synthesis on thermoelectric properties of $\text{Tl}_4\text{TiS}_4$ . . . . .    | 84 |
| ANTRAPTSEVA N.M., TKACHOVA N.V., NEDILKO S.G., BOYKO V.V., GOMENYUK O.V. Interaction in system $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ . . . . .           | 88 |
| SYRENKO Ye.G., GUNJA G.M., PROKOPENKO S.L., MYSHCHENKO V.N., OSYPOV V.V., GERASHCHENKO I.I. Storage of ozone in suspensions of silica, treat to organic silicon compounds . . . . .                | 94 |
| NECHYPOR O.V., GUN'KO V.M., BARVINCHENKO V.M., TUROV V.V. Adsorption modification of fumed silica by dihydroxynaphthalene . . . . .                                                                | 99 |

### Electrochemistry

|                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| KOZIN L.F., GAIDIN A.V., <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">ZARUBITSKIY O.G.</span> The dependence of rate of filtration of liquid gallium in alkaline solutions from its physicochemical properties . . . . . | 104 |
| KRISHTOP Yu.G., TROFIMENKO V.V. Charge transfer peculiarities during zinc adatom formation on pyrolytic carbon electrode from zincate electrolyte . . . . .                                                                        | 107 |

### Chemistry of High-Molecular Compounds

|                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| MATYUSHOV V.F., LEBEDEV Ye.V. , MATYUSHOVA V.G., GOLOVAN S.V. Organic-inorganic polymer materials based on polyarilatoxiketones and titanium dioxide . . . . . | 113 |
| BOSAK V.Z., VAKULYUK P.V., BURLAN A.F. Surface modification of polysulfonic membranes by UV-initiated graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone . . . . .  | 116 |

### Information. News Items

|                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF PHYSICAL INORGANIC CHEMISTRY IN UKRAINE (outdoor session of the scientific council of the Ukrainian NAS on the problem "Inorganic Chemistry") . . . . . | 121 |
| YURI SERGEEVICH LIPATOV is 80 years of age . . . . .                                                                                                                                 | 126 |

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

УДК 541.12

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В ГЛОБУЛЕ**

Исследовано влияние комплексообразования ионов кобальта (II) с полиакриловой кислотой на размеры клубка макромолекулы полиакриловой кислоты при 22 и 72 °С, рН 9.3 и низкой концентрации иона кобальта (II). Показано, что при 22 °С образование комплексов ограничено гибкостью макромолекулы полиакриловой кислоты, а при 72 °С протекает по первому порядку по иону кобальта (II) и иону гидроксила и по нулевому порядку — по полиакриловой кислоте. Логарифм концентрации мономерных звеньев полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы пропорционален отношению начальной концентрации звеньев полиакриловой кислоты к начальной концентрации ионов кобальта (II) в смеси. Изменение концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы полиакриловой кислоты при комплексообразовании с ионом кобальта (II) протекает по первому порядку по мономерным звеньям.

Многофункциональные полимеры используются для извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов солей как для их разделения, так и для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Эффективность применения полимеров зависит от природы функциональных групп высокомолекулярного соединения и от степени набухания макромолекулярного клубка в растворе соли. В работе [1] показано, что полиакриловая кислота и ее сополимеры образуют основные соли в диапазоне рН от 3 до 6. При рН 3 найдены константы равновесия, равные 480 для реакции полиакриловой кислоты с ионами кобальта (II) и 4.2 — для сополимера акриловой кислоты с акрилонитрилом при высокой концентрации акриловой кислоты в сополимере. При низкой концентрации акриловой кислоты в сополимере ионы кобальта (II) сополимером практически не связываются, что обусловлено низкой концентрацией ионизированных карбоксильных групп в частице сополимера, не растворимого в воде. Исследование взаимодействия ионов кобальта (II) с полиэтиленином показало [2], что координационное число катиона зависит от концентрации реагентов в водном растворе, рН среды и температуры. Константы равновесия определяются объемом глобулы полимера в растворе, который зависит и от концентрации полиэтиленина в растворе, и от рН среды. Вязкость раствора полиэтиленина практически не зависит от концентрации иона кобальта в смеси при рН раствора выше 8, что свидетельствует о незначительном влиянии ком-

плексообразования на структуру макромолекулы в растворе. При взаимодействии полиакриловой кислоты с перхлоратом гексаминкобальта образуется трехзарядный катион по типу ионных пар [3]. Однако систематические исследования влияния размеров клубка макромолекулы на степень связывания ионов металлов функциональными группами полимера не проводились. Данная работа посвящена изучению влияния степени связывания карбоксильных групп полиакриловой кислоты ионами кобальта на размеры глобулы макромолекулы и концентрацию мономерных звеньев в ней.

Для изучения реакции комплексообразования использовали полиакриловую кислоту (ПАК), полученную радикальной полимеризацией в водном растворе, переосажденную соляной кислотой и высушенную при комнатной температуре. Молекулярная масса ПАК, найденная вискозиметрическим методом, составляла  $1.1 \cdot 10^6$ . Хлорид кобальта (II) марки х.ч. применялся без дополнительной очистки.

Для приготовления смесей готовили водные растворы полиакриловой кислоты с концентрацией 5—10 % и хлорида кобальта (II) с концентрацией 10 %. Растворы полиакриловой кислоты подщелачивали раствором гидроксида натрия до рН 6—8 и медленно по каплям прибавляли рассчитанное количество раствора хлорида кобальта (II), постепенно корректируя рН среды так, чтобы не образовывалась дисперсия гидроксида кобальта (II) или нерастворимых солей кобальта с полиакриловой кислотой. После получения смеси

© В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, 2007

ее pH доводили до необходимого раствором гидроксида натрия. Смесь при перемешивании выдерживали 1—1.5 ч и при необходимости корректировали pH.

Оптическую плотность полученных растворов измеряли на спектрофотометре Spescord M-40. При чрезвычайно высокой оптической плотности растворов комплексов их разбавляли дистиллированной водой в несколько раз, а в дальнейшем реальную оптическую плотность пересчитывали с учетом разбавления. Вязкость растворов полиакриловой кислоты и ее смесей с хлоридом кобальта (II) измеряли на вискозиметре Бишофа при 22 °С.

Для проведения экспериментов при 72 °С раствор полиакриловой кислоты с pH, близким к заданному, нагревали при перемешивании до необходимой температуры, затем к нему прибавляли по каплям 1—2 мл раствора хлорида кобальта (II) и корректировали pH 1—5 каплями 10 %-го раствора гидроксида натрия до заданного значения. В ходе процесса отбирали пробы объемом 10 мл, которые быстро охлаждали льдом. Оптическую плотность и вязкость растворов измеряли, как описано выше.

Многоосновные кислоты при их значительном избытке образуют комплексы с ионом кобальта (II) в широком интервале pH. Расчет концентрации гидроксида кобальта (II) со щавелевой кислотой при пятикратном избытке последней и с учетом констант комплексов, приведенных в [4], показал (рис. 1), что при pH в диапазоне от 6 до 10 щавелевая кислота

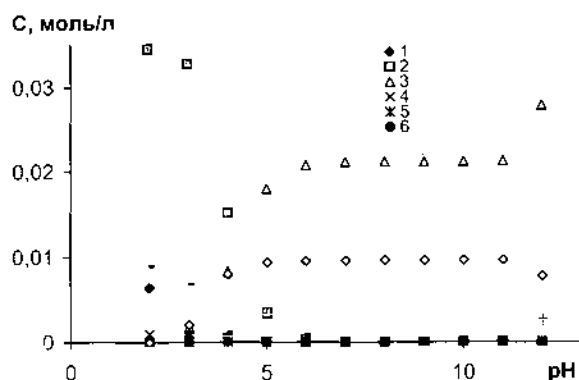


Рис. 1. Зависимость концентрации неионизированной  $\text{OxH}_2$  (1) и ионизированной  $\text{OxH}^-$  (2),  $\text{Ox}^{2-}$  (3) щавелевой кислоты, иона кобальта (II) (4) и его комплексов с гидроксильным ионом  $[\text{CoOH}]^+$  (5),  $[\text{Co}(\text{OH})_2]$  (6),  $[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$  (7) и щавелевой кислотой  $[\text{Co}(\text{Ox})]$  (8),  $[\text{Co}(\text{Ox})_2]^{2-}$  (9),  $[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{4-}$  (10) от pH среды при начальных концентрациях щавелевой кислоты 0.05 моль/л и иона кобальта (II) 0.01 моль/л.

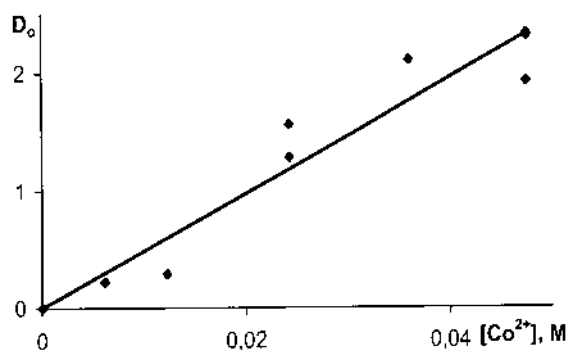


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора иона кобальта (II) и полиакриловой кислоты от начальной концентрации иона кобальта (II) в растворе при концентрации полиакриловой кислоты 9—40 г/л, pH 9.3, температуре 22 °С и длине волны 364 нм.

почти полностью диссоциирована, концентрация комплекса кобальта с тремя молекулами оксалата практически равна начальной концентрации ионов кобальта (II), а концентрация гидроксида кобальта (II) практически равна нулю. Это позволило предположить, что в этом диапазоне pH при избыточной концентрации полиакриловой кислоты ионы кобальта будут фактически полностью связаны в комплекс. Действительно, в таких условиях не наблюдается выпадения гидроксида кобальта (II). Ион кобальта (II) образует комплексы, содержащие от 2 до 4 карбоксильных групп, с уксусной, щавелевой, малеиновой, малоновой, пировиноградной и лимонной кислотами [5]. Изменение окраски раствора, содержащего ионы кобальта (II), и значительное снижение вязкости раствора комплекса полиакриловой кислоты с ионом кобальта (II) по сравнению с вязкостью раствора полиакриловой кислоты такой же концентрации при эквивалентном pH среды и ионной силе раствора свидетельствует об образовании комплекса. Линейная зависимость оптической плотности раствора от начальной концентрации ионов кобальта (II) в растворе (рис. 2) свидетельствует о преимущественном образовании комплекса одного типа. Увеличение концентрации иона кобальта (II) до 0.1 моль/л в растворе полиакриловой кислоты приводит к образованию устойчивого осадка.

Нагревание раствора комплекса кобальта (II) с полиакриловой кислотой при 65—75 °С приводит к дальнейшему росту оптической плотности в диапазоне длин волн 300—470 нм и снижению вязкости системы (рис. 3). Оптическая плотность системы на начальном участке увеличивается прак-

тически линейно (рис. 4), достигая максимума через 2—10 ч в зависимости от pH среды и начальной концентрации ионов кобальта (II) в системе. Такие изменения в системе, очевидно, обусловлены тем, что при проведении реакции при температуре 20—30 °С образуется комплекс, в котором ион кобальта связывает две карбоксильные группы полиакриловой кислоты. Связыванию третьей карбоксильной группы в комплекс препятствует достаточно большая жесткость цепи полиакриловой кислоты и то, что заряд иона комплекса кобальта снижается с 2+ до нуля при присоединении двух карбоксильных групп. Повышение температуры значительно увеличивает гибкость цепи макромолекулы и скорость отрыва молекул воды, связанных в комплекс ионом кобальта (II).

Линейные зависимости изменения оптической

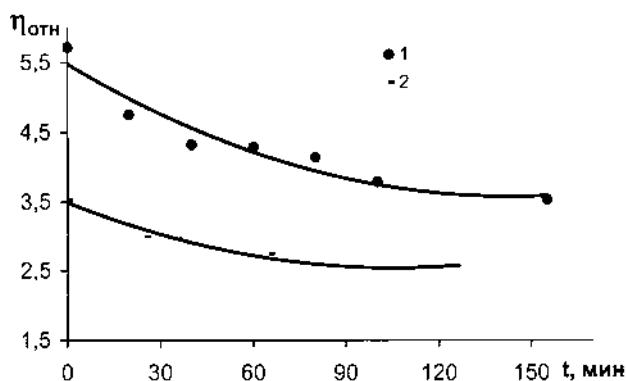


Рис. 3. Изменение относительной вязкости раствора комплекса кобальта (II) с полиакриловой кислотой во времени при начальной концентрации иона кобальта (II) 4.2 ммоль/л, полиакриловой кислоты 85 (1) и 42.5 г/л (2), pH 9.3 и температуре 72 °С.

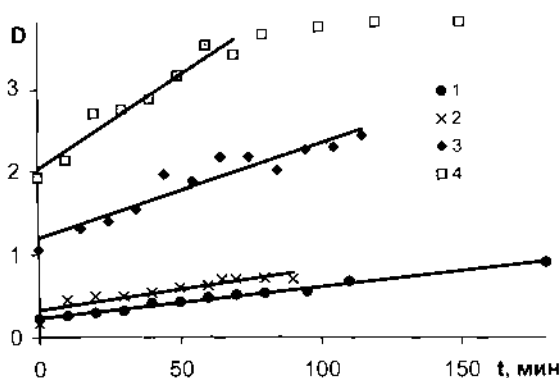


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора комплекса кобальта (II) с полиакриловой кислотой во времени при начальной концентрации полиакриловой кислоты 6.7 г/л, иона кобальта (II) 2.09 (1), 4.16 (2), 8.24 (3) и 16.2 ммоль/л (4), pH 9.2 и температуре 72 °С.

плотности растворов комплексов во времени (рис. 4) позволили рассчитать скорости процесса на начальном участке кинетической кривой. Скорость процесса возрастает с увеличением начальной концентрации ионов кобальта (II) в системе и pH среды. Порядки реакции, рассчитанные по зависимости начальной скорости процесса от концентрации реагентов в логарифмических координатах, оказались равными  $1.07 \pm 0.12$  по иону кобальта (II) и  $0.9 \pm 0.2$  — по иону гидроксила. Скорость процесса практически не зависит от начальной концентрации полиакриловой кислоты в системе.

О структурных изменениях макромолекулы полиакриловой кислоты, связанной с ионами кобальта (II), в растворе и их влиянии на возможность протекания реакции между карбоксильными группами полиакриловой кислоты и ионом кобальта можно судить по изменению вязкости растворов, содержащих различные концентрации ионов кобальта (II). С этой целью исследовали относительную вязкость растворов комплексов ионов кобальта (II) с полиакриловой кислотой, полученных при температуре 22 и 72 °С после достижения максимума оптической плотности раствора. Увеличение начальной концентрации ионов кобальта в смеси приводило к снижению относительной вязкости раствора в обоих случаях.

В работах [6—8] приведены выражения, которые описывают зависимость относительной вязкости раствора полимера от его характеристической вязкости и позволяют оценить характеристическую вязкость и объем клубка макромолекулы в разбавленном растворе. Уравнение (1) описывает зависимость объема клубка макромолекулы от молекулярной массы и качества растворителя:

$$V_{\text{макр}} = [\eta] M / N_A = KM^{\alpha+1} / N_A, \quad (1)$$

где  $V_{\text{макр}}$  — объем макромолекулярного клубка в растворе;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость;  $M$  — молекулярная масса полимера;  $N_A$  — число Авогадро;  $K$  и  $\alpha$  — константы в уравнении Марка-Хаувинка.

Из выражения (1) получено уравнение, описывающее концентрацию мономерных звеньев в единице объема клубка макромолекулы:

$$N_{\text{макр}} / V_{\text{макр}} = N_A / (KM_1)(N_{\text{макр}} M_1)^{-\alpha}, \quad (2)$$

где  $M_1$  — молекулярная масса звена полиакриловой кислоты;  $N_{\text{макр}}$  — число мономерных звеньев в макромолекуле.

Величины  $N_{\text{макр}}$  и  $M_1$  для полиакриловой кислоты с заданной молекулярной массой пос-

тоянны. Величина  $\alpha$  зависит от качества растворителя, а ионы кобальта (II), связанные в комплекс полиакриловой кислотой, фактически изменяют качество растворителя для последней, поэтому  $\alpha$  должна зависеть от количества связей, образовавшихся между ионом кобальта (II) и карбоксильными группами полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы. При низком отношении начальной концентрации ионов кобальта к начальной концентрации карбоксильных групп можно полагать, что практически все ионы кобальта связаны в комплекс с полиакриловой кислотой и величина  $\alpha$  будет зависеть от концентрации ионов кобальта (II). Так как ионы кобальта (II) снижают растворимость комплекса, величина  $\alpha$  должна уменьшаться при увеличении содержания ионов кобальта (II) в одной макромолекуле. Можно предположить, что величина  $\alpha$  линейно зависит от соотношения начальной концентрации карбоксильных групп к начальной концентрации ионов кобальта (II):

$$\alpha = A - B[\text{Co}^{2+}]/[-\text{COOH}], \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

Преобразование выражения (2) дает уравнение:

$$\lg(N_{\text{макр}}/V_{\text{макр}}) = \lg(N_A/(KM_I)) - (A - B[\text{Co}^{2+}]/[-\text{COOH}]) \lg(N_{\text{макр}}M_I). \quad (4)$$

Объединив постоянные величины, получим:

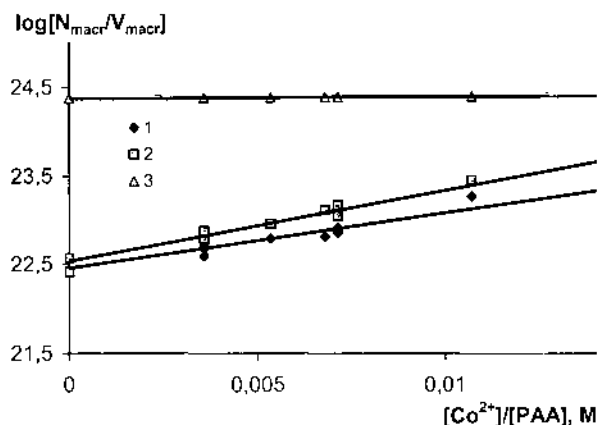


Рис. 5. Зависимость числа мономерных звеньев полиакриловой кислоты в единице объема клубка макромолекулы в растворе от отношения начальной концентрации иона кобальта (II) к начальной концентрации звеньев полиакриловой кислоты в растворе при начальной концентрации полиакриловой кислоты 42,5 и 85 г/л, pH 9,3, температуре 22 (1), 72 °C (2) и в твердой полиакриловой кислоте (3).

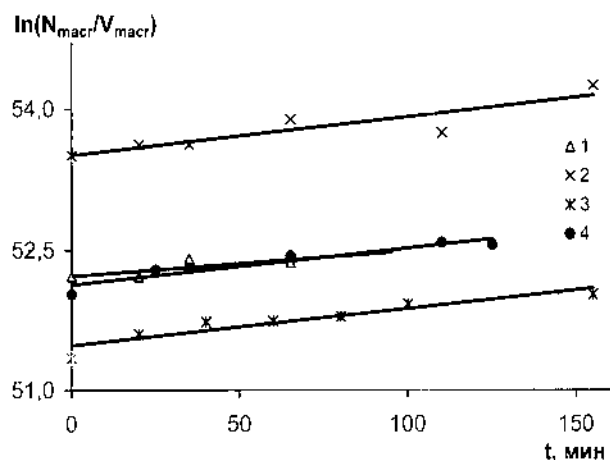


Рис. 6. Изменение во времени логарифма концентрации количества мономерных звеньев полиакриловой кислоты в единице объема клубка макромолекулы при начальной концентрации полиакриловой кислоты 85 (1, 2) и 42,5 г/л (3, 4), иона кобальта (II) 4,2 (1, 3) и 8,4 ммоль/л (2, 4), pH 9,3 и температуре 72 °C.

$$\lg(N_{\text{макр}}/V_{\text{макр}}) = \{\lg(N_A/(KM_I)) - A \lg(N_{\text{макр}}M_I)\} - \{B \lg(N_{\text{макр}}M_I)\} [\text{Co}^{2+}]/[-\text{COOH}]. \quad (5)$$

Как видно из рис. 5, при соотношении  $[\text{Co}^{2+}]/[-\text{COOH}]$ , не превышающем величину растворимости комплекса, сохраняется практически линейная зависимость концентрации мономерных звеньев полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы от этого отношения. Коэффициенты корреляции составляют 0,929 и 0,965 для комплексов, полученных при 22 и 72 °C соответственно. Величины  $\{\lg(N_A/(KM_I)) - A \lg(N_{\text{макр}}M_I)\}$  равны  $22,5 \pm 2,0$  в обоих случаях, а  $\{B \lg(N_{\text{макр}}M_I)\}$  равны 606 и 785 для комплексов, полученных при 22 и 72 °C соответственно.

Исследование изменения концентрации мономерных звеньев полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы показало, что процесс протекает по первому порядку по звеньям полиакриловой кислоты, о чем свидетельствует линейная зависимость концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы от времени в полулогарифмических координатах (рис. 6). Коэффициенты корреляции прямых превышали 0,8, что больше критического значения для уровня значимости 0,01, а константа скорости первого порядка составила  $0,0040 \pm 0,0006 \text{ мин}^{-1}$  во всех случаях.

Следовательно, комплексообразование полиакриловой кислоты с ионами многовалентных металлов приводит к уменьшению объема клубка

макромолекулы уже при низких концентрациях ионов металлов и выпадению нерастворимых частиц полимера, не достигая равновесной концентрации реагентов в системе, характерной для низкомолекулярных веществ.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив комплексоутворення йонів кобальту (II) з поліакриловою кислотою на розміри клубка макромолекули поліакрилової кислоти при 22 та 72 °C, pH 9.3 і низькій концентрації йонів кобальту (II). Показано, що при температурі 22 °C утворення комплексів обмежене гнучкістю макромолекули поліакрилової кислоти. Утворення комплексів при 72 °C протікає по першому порядку за йоном кобальту (II) та йоном гідроксилу і нулевому порядку — за поліакриловою кислотою. Логарифм концентрації мономерних ланок поліакрилової кислоти в клубку макромолекули пропорційний до відношення початкової концентрації поліакрилової кислоти до початкової концентрації йонів кобальту (II). Зміна концентрації мономерних ланок в клубку макромолекули поліакрилової кислоти при комплексоутворенні з йоном кобальту (II) протікає по першому порядку за мономерними ланками.

**SUMMARY.** An influence of the complex formation of cobalt (II) ions with polyacrylic acid on the size of the macromolecule globule of polyacrylic acid at 22 and 72 °C, pH 9/3 and low cobalt (II) ion concentration was

investigated. At the temperature of 22 °C, complex formation limits by the flexibility of polyacrylic acid macromolecule. Complex formation at 72 °C proceeds according to the first order on cobalt (II) ion and hydroxyl ion and zero order on polyacrylic acid. Logarithm of the monomer link concentration of polyacrylic acid in the macromolecule globule is proportional to the ratio of initial concentration of polyacrylic acid to the initial concentration of cobalt (II) ion in the mixture. The change of monomer link concentration in the macromolecule globule of polyacrylic acid proceeds according to the first order on the monomer links at the complex formation with cobalt (II) ion.

1. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 2. -С. 71—74.
2. Kislenco V.N., Oliynyk L.P. // J. Polym. Sci. Pt. A. -2002. -40, № 4. -P. 914—922.
3. Eldride R.J., Treluar F.E. // J. Phys. Chem. -1970. -74, № 7. -P. 1446—1449.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
5. Ритман Р., Четяну И. Неорганическая химия. -М.: Мир, 1972. -Т. 2.
6. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.
7. Кисленко В.Н. // Журн. физ. химии. -2002. -76, № 3. -С. 500—504.
8. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 4. -С. 120—125.

Национальный университет “Львівська політехніка”

Поступила 28.04.2006

УДК 546.302:547.854:547.497.1

**Т.В. Кокшарова**

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,5-ДИЭТИЛБАРБИТУРАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

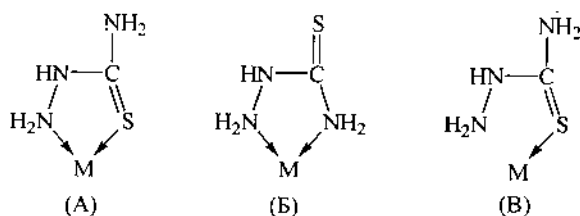
Изучено взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) с тиосемикарбазидом. Продукты взаимодействия выделены и исследованы методами химического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

5,5-Диэтилбарбитураты 3d-металлов представляют собой довольно интересные объекты. При взаимодействии в водной среде солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия (NaBarb) образуются продукты, состав которых постоянен и отвечает стехиометрии  $MBarb_n \cdot xH_2O$ , а цвета вполне характерны для соответствующих ионов в гидратированном состоянии: серовато-зеленый для хрома (III), оранжево-коричневый для железа

(III), грязно-розовый для кобальта (II), зеленый для никеля (II), голубовато-сиреневый для меди (II), белый для цинка (II). Это позволило авторам [1—3] приписать, в частности, 5,5-диэтилбарбитуратам кобальта (II) и никеля (II) составы  $MBarb_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Co, Ni$ ). Однако проведенный нами рентгеноструктурный анализ соответствующих соединений никеля (II) и цинка (II) [4] в совокупности с другими методами исследования пока-

© Т.В. Кокшарова, 2007

зал, что продукты взаимодействия солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде представляют собой не простые кристаллогидраты, а агрегаты, где аморфная гидроксо соль  $\text{МОНBarb}$  адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Представляет интерес изучить не только строение, но и реакционную способность подобных соединений по отношению к другим потенциальным лигандам. Весьма удобным для этого органическим лигандом является тиосемикарбазид (HL). Тиосемикарбазид является амбидентатным лигандом, способным при координации образовывать пятичленные металлоциклы либо связываться монодентатно через серу:



Кроме того, тиосемикарбазид способен образовывать комплексы в депротонированном состоянии. Благодаря относительно высокой прочности связи 3d-металл—сера, а также возможности образования пятичленных циклов, отличающихся большой устойчивостью, тиосемикарбазид способен вступать в комплексообразование с широким кругом солей, что и делает его удобной модельной системой для изучения реакционной способности веществ в реакциях комплексообразования.

Цель настоящей работы — выделение и исследование состава и строения продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом в водной среде.

В работе использовали хлориды кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II), 5,5-диэтилбар-

битурат натрия и тиосемикарбазид марки ч.д.а.

Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом (HL) изучали по следующей методике: 0.91 г тиосемикарбазид (0.01 моль) растворяли при нагревании в 50 мл воды. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого 5,5-диэтилбарбитурата 3d-металла, полученного по методике [4]. После прибавления всего барбитурата смесь перемешивали (Zn (II) — 30 мин, остальные металлы — по 15 мин) с помощью магнитной мешалки до тех пор, пока весь осадок не становился однородным. Затем осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе до постоянной массы. В случае Ni (II) при перемешивании смеси осадок полностью растворялся, раствор светло-синего цвета переносили в фарфоровую чашку и оставляли стоять для самопроизвольного удаления растворителя. Когда большая часть воды испарялась, выделяли осадок красноватого цвета, промывали небольшим количеством воды и сушили при 70 °C до постоянной массы.

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом представлены в табл. 1.

Данные химического анализа позволяют предположить, что для меди реализуется соединение состава  $\text{CuL(HL)(Barb)}$ . Тиосемикарбазидные комплексы аналогичного состава были получены для глицилглицината меди (II) [5]. Для никеля образуются комплексы  $\text{Ni(HL)}_2(\text{Barb})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , для кобальта —  $\text{Co(HL)}_3(\text{Barb})_3$ , при этом кобальт (II) окисляется кислородом воздуха до кобальта (III). Для цинка выделяется осадок с очень высоким содержанием металла, очевидно, представляющий собой продукт гидролиза первоначально образовавшегося комплекса. Следует отметить, что для меди (II) и для никеля (II) цвета выделяющихся в

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом

| Соединение                                                  | М, %    |           | N, %    |           | Цвет         |
|-------------------------------------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|--------------|
|                                                             | Найдено | Вычислено | Найдено | Вычислено |              |
| $\text{Co(HL)}_3(\text{Barb})_3$ (I)                        | 6.3     | 6.7       | 23.6    | 23.8      | Коричневый   |
| $\text{Ni(HL)}_2(\text{Barb})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (II) | 7.9     | 8.3       | 19.3    | 19.6      | Красно-бурый |
| $\text{CuL(HL)(Barb)}$ (III)                                | 14.6    | 15.0      | 26.6    | 26.2      | Темно-серый  |

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах тиосемикарбазида, 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, 5,5-диэтилбарбитурата натрия и тиосемикарбазид-5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов

| Соединение                                                              | $\nu$ (NH)                         | $\nu$ (C=O)                  | $\nu$ (NCS) | Теоамид    |      |      |          |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------|------------|------|------|----------|
|                                                                         |                                    |                              |             | I          | II   | III  | IV       |
| HL                                                                      | 3370, 3260, 3170                   |                              |             | 1530       | 1315 | 1000 | 800      |
| HBarb                                                                   | 3340, 3315, 3145, 3105             | 1700, 1655, 1610             |             |            |      |      |          |
| NaBarb                                                                  | 3410, 3270, 3200, 3130             | 1635, 1610                   |             |            |      |      |          |
| Co(HL) <sub>3</sub> (Barb) <sub>3</sub>                                 | 3410, 3325, 3300, 3285, 3235, 3170 | 1760, 1745, 1700, 1675, 1600 | 2090        | 1520       | 1375 | 995  | 735      |
| Ni(HL) <sub>2</sub> (Barb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> | 3600–2800 ( $\nu$ (OH))            | 1745, 1720, 1675, 1600       | 2270, 2060  | 1540       | 1375 | 1005 | 735      |
| CuL(HL)(Barb)                                                           | 3415, 3300, 3260, 3220, 3150       | 1755, 1715, 1670             | 2080        | 1575, 1505 | 1370 | 995  | 780, 745 |

твердом виде соединений и гидратированных комплексов в растворе отличаются друг от друга. Это характерно и для тиосемикарбазидных комплексов этих металлов с другими анионами. Для меди (II) из темно-синих водных растворов выпадают в осадок соединения  $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$  коричневого цвета и  $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{SO}_4$  серо-голубого цвета [6]. Для никеля (II) из голубых водных растворов были получены, в частности, коричневый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ , серый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ , зеленый  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ , а гидрат  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  сохраняет голубой цвет, характерный для раствора [7].

Анализ ИК-спектров тиосемикарбазида и продуктов его взаимодействия с барбитуратами 3d-металлов (табл. 2) показывает, что полоса теоамид II сдвигается в область более высоких частот. Частота теоамид IV понижается, при этом для комплекса меди (II) происходит ее расщепление в дублет. Полоса теоамид I ведет себя по-разному. Для комплексов кобальта (III) и никеля (II) она существенно уменьшает свою интенсивность, однако не слишком изменяется по частоте: для кобальта (III) понижается на  $10 \text{ см}^{-1}$ , а для никеля (II) на такую же величину повышается. В случае же медного комплекса изменения ее интенсивности не происходит, но наблюдается расщепление в две полосы. Весьма существенно понижение интенсивности полосы теоамид III для всех трех комплексов. Известно [8], что подобный характер изменения теоамидных полос соответствует бидентатной координации лигандов с участием атомов серы и азота, то есть реализуются хелатные узлы  $\text{Cu}(\text{NS})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NS})_2$  и  $\text{Co}(\text{NS})_3$ .

Для всех трех синтезированных комплексов в ИК-спектрах появляются весьма интенсивные полосы около  $2200\text{—}2100 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующие как в спектре исходного тиосемикарбазида, так и в спектрах барбитуратных производных. Ранее [9] было изучено взаимодействие ряда алифатических карбоксилатов меди (II)  $\text{Cu}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$  с тиосемикарбазидом и установлено, что при  $n \geq 4$  карбоксилат-анион не входит в состав продуктов реакции, а тиосемикарбазид выступает в депротонированном виде и образует соединение  $\text{CuL}_2$ , в ИК-спектре которого имеются аналогичные полосы. Область  $2200\text{—}1900 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний кумулированных двойных связей [10], в частности, для роданид-ионов. Так, в спектре комплекса  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со связью  $\text{Co}\text{—}\text{NCS}$  имеются полосы поглощения при  $2085$  и  $2067 \text{ см}^{-1}$  [11], что почти совпадает с полученными нами частотами. Группировка NCS, подобная роданогруппе, в нашем случае может возникнуть лишь в том случае, если металл связан с атомом азота, соседним с атомом углерода. Следовательно, следует предположить, что тиосемикарбазид депротонирован и образует четырехчленный цикл, где металл связан ковалентной связью с азотом и координационной связью — с серой.

Отщепившийся от тиосемикарбазида водород, очевидно, присоединяется к карбоксильной группе, что подтверждается величинами частот поглощения  $\nu$  (C=O). Полосы валентных колебаний карбонильной группы в спектрах синтезированных соединений сдвинуты в сторону больших частот не только по сравнению со спектром натриевой соли 5,5-диэтилбарбитурата, но даже и по сравне-

нию со спектром свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Это может быть свидетельством того, что в полученных нами веществах карбоксильные группы находятся не в составе анионов  $\text{COO}^-$ , а в составе протонированной группы  $\text{COOH}$ . Повышение  $\nu(\text{C}=\text{O})$  по сравнению со спектром свободной кислоты, вероятнее всего, связано с отсутствием водородных связей в группах  $\text{COOH}$  в 5,5-диэтилбарбитурат-тиосемикарбазидных комплексах металлов. В свободной кислоте присутствуют водородные связи [12], за счет чего частота  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ее ИК-спектре понижена, а при возникновении этой же кислоты без водородных связей в результате комплексообразования эта частота оказалась большей.

В спектре комплекса никеля (II) имеется весьма широкая полоса при  $3600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями  $\nu(\text{OH})$ , что под-

тверждает наличие воды в составе соединения. В то же время не удастся обнаружить в ИК-спектре данного комплекса веерных, крутильных и маятниковых колебаний, что позволяет отнести связанные молекулы воды к внешнесферным [13]. В пользу этого может свидетельствовать и относительно невысокая температура начала отщепления воды, зафиксированная методом термогравиметрии. Вместе с тем существенная ширина полосы  $\nu(\text{OH})$  и ее большая интенсивность несомненно связаны с присутствием водородных связей [13], связывающих молекулы внешнесферной воды между собой и, возможно, с 5,5-диэтилбарбитуровой кислотой.

Присутствие молекулярных форм 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в составе полученных продуктов наряду с данными ИК-спектроскопии подтверждают и результаты рентгенофазового исследования (табл. 3). Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с табличными значениями [14] показывает, что наборы межплоскостных расстояний полученных продуктов соответствуют моноклинной модификации с призматическими кристаллами 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Для исходных 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов были также получены продукты, в составе которых содержалась эта кислота, однако для простых 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов она присутствовала в тригональной полиморфной модификации [4].

Результаты термогравиметрического исследования синтезированных соединений представлены в табл. 4. Для всех простых 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов первым на термограммах наблюдался эндоэффект без потери массы, с температурой, соответствующей плавлению 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, которая, согласно литературным данным [15], составляет  $191^\circ\text{C}$ . Для их комплексов с тиосемикарбазидом картина несколько отлична. Эффект плавления кислоты проявляется лишь для никелевого комплекса, однако это второй эндоэффект для этого соединения, а первым является эндоэффект, который, очевидно, соответствует частичной потере связанной воды. Потеря массы при этом эффекте составляет 4.5 %, а вычисленное значение потери двух молекул воды равно 5.0 %. Остальные молекулы воды, также находящиеся во внешней сфере, теряются при более высоких температурах, что может быть связано с присутствием водородных связей, подтвержденным методом ИК-спектроскопии. Следовательно, для никелевого соединения можно пред-

Т а б л и ц а 3

Межплоскостные расстояния и интенсивности тиосемикарбазид-барбитуратных комплексов 3d-металлов

| $d, \text{\AA}$                             | $I/I_0, \%$ | $d, \text{\AA}$                                                         | $I/I_0, \%$ | $d, \text{\AA}$ | $I/I_0, \%$ |
|---------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| <b>Co(HL)<sub>3</sub>(Barb)<sub>3</sub></b> |             |                                                                         |             |                 |             |
| 7.88                                        | 21          | 2.86                                                                    | 41          | 3.55            | 40          |
| 5.75                                        | 33          | 2.66                                                                    | 22          | 3.47            | 22          |
| 5.32                                        | 100         | 2.60                                                                    | 7           | 3.27            | 22          |
| 4.86                                        | 18          | 2.53                                                                    | 9           | 3.03            | 38          |
| 3.86                                        | 16          | 2.46                                                                    | 6           | 2.97            | 13          |
| 3.58                                        | 12          | 2.27                                                                    | 7           | 2.88            | 26          |
| 3.25                                        | 7           | 2.23                                                                    | 8           | 2.84            | 68          |
| 3.09                                        | 10          | 2.14                                                                    | 3           | 2.77            | 96          |
| 2.87                                        | 10          | 2.08                                                                    | 4           | 2.66            | 32          |
| 2.66                                        | 10          | 1.935                                                                   | 8           | 2.60            | 77          |
| <b>CuL(HL)(Barb)</b>                        |             |                                                                         |             |                 |             |
| 7.17                                        | 7           | 1.890                                                                   | 7           | 2.53            | 14          |
| 6.45                                        | 9           | 1.805                                                                   | 7           | 2.45            | 19          |
| 5.78                                        | 52          | 1.741                                                                   | 7           | 2.25            | 18          |
| 5.32                                        | 100         | <b>Ni(HL)<sub>2</sub>(Barb)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub></b> |             |                 |             |
| 4.91                                        | 9           | 8.48                                                                    | 89          | 2.10            | 12          |
| 4.47                                        | 7           | 7.88                                                                    | 52          | 2.06            | 11          |
| 3.86                                        | 6           | 7.12                                                                    | 35          | 2.009           | 9           |
| 3.76                                        | 24          | 6.90                                                                    | 25          | 1.967           | 9           |
| 3.67                                        | 20          | 6.31                                                                    | 23          | 1.890           | 8           |
| 3.52                                        | 14          | 5.74                                                                    | 68          | 1.824           | 8           |
| 3.32                                        | 32          | 5.32                                                                    | 100         | 1.792           | 8           |
| 3.03                                        | 24          | 4.34                                                                    | 22          | 1.753           | 10          |
| 2.97                                        | 20          | 4.14                                                                    | 28          | 1.723           | 10          |
|                                             |             | 3.89                                                                    | 44          | 1.670           | 12          |
|                                             |             | 3.76                                                                    | 24          | 1.627           | 12          |

Т а б л и ц а 4

Результаты термического анализа тиосемикарбазид-5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов

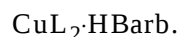
| Соединение                                                         | Эндоэффекты         |                | Экзоэффекты         |                | Общая<br>убыль массы,<br>% |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------------------|
|                                                                    | $t, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m, \%$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m, \%$ |                            |
| $\text{Co}(\text{HL})_3(\text{Barb})_3$ (I)                        | 60–148 (100)        | 17.0           | 290–400 (350)       | 15.5           | 83.3                       |
|                                                                    | 180–200 (188)       | 4.1            |                     |                |                            |
| $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{Barb})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (II) | 80–120 (90)         | 4.5            | 180–280 (220)       | 42.0           | 63.6                       |
|                                                                    | 170–180             | —              | 280–400 (350)       | 12.1           |                            |
| $\text{CuL}(\text{HL})(\text{Barb})$ (III)                         | 70–140 (98)         | 11.9           | 260–300 (290)       | 34.6           | 80.3                       |
|                                                                    | 150–190 (180)       | 11.2           |                     |                |                            |
|                                                                    | 190–220 (205)       | 21.4           |                     |                |                            |

П р и м е ч а н и е. В скобках указаны температуры максимумов эффектов.

положить следующие стадии термолитиза: 1) потеря части связанной воды, 2) плавление 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, 3) разложение с выгоранием органических фрагментов молекул.

В случае медного и кобальтового соединений первые два эндоэффекта довольно близки по температурам, затем для кобальта (III) идет экзоэффект, а для комплекса меди (II) имеются два эффекта: эндотермический и лишь затем экзотермический. Последние экзоэффекты, очевидно, соответствуют выгоранию органической части молекул.

Результаты, полученные совокупностью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии, позволяют предполагать, что продукты взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом представляют собой такие агрегаты, где аморфная соль, в которой в качестве анионов выступают депротонированные молекулы тиосемикарбазид-а, адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан следующими формулами:



Для них можно предполагать строение, представленное на схемах 1, 2.

Ранее [4] методом рентгеноструктурного анализа было показано, что исходные 5,5-диэтилбарбитураты 3d-металлов также представляют собой подобные агрегаты. Соединения такого типа, где молекула комплекса металла в момент образования сокристаллизуется с кристаллической органической молекулой, которая не проявляет значительного взаимодействия с атомом комплексообразователя, описаны в литературе и полу-

чили название решеточных аддуктов [16]. Следует отметить принципиальные моменты, отличающие полученные нами продукты от простых смесей. Во-первых, они, в отличие от механических смесей, имеют постоянный состав. Во-вторых, под микроскопом все полученные продукты имеют вид совершенно однородных черных порошков. В-третьих, наиболее характерные полосы в ИК-спектрах синтезированных соединений несколько-

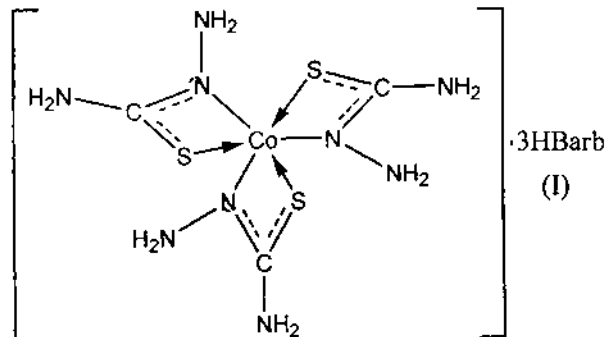
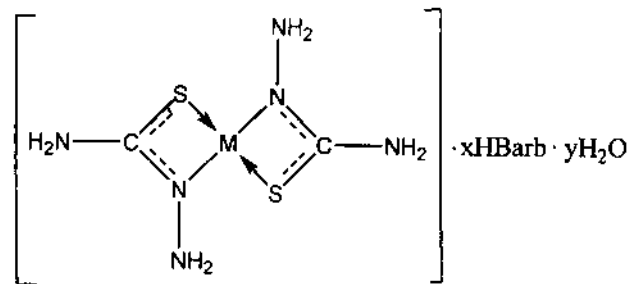


Схема 1.



$$\text{M} = \text{Ni}, x = 2, y = 6 \text{ (II)};$$

$$\text{M} = \text{Cu}, x = 1, y = 0 \text{ (III)}.$$

Схема 2.

ко отличаются от полос в спектре свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. В-четвертых, не для всех полученных продуктов на термогравиграммах присутствует эффект плавления кислоты.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено взаємодію 5,5-діетилбарбітуратів кобальту (II), нікелю (II), міді (II) та цинку з тіосемікарбазидом. Продукти взаємодії виділені та досліджені методами хімічного та рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

**SUMMARY.** The interaction of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) 5,5-diethylbarbiturates with thiosemicarbazide has been studied. The interaction products have been isolated and investigated by chemical analysis, X-ray powder diffraction study, IR spectroscopy and thermogravimetry methods.

1. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 4. -С. 1067, 1068.
2. Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Гридасова Р.К. // Там же. -1985. -**30**, № 7. -С. 1769—1773.
3. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К., Вычужанин В.А. // Там же. -1985. -**30**, № 12. -С.

3134—3138.

4. Кокишарова Т.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 81—84.
5. Кокишарова Т.В. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, № 10. -С. 1644—1648.
6. Campbell M.J., Grzeskowiak R. // J. Chem. Soc. (A). -1967. -№ 3. -Р. 396—401.
7. Кокишарова Т.В., Присяжнюк А.И. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 12. -С. 1244—1247.
8. Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. // Ind J. Chem. -1973. -**11**, № 2. -Р. 174—177.
9. Присяжнюк А.И., Кокишарова Т.В. Деп. в ВИНТИ 11 янв. 1983 г., № 184—83 Деп.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
11. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. -Київ: Вища шк., 1977.
12. Craven B.M., Vizzini E.A., Rodrigues M.M. // Acta Cryst. -1969. -**B25**. -Р. 1978—1993.
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1985.
14. ASTM Diffraction data file, Phil, 1969.
15. Краткая химическая энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1961. -Т. 1. -С. 534.
16. Lai Chian Sing, Tieknik Edward R.T. // Appl. Organomet. Chem. -2003. -**17**, № 4. -Р. 251—252; РЖХим 03.21-19В.23.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 09.12.2005

УДК 621.315.592:54-185

**О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус**

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРИДА БОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ**

Получена сегнетоэлектрическая полупроводниковая керамика на основе метатитаната бария-стронция с добавкой нитрида бора, изучены ее микроструктура и электрофизические свойства. Определены концентрационные пределы стронция и нитрида бора, в которых керамика является низкоомной и проявляет эффект положительного температурного коэффициента сопротивления при относительно низкой температуре ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ). Исследована зависимость электрофизических свойств от химического состава синтезированной керамики.

Керамика на основе сегнетоэлектрического полупроводникового метатитаната бария благодаря положительному температурному коэффициенту сопротивления (ПТКС) широко применяется в технике (термостабилизированные нагреватели, системы защиты электрических схем и др.) [1, 2]. Полупроводниковые свойства в сегнетоэлектрическом метатитанате бария образуются при частичном гетеровалентном замещении ионов бария

ионами редкоземельных элементов (донорные добавки) [3]. При использовании в качестве донорной добавки иттрия с концентрацией 0.2—0.4 % мол. керамика обладает высоким температурным коэффициентом сопротивления. Температурный интервал, в котором проявляется эффект ПТКС, связан с температурой фазового перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик (в метатитанате бария  $\approx 120^\circ\text{C}$ ). Температуру фазового перехода можно

© О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус, 2007

изменять, например, частичным замещением бария изовалентными ионами кальция, стронция, свинца [4]. Так, смещение эффекта ПТКС в низкотемпературную область наблюдается при образовании твердого раствора метатитаната бария-стронция. Однако при повышении содержания стронция в метатитанате бария сужается концентрационный диапазон донорной добавки, в котором проявляется эффект ПТКС [5] и повышается удельное сопротивление при комнатной температуре. В то же время для ряда технических нужд важно получить керамику на основе метатитаната бария-стронция, в которой данный эффект проявлялся бы при относительно низких температурах ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ), и которая была бы низкоомной при комнатной температуре ( $\rho \approx 100\text{--}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Часто при изготовлении такой керамики в качестве минерализатора используют диоксид кремния, который не входит в кристаллическую структуру. Как показали исследования, применение в качестве минерализатора бескислородных соединений ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  [6], BN [7],  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  [8]), которые в значительной степени влияют на микроструктуру и характер окислительно-восстановительных реакций, обеспечивает улучшение электрофизических свойств керамики с  $T > 120^\circ\text{C}$  (в частности, понижение удельного сопротивления при комнатной температуре). Поэтому целью данной работы было исследование возможности получения материалов, в которых эффект ПТКС проявлялся бы при низких температурах ( $\approx 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ) и которые характеризовались бы относительно низким удельным сопротивлением при комнатных температурах ( $\rho \approx 100\text{--}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

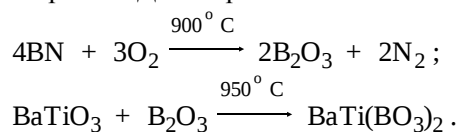
Материалы для исследования были получены методом твердофазных реакций из исходных реагентов  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  квалификации ос.ч. Стехиометрические количества данных реагентов смешивали и гомогенизировали на вибромельнице из материалов, исключаяющих намок. Синтез шихты проводили при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , в которую вводили нитрид бора BN марки х.ч. Прессовали образцы диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Обжиг проводили в воздушной атмосфере в диапазоне температур  $1300\text{--}1380^\circ\text{C}$ .

Фазовые превращения изучали методом термического анализа (прибор Q-1000 ОД-102, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), подключенного через интерфейс к компьютеру. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме в интервале  $2\theta = 10\text{--}150^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и экспозицией 10 с.

Для исследования электрофизических свойств на спеченные образцы наносили алюминиевые электроды методом выжигания пасты. Измерения проводили в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. Кратность изменения сопротивления в области ПТКС определяли как соотношение максимального удельного сопротивления ( $\rho_{\text{max}}$ ) к минимальному ( $\rho_{\text{min}}$ ). Коэффициент варисторного эффекта ( $K_{\text{вар}}$ ) определяли по формуле  $\ln(\rho_{E_1}/\rho_{E_2})/(E_1 - E_2) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{E_1}$  и  $\rho_{E_2}$  — сопротивления образца при напряженностях электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  соответственно.

Исследование влияния добавки нитрида бора на электрофизические свойства сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики проводили на образцах состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ , который, как показали наши исследования [5], лучше всего удовлетворяет поставленным требованиям. Недостатком этой керамики при использовании в качестве минерализатора диоксида кремния является высокое удельное сопротивление при комнатной температуре (таблица). Для снижения удельного сопротивления данной керамики на стадии спекания вводили минерализатор — нитрид бора.

По данным термического и рентгенофазового анализов установлено, что в системе  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$  — 10 % мол. BN наблюдается снижение температуры окисления нитрида бора на  $100^\circ\text{C}$ , по сравнению с температурой окисления индивидуального BN, в диапазоне температур  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , уменьшается количество нитрида бора и образуется фаза двойного бората бария-титана в результате взаимодействия оксида бора с метатитанатом бария, что сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА при  $950^\circ\text{C}$ :



Снижение интенсивности рефлексов твердого раствора метатитаната бария-стронция на дифрактограммах образцов после термообработки при  $1360^\circ\text{C}$  связано с образованием борсодержащих стекол  $(\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2 \text{ и } \text{Ba}_n\text{B}_2\text{O}_{3+n})$ , где  $n > 3$ ). По результатам рентгенофазового анализа присутствие индивидуальных фаз, содержащих иттрий, не выявлено, так как содержание иттрия в образцах не превышает 1 % мол.

При использовании в качестве минерализатора диоксида кремния в позисторной керамике состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$  достигается максимальная проводимость образцов при температуре спекания  $1360 \pm 5^\circ\text{C}$ . Преимуществом испо-

# Кристаллографические и электрофизические свойства керамики на основе метатитаната бария-стронция

| Параметры                                    | (Ba <sub>0.846</sub> Y <sub>0.004</sub> Sr <sub>0.15</sub> )TiO <sub>3</sub><br>+ 2 % мол. SiO <sub>2</sub> | (Ba <sub>0.846</sub> Sr <sub>0.15</sub> Y <sub>0.004</sub> )TiO <sub>3</sub> + y % мол. BN |           |           |           |           |           |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                              |                                                                                                             | y = 0.1                                                                                    | y = 0.25  | y = 0.4   | y = 0.55  | y = 0.7   | y = 1.5   |
| Параметры элементарной ячейки <i>P4mm</i>    |                                                                                                             |                                                                                            |           |           |           |           |           |
| <i>a</i> , Å                                 | 3.9866(6)                                                                                                   | 3.9866(5)                                                                                  | 3.9866(4) | 3.9866(6) | 3.9866(3) | 3.9866(5) | 3.9866(6) |
| <i>c</i> , Å                                 | 4.0281(1)                                                                                                   | 4.0281(1)                                                                                  | 4.0281(2) | 4.0281(1) | 4.0281(3) | 4.0281(2) | 4.0281(1) |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                    | 63.664(4)                                                                                                   | 63.665(4)                                                                                  | 63.664(4) | 63.663(4) | 63.664(4) | 63.666(4) | 63.664(4) |
| Фактор достоверности                         |                                                                                                             |                                                                                            |           |           |           |           |           |
| <i>R</i> <sub>B</sub> , %                    | 4.04                                                                                                        | 4.04                                                                                       | 4.04      | 4.04      | 4.04      | 4.04      | 4.04      |
| <i>R</i> <sub>f</sub> , %                    | 2.78                                                                                                        | 2.78                                                                                       | 2.78      | 2.78      | 2.78      | 2.78      | 2.78      |
| Электрофизические параметры                  |                                                                                                             |                                                                                            |           |           |           |           |           |
| <i>P</i> <sub>эксп</sub> , Г/см <sup>3</sup> | 5.42                                                                                                        | 5.42                                                                                       | 5.43      | 5.41      | 5.43      | 5.44      | 5.41      |
| <i>P</i> <sub>рент</sub> , Г/см <sup>3</sup> | 6.02                                                                                                        | 6.02                                                                                       | 6.02      | 6.02      | 6.02      | 6.02      | 6.02      |
| ρ <sub>20 °C</sub> , Ом·см                   | 10 <sup>3</sup>                                                                                             | 71.8                                                                                       | 93.4      | 103.8     | 109.5     | 118.1     | 147.7     |
| ρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub>           | 3.871                                                                                                       | 3.779                                                                                      | 3.887     | 4.202     | 4.288     | 4.233     | 4.239     |
| <i>K</i> <sub>вар</sub> , %                  | 9.991                                                                                                       | 35.51                                                                                      | 36.49     | 36.56     | 37.82     | 38.22     | 44.53     |
| <i>d</i> <sub>ср</sub> , мкм                 | 10                                                                                                          | 8                                                                                          | 8         | 6         | 5         | 4         | 10        |

льзования нитрида бора в качестве минерализатора является то, что оптимум электрофизических свойств образуется в широком температурном интервале (рис. 1) благодаря борсодержащей жидкой фазе, которая интенсифицирует формирование полупроводникового твердого раствора и керамической структуры, что важно для обеспечения высокой степени воспроизводимости.

Зависимость удельного сопротивления сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Y}_{0.004}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN от содержания нитрида бора представлена на рис. 2. При малых содержаниях нитрида бора (до 0.1 %

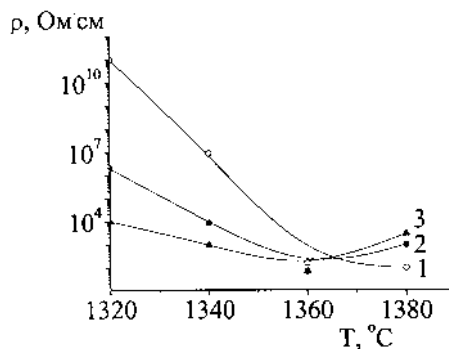


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления керамики от температуры спекания:

- 1 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 2$  % мол.  $\text{SiO}_2$ ;
- 2 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.1$  % мол. BN;
- 3 —  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 1.5$  % мол. BN.

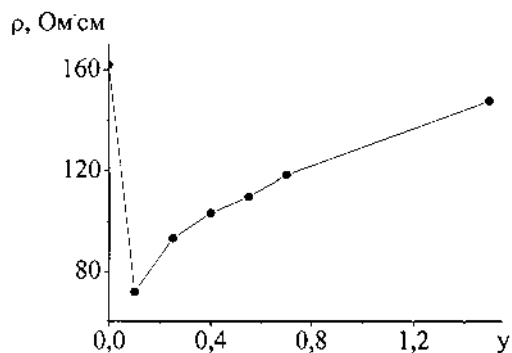


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN от содержания нитрида бора.

мол.) удельное сопротивление образцов снижается, что связано с образованием слабовосстановительной атмосферы в результате окисления BN (на стадии нагрева керамики в процессе спекания), а также с формированием борсодержащей жидкой фазы, которая препятствует глубокому окислению зерен (на стадии охлаждения). В последнем случае происходит процесс “смачивания” границ зерен, при котором скорость диффузии кислорода в объем зерна уменьшается [8]. С дальнейшим ростом содержания минерализатора наблюдается плавное увеличение удельного сопротивления образцов, так как происходит повышение содержания непроводящей жидкой фазы на границе зерен.

Повышение содержания жидкой фазы между зернами в позисторной керамике также влияет на характер эффекта ПТКС. А именно, с ростом содержания нитрида бора удельное сопротивление образцов в области температур 200—400 °С слабо изменяется (рис. 3). Это связано с тем, что при высоких температурах электрофизические свойства керамики преимущественно определяются свойством диэлектрической фазы на границе зерен [10]; в межзеренном пространстве присутствует несегнетоэлектрическая фаза, свойства которой мало зависят от температуры, следовательно, удельное сопротивление в температурном диапазоне 200—400 °С изменяется незначительно. Кроме этого, с ростом содержания нитрида бора в позисторной керамике наблюдается рост кратности изменения сопротивления в области ПТКС, что важно для ее технического применения (см. рис. 3, а).

Исследования микроструктуры керамики системы  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN показывают, что при введении нитрида бора наблюдается уменьшение размеров кристаллитов (рис. 4), однако при содержании BN выше 1.5 % мол. в межзеренном пространстве образуется избыточное количество боросодержащей жидкой фазы, что приводит к нежелательному росту зерен.

Изменение сопротивления сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики при прило-

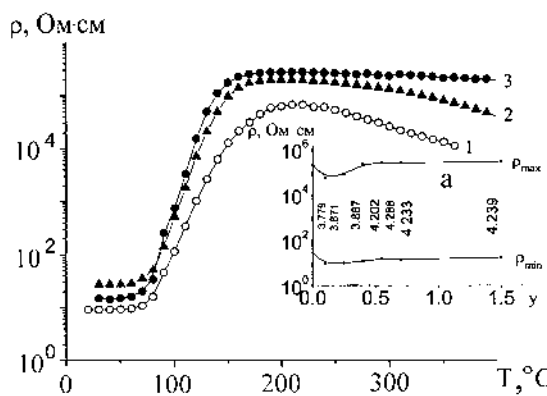


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 0.1 BN (1); 0.7 BN (2); 1.5 BN (3); а — зависимость максимального и минимального удельного сопротивления керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN от содержания нитрида бора (цифры — значения  $\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})$ ).

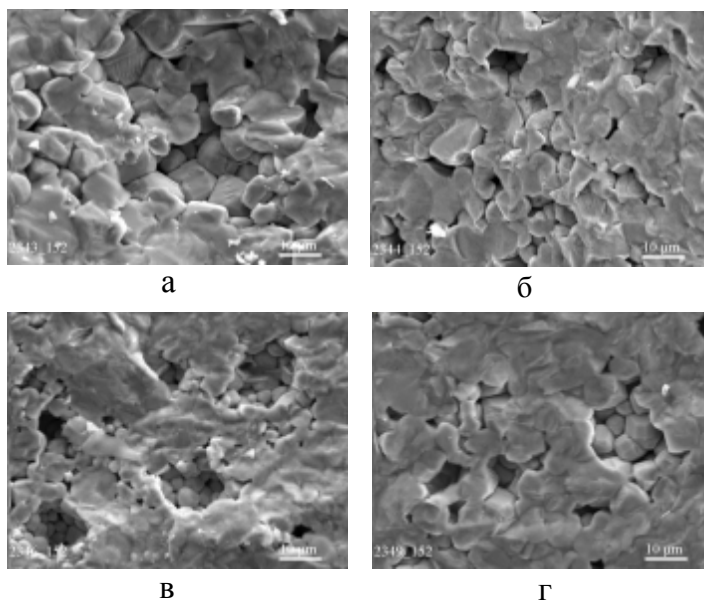


Рис. 4. Фотографии микроструктуры керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 2  $\text{SiO}_2$  (а); 0.1 BN (б); 0.7 BN (в); 1.5 BN (г).

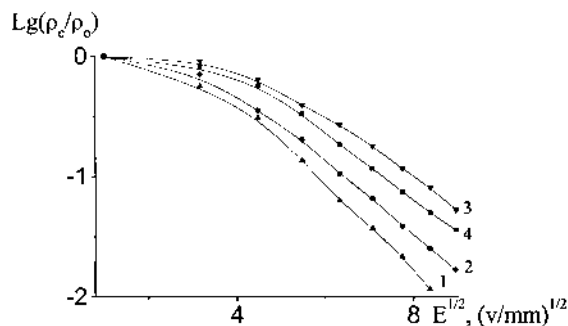


Рис. 5. Зависимость нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля керамики состава  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$  с различным содержанием минерализатора (% мол.): 2  $\text{SiO}_2$  (1); 0.1 BN (2); 0.7 BN (3); 1.5 BN (4).

жении внешнего электрического поля (варисторный эффект) является важным техническим требованием. Анализ зависимости нормированного удельного сопротивления от напряженности электрического поля образцов систем  $(\text{Ba}_{0.846}\text{Sr}_{0.15}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + y$  % мол. BN с различным содержанием нитрида бора показывает, что удельное сопротивление керамики в меньшей степени зависит от величины напряженности электрического поля по сравнению с образцом этой же системы, но в которой в качестве минерализатора используется диоксид кремния (рис. 5). Также наблюдается зависимость варисторного эффекта от микроструктуры сегнетоэлектрической полупровод-

никовой керамики, а именно, в мелкозернистой керамике варисторный эффект меньше. Это объясняется тем, что напряжение внешнего электрического поля распределяется преимущественно по диэлектрическим границам зерен. В керамике с меньшим размером зерен количество диэлектрических границ на единицу объема больше по сравнению с крупнозернистой керамикой, следовательно, варисторный эффект меньше.

Таким образом, при исследовании влияния нитрида бора на синтез и электрофизические свойства керамики на основе метатитаната бария-стронция установлено, что в процессе окисления BN происходит образование борсодержащей жидкой фазы, которая препятствует глубокому окислению зерен, а также интенсифицирует процессы формирования полупроводникового твердого раствора и керамической структуры. Это позволило синтезировать низкоомную керамику при комнатной температуре ( $\rho \approx 100\text{—}200\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), в которой эффект ПТКС проявляется при относительно низких температурах ( $\approx 60\text{—}70^\circ\text{C}$ ).

**РЕЗЮМЕ.** Отримано сегнетоелектричну напівпровідникову кераміку на основі метатитанату барію-стронцію з домішкою нітриду бору, вивчені її мікроструктура та електрофізичні властивості. Досліджено концентраційні межі стронцію та нітриду бору, в яких кераміка є низкоомною і проявляє ефект позитивного темпера-

турного коефіцієнта опору при відносно низькій температурі ( $\approx 60\text{—}70^\circ\text{C}$ ).

**SUMMARY.** Ferroelectrics-semiconductors based on barium-strontium titanate doped with boron nitride have been synthesized. Microstructure and electrophysical properties of synthesized ceramics have been studied. Concentration ranges of strontium and boron nitride, within which ceramics have low resistivity at room temperature and positive temperature coefficient of resistivity in the temperature range above  $T \approx 60\text{—}70^\circ\text{C}$ , have been determined.

1. Ford R., Khan H. // J. Appl. Phys. -1987. -**61**, № 6. -P. 2381—2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. // Sensors and actuators. A. Phys. -1995. -**50**, № 1–2. -P. 39—44.
3. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. // Key Engineering Materials. -1997. -**132–136**, № 1. -P. 1313—1316.
4. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 181—186.
5. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 11. -С. 3—7.
6. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Ковыляев В.В. // Там же. -1996. -**62**, № 6. -С. 75—78.
7. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 3. -С. 13—18.
8. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 2. -С. 3—8.
9. Нейпор В.С., Самсонов Г.В. // Журн. прикл. химии. -1957. -**30**, № 11. -С. 1584—1588.
10. Раевский И.П., Павлов А.Н., Бондаренко Е.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1990. -**54**, № 4. -С. 760—763.

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

Поступила 19.07.2006

УДК 546.87'42'41'56'65

**С.А. Недилько, Т.А. Войтенко**

## **СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ ( $\text{Ln} \text{ — La, Nd, Y, Ho, Lu}$ )**

Твердофазным методом с предварительным получением прекурсора синтезированы образцы состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} \text{ — La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ). Исследованы область гомогенности, структурные и электрофизические характеристики, кислородная стехиометрия образцов в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} \text{ — La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ) от степени замещения  $x$  и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^{\text{on}}$ . Изучено влияние условий термической обработки на величину кислородного индекса и критическую температуру. Показано, что границы области гомогенности уменьшаются от  $\text{Lu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) к  $\text{La}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы на основе купратов висмута и редкозе-

мельных элементов применяются в микроэлектронике, медицине и технике [1]. Хотя структурные

© С.А. Недилько, Т.А. Войтенко, 2007

и резистивные характеристики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Bi-2212) исследованы достаточно детально [2, 3], до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о взаимосвязи кислородной стехиометрии в этих соединениях с температурой перехода в сверхпроводящее состояние [4—6].

Особенности кристаллического строения соединений состава Bi-2212 дают возможность варьированием катионного состава, в частности замещением  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ , изменять кислородную стехиометрию и исследовать ее влияние на свойства данных соединений [7]. Одновременно при изучении вопросов синтеза ВТСП необходимо исследовать влияние газовой среды отжига образцов и режима их охлаждения на изменение кислородной стехиометрии и интенсивность процессов фазообразования и сверхпроводящие свойства получаемых материалов. Такие исследования позволяют находить возможные связи между данными процессами и величиной кислородного индекса  $z$  [6, 8], что позволит изучить влияние на сверхпроводящие свойства структурных характеристик, химического состава и кислородной стехиометрии. Нахождение такой взаимосвязи актуально для понимания как природы свойств этих соединений, так и оптимизации их физико-химических параметров, важных с точки зрения практического применения ВТСП-материалов.

Цель данной работы — изучение влияния частичного замещения висмута на лантаноиды в ВТСП-керамике состава Bi-2212 на ее структурные параметры, электрофизические свойства и кислородную стехиометрию.

Поликристаллические образцы сложных купратов висмута  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) получали двухстадийным твердофазным методом с предварительным получением прекурсора [9]. Все исходные вещества были квалификации не ниже х.ч. Содержание катионов кальция, стронция, редкоземельных элементов и меди определяли трилометрическим титрованием [10]. На первой стадии синтеза получали прекурсор. Для этого порошки  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  смешивали в стехиометрическом соотношении 2:1:2, тщательно перетирали и отжигали в муфельной печи при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Полноту отжига  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов проверяли ИК-спектроскопическим методом. К синтезированному прекурсору добавляли рассчитанные количества оксидов висмута, лантана, иттрия, гольмия и карбоната лютеция, тщательно гомогенизировали смесь в агатовой ступке, прессовали таблетки и отжигали при  $840^\circ\text{C}$  на протяжении 72 ч с

промежуточным перетиранием.

ИК-спектры поглощения продуктов отжига записывали на спектрофотометре UR-10 в области  $1200—1800\text{ см}^{-1}$ , в таблетках с KBr. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек определяли рентгенографически на порошках (ДРОН-3М;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с Ni-фильтром). Дифрактограммы записывали со скоростью 1 град/мин. Резистивные измерения проводили в интервале температур  $300—78\text{ K}$  стандартным четырехконтактным методом с использованием индий-галлиевой эвтектики.

Содержание кислорода определяли методом иодометрического титрования [11].

Рентгенографические исследования образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) показали, что границы области гомогенности зависят от порядкового номера РЗЭ. Так, для  $\text{Ln} — \text{La}$  образцы гомогенны при  $0 \leq x \leq 0.15$ , для  $\text{Ln} — \text{Nd}, \text{Y} — 0 \leq x \leq 0.2$ , для  $\text{Ln} — \text{Ho} — 0 \leq x \leq 0.25$  и для  $\text{Ln} — \text{Lu} — 0 \leq x \leq 0.3$ . При больших значениях  $x$  на дифрактограммах наряду с фазой Bi-2212 появляется примесь фазы Bi-2201, а также  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ . С увеличением степени замещения  $x$  изменяются параметры элементарной ячейки по сравнению с чистой Bi-2212-фазой. В системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) область гомогенности уменьшается от  $\text{Lu}^{3+}$  к  $\text{La}^{3+}$ . Данный факт можно объяснить разными значениями ионных радиусов катионов, в частности  $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{La}^{3+}) < r(\text{Bi}^{3+})$ .

Для уточнения границ гомогенности микроструктуру образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Полученные данные подтвердили результаты рентгенофазового анализа.

Рентгенографические исследования показали, что в системе  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) для  $\text{Ln} — \text{La}$  с увеличением степени замещения  $x$  наблюдается увеличение параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  (табл. 1). Возможно, это объясняется тем, что при замещении висмута на лантан увеличивается количество ионов  $\text{Bi}^{5+}$ . Для  $\text{Ln} — \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$  с увеличением степени замещения  $x$  параметры  $a$  и  $c$  уменьшаются, что приводит к уменьшению и объема элементарной ячейки  $V$  (табл. 1). Такое уменьшение объясняется меньшими значениями ионных радиусов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r=1.109\text{ \AA}$ ),  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=1.019\text{ \AA}$ ),  $\text{Ho}^{3+}$  ( $r=1.015\text{ \AA}$ ),  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r=0.977\text{ \AA}$ ) по сравнению с ионным радиусом висмута ( $r=1.17\text{ \AA}$ ).

Измерение электрического сопротивления об-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки, электрофизические свойства и содержание кислорода в образцах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu

| Состав                                                         | $x$  | $T_c^{\text{он}}$ | $\Delta T_c$ | $y$  | $z$  | $a$ , нм | $c$ , нм | $V$ , нм <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------------------|------|-------------------|--------------|------|------|----------|----------|-----------------------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$                | 0    | 94                | 3            | 8.20 | 0.20 | 0.3824   | 3.070    | 0.449                 |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ | 0.1  | 93                | 4            | 8.17 | 0.17 | 0.3829   | 3.070    | 0.450                 |
|                                                                | 0.15 | 92                | 3            | 8.17 | 0.17 | 0.3829   | 3.075    | 0.451                 |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ | 0.1  | 92                | 3            | 8.17 | 0.17 | 0.3824   | 3.070    | 0.449                 |
|                                                                | 0.15 | 92                | 3            | 8.16 | 0.16 | 0.3823   | 3.064    | 0.448                 |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  | 0.2  | 91                | 4            | 8.16 | 0.16 | 0.3823   | 3.048    | 0.446                 |
|                                                                | 0.1  | 92                | 4            | 8.16 | 0.16 | 0.3824   | 3.064    | 0.448                 |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ | 0.2  | 91                | 4            | 8.16 | 0.16 | 0.3822   | 3.051    | 0.445                 |
|                                                                | 0.1  | 92                | 4            | 8.16 | 0.16 | 0.3824   | 3.070    | 0.444                 |
| $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ | 0.2  | 91                | 4            | 8.15 | 0.15 | 0.3815   | 3.053    | 0.444                 |
|                                                                | 0.25 | 91                | 5            | 8.15 | 0.15 | 0.3813   | 3.053    | 0.444                 |
|                                                                | 0.1  | 91                | 4            | 8.13 | 0.13 | 0.3819   | 3.062    | 0.447                 |
|                                                                | 0.2  | 91                | 4            | 8.13 | 0.13 | 0.3817   | 3.055    | 0.445                 |
|                                                                | 0.3  | 90                | 4            | 8.11 | 0.11 | 0.3812   | 3.054    | 0.444                 |

разцов в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) при температурах 77–300 К показало, что для гомогенных образцов сверхпроводящий переход наблюдается при температуре выше 77 К (табл. 1). Образцы, содержащие примесные фазы при температурах выше 77 К, в сверхпроводящее состояние не переходят.

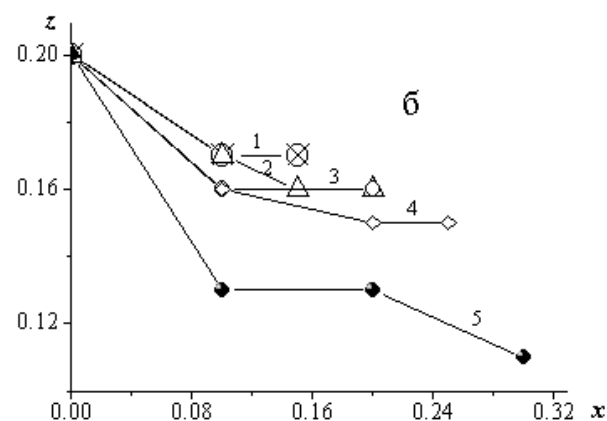
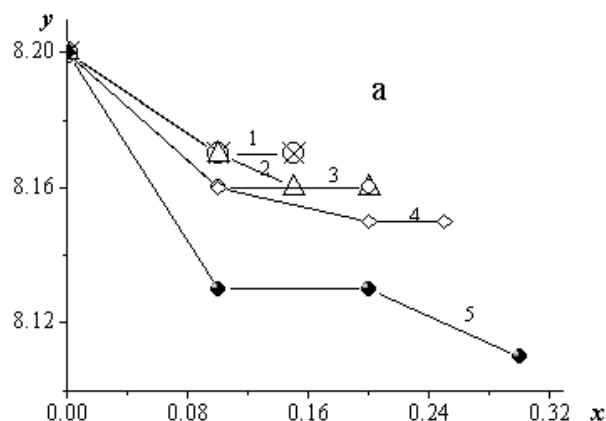
В случае замещения  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  снижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, вероятно, связано как с уменьшением ионных радиусов катионов РЗЭ по сравнению с ионами висмута, так и с тем, что, в отличие от ионов вис-

мута, катионы РЗЭ не могут проявлять степень окисления +5.

Анализируя данные электрофизических измерений (табл. 1), можно предположить наличие связи между степенью замещения  $x$  и критической температурой ( $T_c$ ). Так, температура перехода в сверхпроводящее состояние для образцов с замещениями  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}$  снижается, по сравнению с чистой Bi-2212-фазой. С увеличением степени замещения  $x$  для образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , где Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu, происходит снижение критической температуры.

Для изучения взаимосвязи между содержанием кислорода и степенью замещения  $x$  было определено общее содержание кислорода ( $y$ ) и содержание мобильного кислорода ( $z$ ) в образцах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) (рисунк, а, б). Из рисунка видно, что увеличение  $x$  до 0.1 приводит к понижению общего содержания кислорода  $y$  до 8.17 для Ln — La, 8.17 — для Ln — Nd, 8.16 — для Ln — Y, Ho, 8.13 — для Ln — Lu по сравнению с чистой Bi-2212-фазой ( $y=0.2$ ).

Дальнейшее возрастание степени замещения  $x$  существенно не влияет на содержание общего кислорода, поскольку происходит замещение трехвалентного висмута на трехвалентный катион редкоземельного элемента, кроме того, разница в радиусах катионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  — La, Nd, Y) не является значительной. Только для Ln — Ho при



Зависимость содержания общего кислорода  $y$  (а) и активного кислорода  $z$  (б) от степени замещения  $x$  для соединений состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ : 1 — Ln — La, 2 — Ln — Nd, 3 — Ln — Y, 4 — Ln — Ho, 5 — Ln — Lu.

$x=0.2$  и  $\text{Ln} - \text{Lu}$  при  $x=0.3$  значения  $y$  уменьшаются до 8.15 и 8.11 соответственно. Для этих катионов разница в ионных радиусах является более существенной. При замещении трехвалентного катиона  $\text{Bi}^{3+}$  на трехвалентный катион редкоземельного элемента  $\text{Ln}^{3+}$  зависимость содержания активного кислорода ( $z$ ) от степени замещения  $x$  (рисунок, б) идентична зависимости общее содержание кислорода  $y$  — степень замещения  $x$  (рисунок, а). Избыточный кислород при этом, наиболее вероятно, занимает вакантные позиции в слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , что согласуется с данными работ [6, 8].

Показано, что для соединений состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ) не наблюдается однозначной связи между значением содержания общего кислорода (а соответственно и кислородного индекса  $z$ ) и степенью замещения  $x$ , а также между величинами  $T_c$  и кислородной стехиометрией (табл. 1). Величина кислородного индекса  $z$ , скорее всего, определяется ионным радиусом катиона редкоземельного элемента.

Исследование влияния условий термообработки, в частности режима прокаливания образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ) в токе кислорода, на кислородную стехиометрию проводили на образцах с  $x=0.1$  как наиболее оптимальных по содержанию редкоземельного элемента. В табл. 2 приведены значения критической температуры  $T_c$ , общего содержания кислорода  $y$  и активного кислорода  $z$  в зависимости от режимов охлаждения. Как видно из таблицы, дополнительная термическая обработка образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ) влияет на сверхпроводящие характеристики образцов. Прокаливание в атмосфере кислорода приводит к потере образцами сверхпроводящих свойств при температурах выше 77 К. Существенного влияния на содержание кислорода окисление ВТСП материалов не имеет. Незначительное изменение индексов  $y$  и  $z$  находится в пределах ошибки титрования.

Таким образом, определены границы гомогенности в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ) и исследован фазовый состав синтезированных образцов. Показано наличие взаимосвязи между составом образцов и критической температурой. Установлено также, что в отличие от соединений типа  $\text{Ln}123$  для образцов состава  $\text{Bi-2212}$  изменение величины кислородного

Т а б л и ц а 2

Электрофизические свойства и содержание кислорода в зависимости от условий термообработки образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ , где  $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$

| Состав                                                                 | $T_c$ | $y$  | $z$  | $y_2$ | $z_2$ |
|------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|-------|-------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$                    | 94    | 8.2  | 0.2  | 8.18  | 0.18  |
| $\text{Bi}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ | 93    | 8.17 | 0.17 | 8.17  | 0.17  |
| $\text{Bi}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ | 92    | 8.17 | 0.17 | 8.15  | 0.15  |
| $\text{Bi}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  | 92    | 8.16 | 0.16 | 8.15  | 0.15  |
| $\text{Bi}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ | 92    | 8.16 | 0.16 | 8.13  | 0.13  |
| $\text{Bi}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ | 91    | 8.13 | 0.13 | 8.13  | 0.13  |

П р и м е ч а н и е.  $T_c$ ,  $y$ ,  $z$  — отжиг в атмосфере воздуха;  $y_2$ ,  $z_2$  — в токе кислорода.

индекса не приводит к изменению структуры кристаллической решетки и практически не меняет критическую температуру.

**РЕЗЮМЕ.** Твердофазным методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано матеріали складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ). Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу стехіометрію систем  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) від ступеня заміщення  $x$  та температури переходу у надпровідний стан  $T_c^{\text{он}}$ . Вивчено вплив умов термічної обробки на величину кисневого індексу та критичну температуру. Показано, що межі гомогенності зменшуються від  $\text{Lu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) до  $\text{La}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).

**SUMMARY.** The samples  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) were synthesized using the solidphase technique with precursor.  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd, Y, Ho, Lu}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ), a homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen stoichiometry depend on their composition ( $x$ ) and  $T_c^{\text{on}}$  value was study. Establishing, that the homogeneity region becomes narrower when going from  $\text{La}^{3+}$   $0 \leq x \leq 0.15$  to  $\text{Lu}^{3+}$   $0 \leq x \leq 0.3$ . Shown, that the value of  $T_c^{\text{on}}$  does not depend on the value of oxygen index  $z$ .

1. Третьяков Ю.Д., Е.А. Гудилин Е.А. // Успехи химии. -2000. -89, № 1. -С. 1—34.
2. Высокотемпературная сверхпроводимость / Под ред. А.А. Киселева. -Л.: Машиностроение, 1990. -Вып. 1.
3. Tsu F.I., Wang J.L., Babcock S.E. et al. // Physica C. -2001. -349. -P. 8—18.
4. Pham A.O., Hervieu M., Maignan A. // Ibid. -1992. -194. -P. 243—252.
5. Krishnaraj P., Lelovic M., Erer N.G. et al. // Ibid.

- 1995. -246, № 3–4. -Р. 271—276.
6. Бобылев И.Б., Зюзева Н.Л., Дерягина Л.Н. и др. // Неорган. материалы. -2000. -36, № 11. -С. 1362—1368.
  7. Antson O.K., Karlemo T.T., Karppinen M.J., Ullakko K.M. // Physica C. -1991. -173. -Р. 65—74.
  8. Черняев С.В., Кудра М.М., Можжев А.П. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 4. -С. 571—576.
  9. Неділько С., Войтенко Т. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -Вип. 45. -С. 67—73.
  10. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
  11. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. -1991. -4, № 7. -С. 1391—1399.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 23.06.2006

УДК 546.548.55

**Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.В. Галаговець, І.С. Барчій, В.В. Беца**

### **ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Tl_4TiS_4$**

Запропоновано новий спосіб отримання синтезу  $Tl_4TiS_4$ , вивчено вплив технологічних умов синтезу на термоелектричні властивості  $Tl_4TiS_4$ . Встановлено, що оптимізація умов синтезу звужує інтервал максимальних додатних значень коефіцієнту термо-ЕРС на 60 градусів та зменшує температуру зміни знаку коефіцієнту термо-ЕРС. Негативний ефект зменшення робочого інтервалу температур компенсується вищими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС у діапазоні температур 400—470 К.

Попередні дослідження термоелектричних властивостей монокристалічних зразків  $Tl_4TiS_4$  показали їх конкурентоспроможність за термоелектричними параметрами з матеріалами, що вже використовуються на практиці [1]. Запропонований авторами [1] метод вирощування монокристалів  $Tl_4TiS_4$  (спрямована кристалізація за Бріджменом) та його технологічні умови (швидкість переміщення фронту кристалізації, температурний градієнт у точці кристалізації, форма ростової ампули) є близькими до оптимальних. Однак тривалість синтезу (більше 30 діб) вихідної шихти із бінарного  $Tl_2S$  та елементарних  $Ti$  і  $S$  ставить під сумнів економічну доцільність практичного використання  $Tl_4TiS_4$  у робочих елементах термоелектричних пристроїв.

Метою даного дослідження було не тільки оптимізувати умови синтезу  $Tl_4TiS_4$ , але і вивчити їх вплив на термоелектричні властивості  $Tl_4TiS_4$ . Пов'язано це з тим, що фізичні властивості твердих речовин атомарної будови суттєво залежать від умов синтезу.

Удосконалити умови синтезу можна було зміною як зовнішніх умов (у нашому випадку це, в першу чергу, температура), так і внутрішніх — фізико-хімічної природи реакційної суміші шляхом використання інших вихідних компонентів. З огляду на те, що завдання полягало в оптимізації режиму синтезу при одночасному збереженні ви-

соких термоелектричних характеристик  $Tl_4TiS_4$ , було вирішено здійснити це при мінімальних змінах умов, щоб не викликати погіршення термоелектричних властивостей.

У зв'язку з цим для вдосконалення температурних режимів синтезу  $Tl_4TiS_4$  було проведено термографічне дослідження процесу взаємодії стехіометричних кількостей  $Tl_2S$ , елементарних титану та сірки.

Сульфід талію (I) синтезували у відкачаних кварцевих ампулах шляхом сплавлення талію марки ТІ-000 та сірки ос.ч. 16-3 у полум'ї газового пальника з наступною гомогенізацією продукту протягом трьох діб в електричній печі опору при температурі, що перевищувала плавлення  $Tl_2S$  на 50—70 К. Ідентифікацію синтезованого  $Tl_2S$  здійснювали методом диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Термограма одержаної сполуки характеризується одним ендотермічним ефектом при 724 К. За даними РФА побудовано штрих-діаграму сполуки  $Tl_2S$ , яка добре узгоджується з дифрактограмою, розрахованою теоретично на основі літературних даних. Результати ДТА і РФА однозначно підтверджують утворення сполуки  $Tl_2S$ .

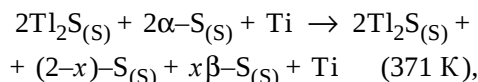
Для вивчення процесу взаємодії вихідних компонентів при синтезі  $Tl_4TiS_4$  дрібнодисперсну і ретельно перемішану суміш  $Tl_2S$ ,  $S$  і  $Ti$  (йодидний, 99.999 % мас.  $Ti$ ), взятую у стехіометричному

співвідношенні загальною наважкою 1 г, поміщали у кварцевий контейнер спеціальної форми, який вакуумували до 0.13 Па і запаювали.

ДТА проводили за стандартною методикою [2]. Використовували хромель-алюмелеву термопару, реєструючим пристроєм слугував двокоординатний самописець-потенціостат ПДА-0001. Ефекти реєстрували за методом Ле-Шательє-Саладена в координатах  $\Delta T = f(T)$ . Як еталон у процесі термографування використовували прожарений оксид алюмінію  $Al_2O_3$ . Швидкість нагріву становила 4 К/хв.

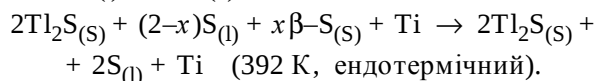
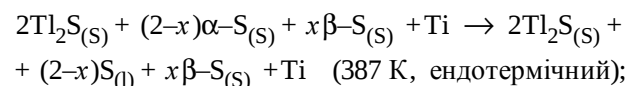
На термограмі процесу взаємодії реакційної суміші  $2Ti_2S + Ti + 2S$  (рис. 1) спостерігали 8 ендотермічних і 3 екзотермічних ефекти.

Аналіз термограми показує, що перший ендотермічний ефект відповідає поліморфному перетворенню ромбічної сірки у моноклінну:



де  $\alpha-S$  — ромбічна модифікація сірки;  $\beta-S$  — моноклінна модифікація сірки;  $(s)$ ,  $(l)$  — індекси, що показують агрегатний стан, твердий і рідкий відповідно;  $x$  — стехіометричний коефіцієнт,  $0 < x < 2$ .

Наявність ефектів плавлення обох модифікацій сірки засвідчує, що поліморфне перетворення (за умов проведення експерименту) реалізується не для всієї сірки:



Далі відбувається процес взаємодії сірки і  $Ti_2S$

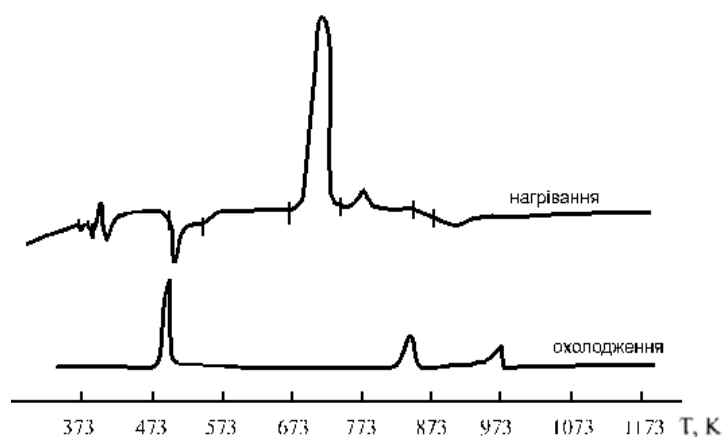


Рис. 1. Термограма процесу взаємодії суміші  $2Ti_2S + Ti + 2S$ .

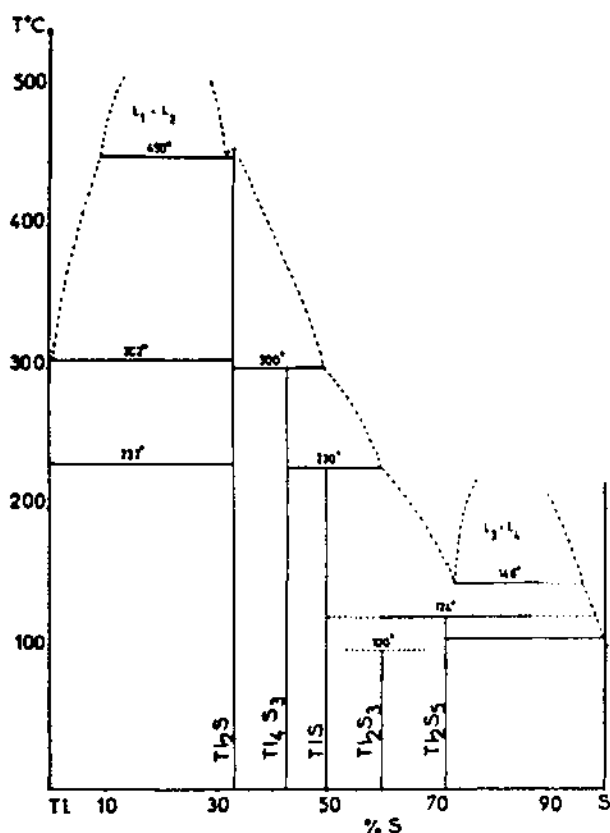
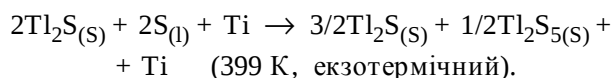
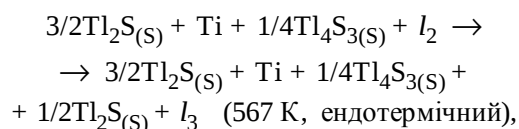
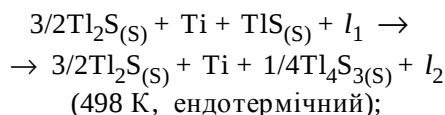
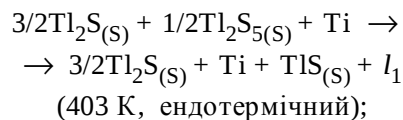


Рис. 2. Діаграма стану системи  $Ti-S$  [3].

з утворенням полісульфідної фази  $Ti_2S_5$  (найбільш збагачений сіркою сульфід талію):



Наступні три ендотермічні ефекти відповідають температурам перитектичного розкладу різних сульфідних фаз талію, що добре узгоджується з фазовою діаграмою стану системи  $Ti-S$  (рис. 2):



де  $l_1-l_3$  — розплави невизначеного складу.

Ще до плавлення сульфиду талію (I) спостерігається значний екзотермічний ефект при 673 К. Скоріше за все, при цій температурі починається взаємодія компонентів суміші із залученням титану, а оскільки  $\text{Ti}_2\text{S}$  знаходиться ще у твердому стані, то, мабуть, титан реагує із перитектичним розплавом невизначеного складу. Зауважимо, що стехіометричні коефіцієнти у вищенаведених рівняннях деякою мірою умовні, оскільки рівноважний стан при термографуванні навряд чи досягається і ступінь перитектичних перетворень не обов'язково є стовідсотковим. При 748 К спостерігається ще один екзотермічний ефект. Імовірно, що до хімічної взаємодії долучається вже розплавлений при цій температурі  $\text{Ti}_2\text{S}$ . Щодо ендотермічних ефектів при 890 і 910 К, то вони можуть відповідати як фазовому перетворенню, так і плавленню евтектичних сумішей продуктів взаємодії. При подальшому нагріванні до 1273 К термічні ефекти не спостерігаються, що, мабуть, є свідченням відсутності непрореагованого тита-

ну (температура фазового переходу 1156 К).

РФА синтезованого взірця показав, що нами отримано суміш, у якій присутні як  $\text{Ti}_4\text{TiS}_4$ , так і  $\text{TiS}$  (рис. 3), що підтверджується наявністю відповідних термічних ефектів (перитектичного утворення або розкладу  $\text{TiS}$  і плавлення  $\text{Ti}_4\text{TiS}_4$ ) на термограмі охолодження (рис. 1) та повторних термограмах нагрів—охолодження. Встановлення інших продуктів взаємодії ускладнюється тим, що згідно з літературними даними існує значна кількість як сульфідів титану [4], так і тернарних талійвмісних сполук [5—7], що могли утворитися у процесі взаємодії. Тому за даними РФА не вдалося їх ідентифікувати.

Одержаний продукт додатково відпалювали протягом 240 год при 533 К, але РФА показав, що суттєвих змін у фазовому складі не спостерігається. Була спроба збільшити вихід  $\text{Ti}_4\text{TiS}_4$  шляхом тривалої (до 72 год) гомогенізації при температурі 1173 К, але це не вплинуло на загальне проходження процесу. Більш тривала витрим-

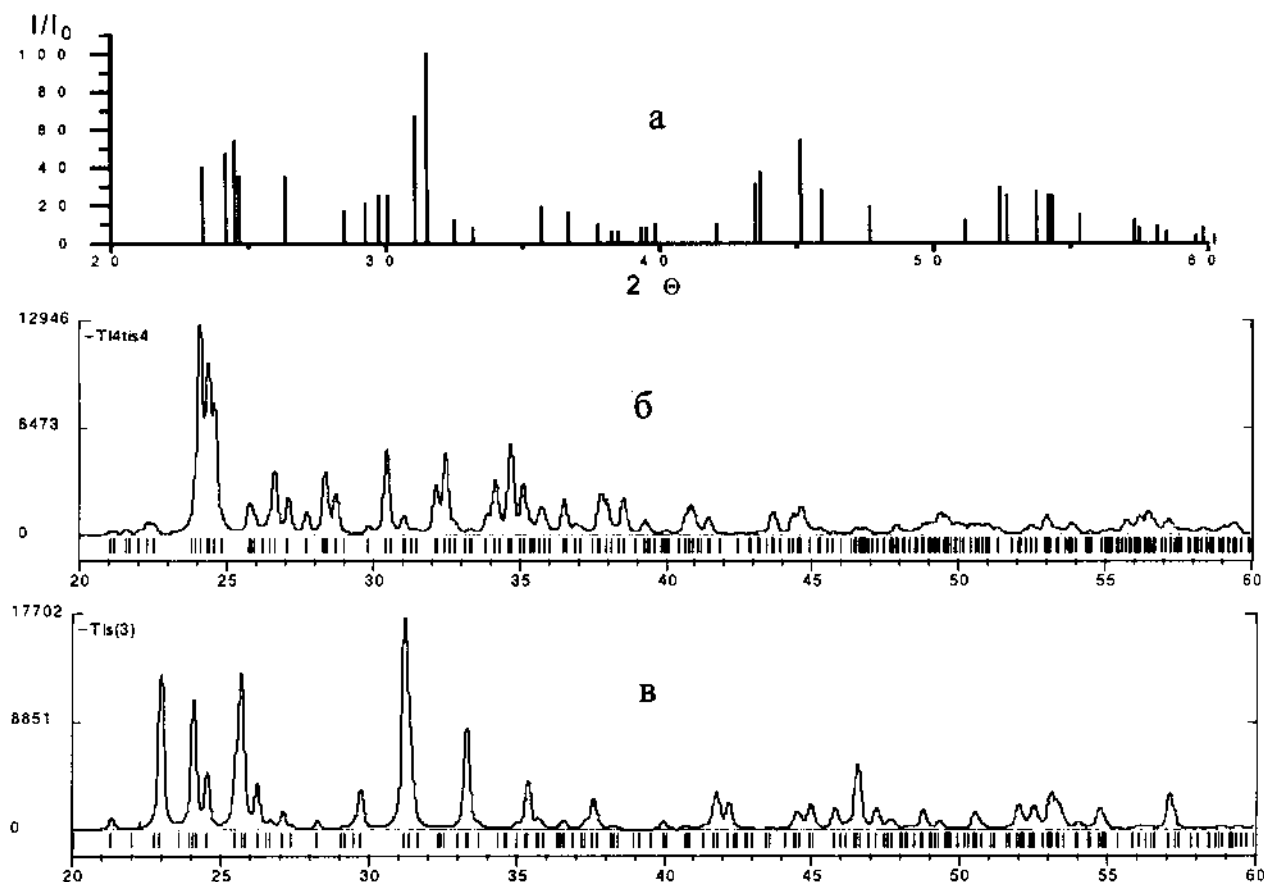


Рис.3. Штрих-діаграма взірця, одержаного при термографічному вивченні взаємодії суміші  $2\text{Ti}_2\text{S} + \text{Ti} + 2\text{S}$  (a) та порошкограми  $\text{Ti}_4\text{TiS}_4$  (б) і  $\text{TiS}$  (в), розраховані за літературними даними.

ка за даної температури не бажана внаслідок можливого ізоморфного заміщення титану і силіцію, що може привести до розгерметизації кварцевої ампули [8].

Таким чином, нами встановлено складний процес утворення сполуки  $Ti_4TiS_4$  із стехіометричних кількостей  $Ti_2S$ ,  $Ti$  і  $S$ , який кінетично уповільнений, що викликано гетерогенністю даного процесу, і його швидкість, імовірно, визначається як дифузійними процесами, так і фізико-хімічною природою проміжних сполук, що утворюються на різних стадіях синтезу. Тому для повноти проходження синтезу необхідно проводити тривалий гомогенізуючий відпал, бо оптимізація умов синтезу неможлива лише шляхом зміни термічних умов. Внаслідок цього виникла потреба пошуку принципово нового способу одержання однорідних взірців сполуки  $Ti_4TiS_4$ .

З огляду на сказане, нами був розроблений новий спосіб одержання сполуки  $Ti_4TiS_4$ , який базується на синтезі останнього з елементарної сірки, металічних талію та титану у вакуумованих до тиску 0.13 Па і запаяних кварцевих ампулах. Елементарні компоненти були тієї ж самої класифікації, як і при попередніх дослідженнях. Режим синтезу включав ступінчастий нагрів до 1073 K, витримку при цій же температурі протягом 24 год і подальший відпал при 650 K протягом 168 год [9].

Одержаний продукт досліджували методами ДТА і РФА. Термограма цього продукту характеризувалась лише одним ендотермічним ефектом при 783 K, який відповідає плавленню  $Ti_4TiS_4$  і добре узгоджується з літературними даними [5]. Штрих-діаграма одержаного продукту, побудована на основі РФА, виявилася ідентичною до дифрактограми  $Ti_4TiS_4$ , яка була розрахована на основі літературних даних.

Для встановлення впливу умов синтезу на термоелектричні властивості  $Ti_4TiS_4$  були вирощені монокристали (за аналогічними до наведених в роботі [1] умовами: метод спрямованої кристалізації за Бріджменом у двофазній печі опору, конусоподібні ампули без перетяжок, швидкість переміщення фронту кристалізації — 1 мм/добу, температурний градієнт у точці кристалізації — 1–2 K/мм). Методом Хармана [10] досліджено термоелектричні властивості монокристалів (рис. 4).

Співставлення температурних залежностей коефіцієнту термо-ЕРС засвідчує, що оптимізація умов синтезу вихідної шихти  $Ti_4TiS_4$  звукує температурний інтервал максимальних додатних значень

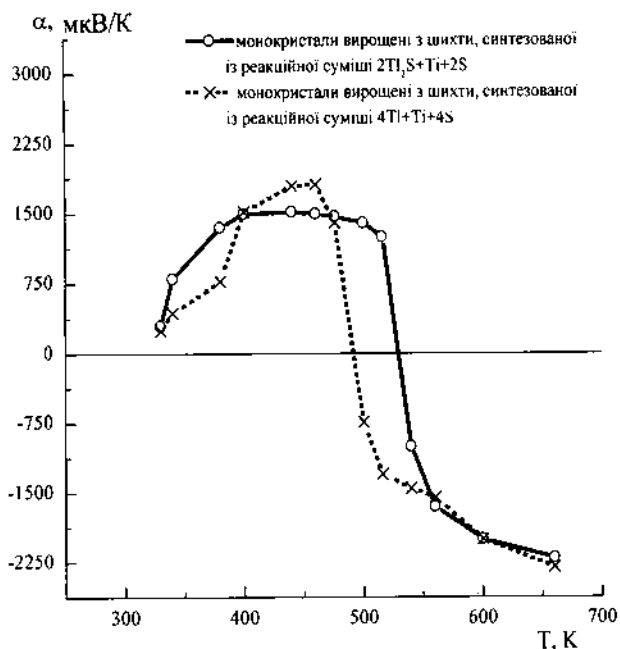


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнту термо-ЕРС  $Ti_4TiS_4$ .

коефіцієнту термо-ЕРС на 60 градусів. Спостерігається також зменшення температури зміни знаку коефіцієнту термо-ЕРС. Однак негативний ефект зменшення робочого інтервалу температур компенсується вищими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС у діапазоні температур 400–470 K.

Таким чином, за результатами проведених досліджень запропоновано спосіб синтезу однорідної вихідної шихти  $Ti_4TiS_4$  без погіршення термоелектричних параметрів вирощених із неї монокристалічних взірців. Запропонований спосіб синтезу  $Ti_4TiS_4$  робить цей матеріал конкурентноспроможним як за високими термоелектричними показниками, так і з технологічної точки зору.

**РЕЗЮМЕ.** Предложен новый способ синтеза  $Ti_4TiS_4$ , изучено влияние технологических условий синтеза на термоэлектрические свойства  $Ti_4TiS_4$ . Установлено, что оптимизация условий синтеза сужает температурный интервал максимальных позитивных значений коэффициента термо-ЭДС на 60 градусов, уменьшает температуру изменения знака термо-ЭДС. Негативный эффект уменьшения рабочего интервала температур компенсируется более высокими значениями коэффициента термо-ЭДС в диапазоне температур 400–470 K.

**SUMMARY.** It is offered a new way of synthesis of  $Ti_4TiS_4$  and influence of technological conditions of synthesis on thermoelectric properties is studied. It is established, that optimisation of conditions of synthesis nar-

rows a temperature interval of the maximal positive values of factor thermo-EMF on 60 degrees, reduces temperature of change of a sign on factor thermo-EMF. The negative effect of reduction of a working interval of temperatures is compensated by great values of factor thermo-EMF in a range of temperatures 400—470 K.

1. Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В. та ін. // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2003. -Вип. 9. -С. 74—76.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
3. Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. // C.R. Acad. Sci. Paris. -1974. -C278, № 16. -P. 1043—1046.

4. Сабов М.Ю., Переи Є.Ю., Севрюков Д.В. // Наук. вісн. УжНУ. Сер. Хім. -2002. -Вип. 7. -С. 19—21.
5. Klepp K.O., Eulenberger G. // Z. Naturforsch. -1984. -39b. -S. 705—712.
6. Klepp K.O. // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chem. -1985. -40. -S. 229—234.
7. Quint R., Boller H. // Materials Res. Bull. -1987. -22. -P. 1499—1504.
8. Горощенко Я.Г. Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970.
9. Декларац. пат. України № 70185-А 7C01G23/00, C01G15/00. -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
10. Harman T.C., Cahn I.H., Logan M.I. // J. Appl. Phys. -1959. -30, № 9. -P. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 19.09.2006

УДК 546.185:542.91.712'47

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк

## ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$

Взаємодією в системі  $\text{ZnSO}_4\text{—MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  вперше одержано неперервний твердий розчин гідратованих дифосфатів складу  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , область гомогенності якого змінюється в межах  $0 < x < 2.00$ . Для синтезованих дифосфатів визначено кристалографічні, ІЧ-спектроскопічні та спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено кореляції між їх змінами та складом твердого розчину. Розкрито особливості основних фрагментів кристалічної структури, що обумовлюють їх фізико-хімічні властивості.

Дифосфати мангану і цинку широко використовують як основу для створення різноманітних неорганічних матеріалів — люмінофорів, каталізаторів, інгібіторів корозії, мастильних матеріалів тощо [1, 2]. Застосування з цією метою твердих розчинів дифосфатів мангану і цинку, які у своєму складі містять обидва ці катіони, дозволить створювати матеріали з прогнозованим комплексом покращених фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Для практичної реалізації синтезу твердого розчину гідратованих дифосфатів мангану і цинку заданого складу необхідне знання кореляцій між умовами його одержання, складом і властивостями. Індивідуальні гідратовані дифосфати мангану (II) і цинку одержані як один з продуктів взаємодії в системах  $\text{MnCl}_2\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [3] і  $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [4, 5]. Будь-які дані про тверді розчини гідратованих дифосфатів мангану (II) і цинку в літературі відсутні.

Мета даної роботи — встановити склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ .

В якості вихідних реагентів використовували водні розчини сульфатів  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та дифосфату  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  марки ч.д.а. Взаємодію в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  вивчали з використанням методу залишкових концентрацій [6]. Співвідношення осаджувача та йонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  ( $n = \text{P}/\text{M}^{\text{II}}$ ) на відміну від класичного застосування даного методу фіксували, змінювали лише співвідношення між катіонами, що осаджуються, зберігаючи постійною їх сумарну концентрацію.

З урахуванням даних, одержаних під час конкретизації умов взаємодії у системах  $\text{MnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  і  $\text{ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  [7], параметрами, що забезпечують спільне осадження катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  визначено такі: співвідношення у складі вихідних розчинів ( $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+} = 0.2$ ;  $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  в межах  $0.05 \leq K \leq 19.00$ ), початкова концентрація вихідних розчинів — 0.1 моль/л, тривалість контакту твердої фази з маточним розчином — за досягнення рівноваги, температурний інтервал взаємодії — 293—298 K.

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова, С.Г. Неділько, В.В. Бойко, О.В. Гоменюк, 2007

Суміш водних розчинів сульфатів мангану і цинку, взятих у заданому співвідношенні, та розчин калію дифосфату паралельно при неперервному перемішуванні подавали у реакційний посуд. Тверду фазу, що утворювалася, витримували у контакті з маточним розчином, періодично перемішуючи, до досягнення рівноваги. Осад відділяли, промивали охолодженою водою до негативної реакції на сульфат-йон та перекристалізовували.

У складі маточних розчинів і кристалічної твердої фази визначали загальний вміст фосфору (гравіметричний хінолін-молібдатний метод), вміст катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  (комплексометричний метод за методикою [8]). Вміст води у твердій фазі встановлювали за втратою маси при нагріванні до 1073 К, аніонний склад — за допомогою кількісної паперової хроматографії [1].

Для ідентифікації твердої фази та вивчення дифосфатів використовували метод рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-4-М,  $\text{CuK}\alpha$ , внутрішній стандарт  $\text{NaCl}$ ), методи колиальної спектроскопії (інфрачервоної спектроскопії — спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ , пресування фіксованої наважки (0.05 %) в матрицю калію броміду; комбінаційного розсіювання — спектрометр ДФС-52, діапазон частот 200—1700  $\text{cm}^{-1}$ ). Спектри люмінесценції одержували за допомогою спектрометра ДФС-12 (джерело збудження — ксенонова лампа ДксЕл-1000, лазери ІЛГІ-501, ЛГН-503, гелій-неоновий лазер, спектральний діапазон 350—850 нм, температура 4.2, 77, 300 К).

Результати потенціометричних досліджень маточних розчинів, виконаних з метою встановлення тривалості досягнення рівноваги між твердою фазою і маточним розчином під час спільного осадження катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  дифосфат-йоном  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , наведено на рис. 1. Криві зміни рН маточних розчинів за час їх контакту з твердою фазою, отримані при різному складі вихідних розчинів з області  $0.05 \leq K \leq 19.0$ , за характером є дуже близькими між собою. Початкові значення рН всіх кривих спочатку збільшуються (на 3—4 добу контакту), потім поступово стабілізуються. На цьому добу значення рН лишаються практично незмінними, характеризуючи досягнення в системі рівноваги за всіх значень  $K$ . Щодо конкретних значень рН маточних розчинів, то вони зростають із збільшенням вмісту  $\text{Mn}^{2+}$  у складі вихідних розчинів у повній відповідності до значень констант стійкості гідроксокомплексів [9], що утворюються під час взаємодії  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  з водою.

Результати хімічного аналізу маточних роз-

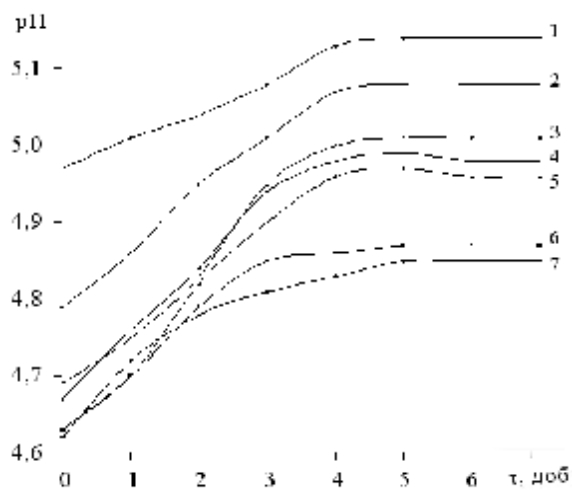


Рис. 1. Зміни рН маточних розчинів під час взаємодії в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  за відсутності цинку (1), за значень  $K$  ( $K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ) 5.67 (2), 1.86 (3), 1.00 (4), 0.54 (5), 0.18 (6) та за відсутності мангану (7).

чинів на вміст катіонів  $C^{\text{зал}}(\text{Mn}^{2+})$ ,  $C^{\text{зал}}(\text{Zn}^{2+})$  і фосфору  $C^{\text{зал}}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ , виконаного для одержання даних про особливості осадження катіонів та фазовий склад осадів, показали (рис. 2), що зміна залишкових концентрацій  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  залежить від складу вихідних реагентів: із зростанням концентрації  $\text{Mn}^{2+}$  у складі вихідних розчинів  $C^{\text{зал}}(\text{Mn}^{2+})$  зростає, а  $C^{\text{зал}}(\text{Zn}^{2+})$  зменшується. Значення  $C^{\text{зал}}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$  при цьому дещо зменшується (з  $4.96 \cdot 10^{-2}$  моль/л у маточному розчині за відсутності  $\text{Mn}^{2+}$  до  $3.04 \cdot 10^{-2}$  моль/л у розчині, що не містить  $\text{Zn}^{2+}$ ). Криві, що відображають зміни залишкових концентрацій всіх йонів, мають лінійний характер і не містять перегинів. Це, відповідно до [6], дає підстави стверджувати про сталий фазовий склад осаду і однотипність процесів, що відбуваються під час спільного осадження дифосфатом йонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  за всіх значень  $K$  із області  $0.05 \leq K \leq 19.0$ .

Дані хімічного аналізу маточних розчинів добре узгоджуються з результатами аналізу твердої фази (табл. 1). Співвідношення в ній  $n_1 = \text{P}/\Sigma \text{M}^{\text{II}}$  ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ), атомне, яке характеризує фазовий склад, практично незмінне у всьому діапазоні значень  $K$  і становить 1.00, що відповідає розрахунковому для дифосфатів. Цей висновок підтверджують результати кількісної хроматографії на папері, відповідно до яких аніонний склад твердої фази за всіх значень  $K$  на 98.4—97.2 % відн. представлений дифосфатним аніоном. Вміст  $\text{Mn}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  у дифосфаті, що утворюється за відсутності у вихідних розчинах цинку, відповідає їх розрахун-

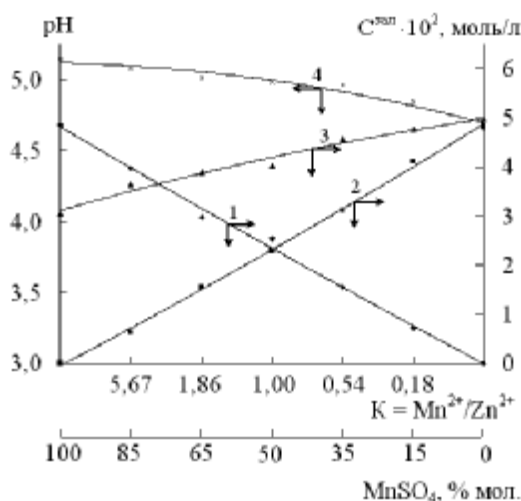


Рис. 2. Залишкові концентрації в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ : 1 –  $C^{\text{зал}}(\text{Mn}^{2+})$ ; 2 –  $C^{\text{зал}}(\text{Zn}^{2+})$ ; 3 –  $C^{\text{зал}}(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ ; 4 – pH.

ковому значенню в  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . За відсутності у вихідних розчинах мангану осаджується дифосфат, хімічний склад якого відповідає  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Дифосфати, одержані в області значень  $0.05 \leq K \leq 19.0$ , містять в своєму складі як манган (від 26.74 до 2.04 % мас.), так і цинк (від 2.96 до 30.55 % мас.), вміст яких закономірно змінюється відповідно до складу вихідних розчинів.

За даними рентгенографічних досліджень, от-

римані дифосфати представлені кристалічною фазою із структурою, аналогічною до структур індивідуальних  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , рентгенограми яких ідентичні [3—5]. На рентгенограмах дифосфатів, що одночасно містять манган і цинк, із зростанням вмісту цинку спостерігається зсув значень міжплощинних відстаней у бік їх зменшення, який відбувається у відповідності до значень геометричних параметрів катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  ( $R_{\text{йон}} = 0.097$  нм) і  $\text{Zn}^{2+}$  ( $R_{\text{йон}} = 0.089$  нм).

Інтерпретація результатів хімічного і рентгенофазового аналізу дозволяє зробити висновок про утворення твердого розчину гідратованих дифосфатів мангану (II) і цинку загальної формули  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Визначені за результатами хімічного аналізу значення  $x$  змінюються від 0 до 2.0. Дифосфати твердого розчину кристалізуються, як показали результати індиціювання рентгенограм, в орторомбічній сингонії. Параметри елементарних комірок в їх структурі зменшуються по мірі зростання ступеня заміщення ( $x$ )  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  (табл. 2), що відбувається у повній відповідності до закону Вегарда і правила Ретгерса, і є однозначним доказом утворення твердого розчину гідратованих дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2.00$ ) із широкою областю гомогенності [10].

Даний висновок корелює з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень вперше синтезованих дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2.00$ ). Іден-

Т а б л и ц я 1

Характеристика дифосфатів, що утворюються в системі  $\text{MnSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  ( $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\Sigma\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 0.2$ ;  $C^0 = 0.1$  моль/л)

| Склад вихідних розчинів                                    |                 |                 | Склад твердої фази,<br>% мас. |       |       |                  | $K_1^*$ | Хімічний склад                                                                   | Фазовий склад<br>(за результатами<br>РФА та ІЧ-<br>спектроскопії)                                                                            |
|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------|-------|------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Співвідно-<br>шення<br>$K = \text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ | $\text{MnSO}_4$ | $\text{ZnSO}_4$ |                               |       |       |                  |         |                                                                                  |                                                                                                                                              |
|                                                            | % мол.          |                 | Mn                            | Zn    | P     | H <sub>2</sub> O |         |                                                                                  |                                                                                                                                              |
| —                                                          | 100             | 0               | 29.54                         | —     | 16.52 | 24.23            | —       | $\text{Mn}_{2.00}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                 | $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                  |
| 19.0                                                       | 95              | 5               | 26.74                         | 2.96  | 16.48 | 23.96            | 10.76   | $\text{Mn}_{1.83}\text{Zn}_{0.17}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Твердий розчин<br>загальної фор-<br>мули<br>$\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>( $0 < x < 2.00$ ) |
| 5.67                                                       | 85              | 15              | 23.78                         | 6.24  | 16.34 | 23.93            | 4.54    | $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| 1.86                                                       | 65              | 35              | 17.23                         | 13.69 | 16.15 | 23.81            | 1.50    | $\text{Mn}_{1.20}\text{Zn}_{0.80}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| 1.00                                                       | 50              | 50              | 13.65                         | 17.58 | 16.02 | 23.60            | 0.92    | $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| 0.54                                                       | 35              | 65              | 10.42                         | 21.25 | 15.92 | 23.30            | 0.58    | $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| 0.18                                                       | 15              | 85              | 4.90                          | 27.41 | 15.68 | 23.11            | 0.21    | $\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| 0.05                                                       | 5               | 95              | 2.04                          | 30.55 | 15.68 | 22.89            | 0.08    | $\text{Mn}_{0.15}\text{Zn}_{1.85}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                                                              |
| —                                                          | 0               | 100             | —                             | 32.93 | 15.70 | 22.85            | —       | $\text{Zn}_{2.00}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                 | $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                                                  |

\*  $K_1$  — співвідношення Mn/Zn (атомне) в складі твердої фази.

Т а б л и ц я 2

Параметри елементарної комірки дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$ , орторомбічна сингонія

| Дифосфати                                                                              | <i>a</i>   | <i>b</i>  | <i>c</i>  | <i>V</i> , Å <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|-----------|---------------------------|
|                                                                                        | Å          |           |           |                           |
| Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O                       | 25.879 (4) | 9.308 (4) | 8.481 (3) | 2043.8 (9)                |
| Mn <sub>1.64</sub> Zn <sub>0.36</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 25.864 (7) | 9.292 (3) | 8.469 (2) | 2035.0 (9)                |
| Mn <sub>1.20</sub> Zn <sub>0.80</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 25.751 (6) | 9.247 (2) | 8.441 (2) | 2009.9 (8)                |
| Mn <sub>0.96</sub> Zn <sub>1.04</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 25.693 (6) | 9.229 (2) | 8.425 (2) | 1997.7 (8)                |
| Mn <sub>0.74</sub> Zn <sub>1.26</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 25.669 (4) | 9.206 (1) | 8.412 (1) | 1987.9 (5)                |
| Mn <sub>0.35</sub> Zn <sub>1.65</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O | 25.616 (2) | 9.182 (1) | 8.392 (1) | 1973.8 (3)                |
| Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O                       | 25.581 (2) | 9.164 (1) | 8.368 (1) | 1961.4 (3)                |

тичність їх структур підкреслюють форми спектральних кривих, які для дифосфатів з різним ступенем заміщення в цілому ідентичні (рис. 3) і подібні до спектрів індивідуальних дифосфатів  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [4, 11].

В літературі будь-які відомості про структурні дослідження твердого розчину  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  відсутні. Лишається до сьогодні не розшифрованою і кристалічна структура індивідуальних дифосфатів  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , що, ймовірно, пояснюється їх дрібнодисперсністю та складностями одержання в кристалічному вигляді (у першу чергу,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Тому для встановлення особливостей основних фрагментів кристалічної структури  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , що обумовлюють їх хімічні властивості, були виконані комплексні дослідження дифосфатів твердого розчину різного складу.

За візуальними спостереженнями, синтезовані дифосфати — це полікристали блідо-рожевого забарвлення, інтенсивність кольорового тону яких зменшується по мірі зростання в них вмісту цинку. Відповідно до результатів електронно-мікроскопічних досліджень, полікристали добре окристалізовані і мають форму прямокутних та дещо викривлених ромбовидних пластинок розміром 2.0—2.5 мкм в ширину та 6.5—9.5 мкм в довжину. Вони, як показали електронографічні дослідження, мають досить добре сформовану кристалічну структуру.

Для з'ясування питань щодо форми координаційного багатогранника в структурі дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$  були проведені спектрально-люмінесцентні дослідження (рис. 4). В спектрах фотолюмінесценції  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та

дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  із значенням  $0.36 \leq x \leq 1.26$  (рис. 4, а, криві 1–4) спостерігаються смуги в області 370—670 та 620—770 нм, які відповідають червоній та синьо-зеленій люмінесценції відповідно. Вузька смуга люмінесценції з максимумом в 680—690 нм обумовлена випромінювальними переходами в йонах  $\text{Mn}^{2+}$ , що знаходяться в октаедричному оточенні оксигенів [2, 12]. Широка смуга з максимумами 420—430 та 490—510 нм відповідає власній люмінесценції матриці кристалу дифосфатів, оскільки у спектрі  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  реєструється лише вона (рис. 4, а, крива 5). Із збільшенням вмісту мангану в складі твердого розчину  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

власна синьо-зелена люмінесценція практично повністю гаситься, що свідчить про передачу енергії збудження від матриці дифосфату до іонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

Сpektри збудження червоної люмінесценції дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  також є типови-

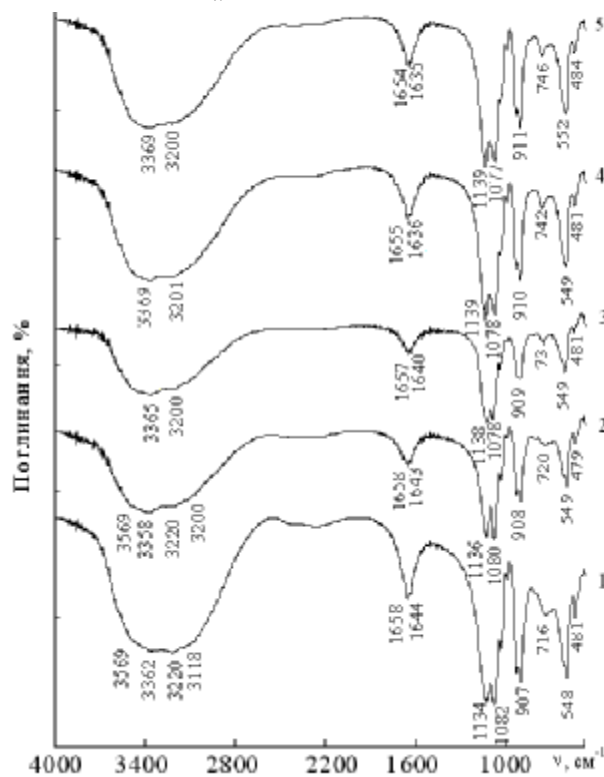


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1); твердих розчинів  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3);  $\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4) та  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (5).

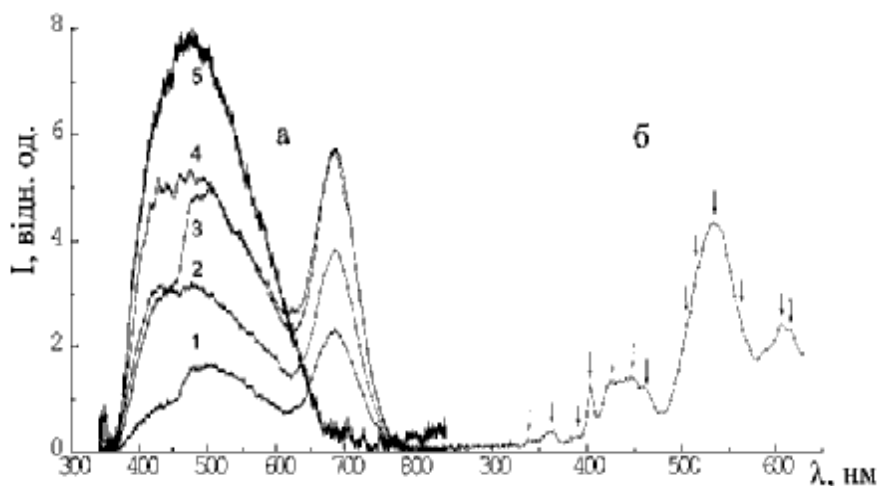


Рис. 4. *a* — спектри фотолюмінесценції дифосфатів складу: 1 —  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 4 —  $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 5 —  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $\lambda_{36} = 337.1 \text{ nm}$ ); *б* — спектр довгохвильового збудження червоної люмінесценції дифосфату  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\lambda_p = 710 \text{ nm}$ ).

ми для йонів  $\text{Mn}^{2+}$ , розташованих в октадрах  $\text{Mn}-\text{O}_6$ . Тому вона може бути пов'язана із випромінювальними переходами із основного стану  ${}^6A_1$  на рівні  ${}^4F_2$  (320—390 нм),  ${}^4A + {}^4E + {}^4F_2$  (390—480 нм),  ${}^4F_1$  (480—580 нм). Детальний аналіз спектру  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  свідчить, що червона люмінесценція збуджується щонайменше в 14 смугах (рис. 4, *б*). Така складна її структура свідчить про деформацію октаедрів  $\text{Mn}-\text{O}_6$ , оскільки у разі точної октаедричної симетрії оточення йонів  $\text{Mn}^{2+}$  в спектрі збудження червоної люмінесценції повинно спостерігатися лише п'ять смуг [13].

Аналіз ІЧ-спектрів дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 \leq x \leq 2.00$  (рис. 3), виконаний з метою оцінювання енергетичного стану в їх кристалічних структурах води і дифосфатного аніону, показав наявність в них смуг поглинання, які є характерними для коливань молекул води ( $3600\text{—}3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{—}1580 \text{ cm}^{-1}$ ), аніонної підрешітки  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $1150\text{—}550 \text{ cm}^{-1}$ ) і зв'язків  $\text{M}-\text{O}$  ( $500\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$ ).

В області валентних коливань  $\text{OH}$ -груп молекул води реєструється широка смуга поглинання, кількість максимумів на якій змінюється від чотирьох для  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до двох широких у спектрі  $\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{1.04}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{1.65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3). В інтервалі частот деформаційних коливань молекул води ( $1650\text{—}1580 \text{ cm}^{-1}$ ) у спектрах дифосфатів  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_{1.64}\text{Zn}_{0.36}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  фіксуються відносно вузька смуга поглинання з дво-

ма максимумами і плече з боку низькочастотного крила. Інтенсивність його із зменшенням мангану (II) в структурі дифосфатів зменшується і в дифосфатах з  $x \geq 1.65$  воно практично відсутнє.

ІЧ-спектри дифосфатів  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в області скелетних коливань аніону ( $1150\text{—}550 \text{ cm}^{-1}$ ) складаються з 12 різних за інтенсивністю, але чітких смуг поглинання. В термінах групових частот вони відповідають валентним ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ) коливанням груп  $\text{PO}_3$  дифосфатного аніона, а також деформаційним коливанням групи  $\text{P}-\text{O}$  аніону та валентним ( $\nu_s$  і  $\nu_{as}$ ) коливанням групи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  [11].

Інтерпретація ІЧ-спектроскопічних даних, одержаних для  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в області коливань молекул води, свідчить про наявність в їх структурі трьох кристалографічно неідентичних видів молекул води, що входять до координаційного оточення катіона. На це вказують три компоненти смуги деформаційного коливання молекул води, за кількістю яких, відповідно до [14], можна доволі однозначно оцінити форму входження води у структуру кристалогідрату. Енергетичний стан двох видів молекул води, судячи з положення максимумів  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , близький, тому відповідні їм смуги поглинання можуть частково перекриватися, третьої — відрізняються, що і було зафіксовано в ІЧ-спектрах дифосфатів (рис. 3).

Аналіз спектрального положення та форми смуг поглинання  $\nu(\text{OH})$  в спектрах  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (уширення та низькі частоти в порівнянні з коливаннями вільної молекули води  $\nu_0 = 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) вказує на досить жорстке закріплення молекул води як по оксигену, так і по гідрогену. Існування в структурі дифосфатів жорсткої системи водневих зв'язків підкреслює і збільшення частот деформаційних коливань  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в спектрах  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $1658\text{—}1628 \text{ cm}^{-1}$ ) у порівнянні з частотою коливань вільної молекули води ( $1595 \text{ cm}^{-1}$  [15]). Одночасна присутність в ІЧ-спектрах дифосфатів високо- і низькочастотних максимумів  $\nu(\text{OH})$  свідчить, відповідно до [11, 15], про різну навантаженість кожної  $\text{OH}$ -групи молекул води і на участь їх у реалізації різних за

міцністю і напрямленістю Н-зв'язків. Одні ОН-групи (їх коливанням відповідає максимум поглинання в частотному інтервалі 3300—3200 см<sup>-1</sup>) приймають участь в утворенні доволі міцних Н-зв'язків (32—36 кДж/моль), скоріше за все, з дифосфатним аніоном (M<sup>2+</sup>-ОН<sub>2</sub>...OP<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup>). Інші ОН-групи (смуги поглинання в області 3500 см<sup>-1</sup>) зв'язані порівняно слабкими Н-зв'язками (9—22 кДж/моль) із ОН-групами інших молекул води (M<sup>2+</sup>-ОН<sub>2</sub>-ОН<sub>2</sub>). Різниця частот ν(ОН) у дифосфатів Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O різного складу доволі значна; у дифосфата Mn<sub>1.64</sub>Zn<sub>0.36</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O досягає 340 см<sup>-1</sup> і зменшується до 160 см<sup>-1</sup> у дифосфата Mn<sub>0.35</sub>Zn<sub>1.65</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O. Ці значення набагато перевищують аналогічну величину для симетрично навантаженої молекули води (110 см<sup>-1</sup> [11, 15]), що характеризує молекули води в структурі Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O як асиметричні. Причому нееквівалентність окремих ОН-зв'язків в молекулі води зменшується із збільшенням вмісту цинку в складі дифосфату.

Аналіз спектральних даних дифосфатів Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O в області коливань аніонної підрешітки (1150—550 см<sup>-1</sup>) показав, що в діапазоні валентних коливань груп PO<sub>3</sub> (1200—990 см<sup>-1</sup>) спостерігаються чотири смуги поглинання та два плеча. В області частот, характеристичних для асиметричних коливань ν<sub>as</sub>(POP) місткового зв'язку Р-О-Р (950—890 см<sup>-1</sup>) [11], фіксується інтенсивна дуплетна смуга поглинання, в області симетричного коливання ν<sub>s</sub>(POP) (750—700 см<sup>-1</sup>) — одна смуга. Такий набір смуг поглинання свідчить про низьку симетрію аніона P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, характерним для якої є зогнута конфігурація містка Р-О-Р [11, 15]. Наявність в ІЧ-спектрах синтезованих дифосфатів смуги ν<sub>s</sub>(POP) може бути інтерпретовано як відсутність альтернативної заборони, що однозначно вказує на нецентросиметричну конфігурацію аніона C<sub>2v</sub> (кут POP менший за 180°); для центросиметричної конфігурації D<sub>3d</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-групи дозволена лише ν<sub>as</sub> POP (кут POP дорівнює 180°).

Положення частоти ν<sub>s</sub>(POP) в ІЧ-спектрах дифосфатів змінюється залежно від складу твердого розчину: із збільшенням в ньому цинку максимум ν<sub>s</sub>(POP) зміщується в область більш високих частот (рис. 3). Це може свідчити про зменшення кута місткового зв'язку POP. Однак враховуючи, що на положення максимуму ν<sub>s</sub>(POP) впливає і підвищення динамічного коефіцієнта зв'язку Р-О(Р), що змінюється за тих же причин, в якості додаткового критерію, який дозволяє стверджувати про виникнення деформації кута POP, була використана величина Δ = [ν<sub>as</sub> - ν<sub>s</sub>(POP)]/ν<sub>as</sub> +

+ν<sub>s</sub>(POP)] [11, 15]. Розрахунки Δ, виконані для дифосфатів складу Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>1.20</sub>Zn<sub>0.80</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>0.96</sub>Zn<sub>1.04</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn<sub>0.74</sub>Zn<sub>1.26</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O та Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, показали змінення значення Δ від 13.00, 12.33, 12.30, 11.99 до 11.45 % відповідно, що свідчить про поступове зменшення кута POP із збільшенням вмісту цинку в складі дифосфату.

Отже, взаємодією в системі MnSO<sub>4</sub>—ZnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O вперше синтезовано дифосфати складу Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, що за хімічною природою є твердим розчином заміщення, області гомогенності (х) якого змінюються від 0 до 2.00. Координаційним поліедром в їх кристалічній структурі є деформований октаедр, катіон в якому знаходиться в оточенні 6 оксигенів, що належать трьом кристалографічно неідентичним видам молекул води і PO<sub>4</sub> тетраедрам дифосфатного аніону. Асиметричні молекули води приймають участь в реалізації різних за міцністю і напрямленістю Н-зв'язків. Дифосфатний аніон у структурі Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O деформований (кут місткового зв'язку Р-О-Р менший за 180°).

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием в системе ZnSO<sub>4</sub>—MnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O впервые получен непрерывный твердый раствор гидратированных дифосфатов состава Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O, область гомогенности которого изменяется в пределах 0 < x < 2.00. Для синтезированных дифосфатов определены кристаллографические, ИК-спектроскопические и спектрально-люминесцентные характеристики. Установлены корреляции между их изменениями и составом твердого раствора. Раскрыты особенности основных фрагментов кристаллической структуры, которые обуславливают их физико-химические свойства.

SUMMARY. By interaction in the system ZnSO<sub>4</sub>—MnSO<sub>4</sub>—K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O the unlimited solid solution of hydrated diphosphates with composition Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O for the first time received. The domain of homogeneity these diphosphates changes in bounds 0 < x < 2.00. The crystallographic, IR-spectroscopic and spectral-luminescent characteristics for synthesized diphosphates are determined. Correlations between their changes and structure of solid solution are established. Features of the basic fragments of crystal structure, which make conditional their physical and chemical properties are discussed.

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
2. Констант З.А. Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
3. Голощанов М.В., Мартыненко Б.П. // Журн. неорг. химии. -1971. -16, № 7. -С. 1920—1922.
4. Кохановский В.В. // Там же. -1995. -40, № 1. -С. 173—176.

5. Морозова Н.Ю., Селиванова Н.М. // Там же. -1995. -21, № 6. -С. 1606—1609.
6. Береснев Э.Н. Метод остаточных концентраций. -М.: Наука, 1992.
7. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. 4<sup>th</sup> Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Budapest. -2003. -1. -P. 2.29—2.34.
8. Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1992. -35, № 10. -С. 40—45.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
10. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. -М.: Наука, 1977.
11. Печковский В.В., Чудинова Н.Н. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1990.
12. Kaplanova M., Trojan M., Brandova D., Navratil J. // J. Lumin. -1984. -29. -P. 199—204.
13. Petermann K., Huber G. // Ibid. -1994. -31-32. -P. 71—75.
14. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. -М.: Химия, 1964.
15. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний аграрний університет, Київ  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.08.2006

УДК541.183

# **Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко** **СОХРАНЕНИЕ ОЗОНА В СУСПЕНЗИЯХ КРЕМНЕЗЕМА,** **МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Изучены свойства водных суспензий потенциальных медицинских адсорбентов на основе кремнезема в присутствии озона. Рассмотрены пирогенный кремнезем с нанесенными кремнийорганическими соединениями (полифенилметилсилоксан, полидиметилсилоксан, винилтриэтоксисилан), а также кремнезем, химически модифицированный метильными группами (с 30- и 99 %-м покрытием поверхности), фосфорной и молочной кислотами. Обнаружены процессы частичной деструкции органических модификаторов поверхности и зависимость стабильности адсорбированного озона от их природы.

Успешное использование различных адсорбентов в медицинской практике стимулирует работу по их дальнейшему усовершенствованию и поиск новых систем с улучшенными свойствами и новыми областями применения [1—3]. Среди наиболее перспективных в этом отношении можно отметить кремнеземные адсорбенты, которые положительно зарекомендовали себя во многих приложениях и являются удобными объектами дальнейшего усовершенствования благодаря изученности химии их поверхности и наличию разработанных методов синтеза.

Одним из наиболее известных способов придания новых свойств кремнеземным адсорбентам является модифицирование их поверхности. В случае формирования смешанных гидрофильно-гидрофобных свойств их общая медицинская эффективность может значительно увеличиться, а использование такой системы с предварительно адсорбированным озоном позволяет придать ей антимикробные свойства [4, 5]. Последнее оказывается очень важным при хирургических приме-

нениях адсорбента и открывает новые возможности в озонотерапии — относительно новой и быстро развивающейся области медицинских знаний.

Модифицирование поверхности кремнезема ставит вопрос о влиянии природы модификатора на количество и стабильность озона, который может накапливаться в адсорбционном слое. В принципе увеличение этих показателей может быть достигнуто модифицированием кремнезема веществами, обратимо его поглощающими и не разрушающими в адсорбированном состоянии. Такими свойствами длительное время сохранять без разложения растворенный озон обладают некоторые кремнийорганические [6] и фторсодержащие [7] жидкости. И хотя растворимость озона в этих средах больше его растворимости в воде, более важной характеристикой является его стабильность, поскольку количество аккумулируемого озона можно регулировать условиями его введения (давлением, температурой и концентрацией в газовой фазе). Но стабильность озона может определяться и возможностью его непосредственной

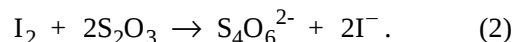
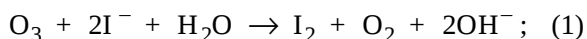
© Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко, 2007

реакции с поверхностью кремнезема. Ранее полученные результаты по определению количества и стабильности озона в водной суспензии немодифицированного пирогенного кремнезема показали уменьшение этих параметров по сравнению с его водными растворами [5, 8]. Это делает актуальным более подробное исследование процессов взаимодействия озона с модифицированной поверхностью кремнезема в водных суспензиях и является целью настоящей работы.

В работе использовались пирогенный кремнезем (А) марки А-300 с удельной поверхностью 270 м<sup>2</sup>/г, пирогенный кремнезем с различным процентным заполнением поверхности метильными группами (МеА<sub>30%</sub> и МеА<sub>99%</sub>) и модифицированный молочной кислотой (карбоксиаэросил КОА) с удельной площадью поверхности ~200 м<sup>2</sup>/г производства Калужского завода. Был также использован пирогенный кремнезем, модифицированный фосфорной кислотой (РА) с удельной поверхностью ~200 м<sup>2</sup>/г, любезно предоставленный В.М. Богатыревым. Кроме этого, на поверхность кремнезема из растворов в толуоле марки ч.д.а. наносились устойчивые к окислению кремнийорганические соединения полифенилметилсилоксан-4 (ПФМС), полидиметилсилоксан-5 (ПМС) и винилтриэтоксисилан (ВТЭС) производства завода Кремнийполимер (г. Запорожье), которые содержали не менее 98 % основного вещества. В раствор, содержащий 1 мл кремнийорганического соединения в 65 мл толуола, при перемешивании шпателем вносили 6 г кремнезема. После сушки на воздухе образцы для более полного удаления толуола прогревались в течение 2 ч при 388 К.

Образцы для определения количества и стабильности озона приготавливались объемом 80 мл в виде 1—5 %-й суспензии в дистиллированной воде, через которую барботировалась кислородно-озоновая смесь с концентрацией озона 2.4 %. Кроме оговоренных случаев, для каждого измерения использовался отдельный образец. Изначально гидрофобная поверхность МеА<sub>99%</sub> сначала смачивалась этанолом в соотношении 3 мл этанола на 0.8 г адсорбента. Перед введением озона суспензии подвергались ультразвуковой обработке с помощью УЗДН-А в течение 2 мин. Озон синтезировался в барьерном ВЧ разряде в потоке сухого воздуха (точка росы –73 °С), обогащенном кислородом до

85 %. Время барботирования (экспозиции) озона, если не оговорено иное, составляло 10 мин. Количество озона в суспензии определялось методом косвенного иодометрического титрования в кислой среде, использовалась микробюретка объемом 2 мл, точность — 0.2 % [9]. Измерения проводились непосредственно после насыщения системы озоном и спустя некоторое время.



По объему титранта рассчитывалось содержание активного озона в среде на момент титрования.

Значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) измерялись с помощью иономера рН-150М с электродами ЭВЛ-1М4, ЭСЛ-45-11, ЭПЛ-02.

Согласно полученным данным (табл. 1), наибольшую емкость и способность сохранять озон имеет водная суспензия с МеА<sub>30%</sub>. Ее параметры превосходят соответствующие характеристики для чистого А, но в обоих случаях уменьшаются с увеличением количества суспендированного кремнезема. Им заметно уступают свойства нанесенных систем с кремнийорганическими соединениями.

Процедура титрования во всех случаях оказалась различной для проб с нанесенными органосилоксанами и суспензий А, МеА<sub>30%</sub> и воды. Если в точке эквивалентности озонированные суспензии А, МеА<sub>30%</sub> и воды полностью и необратимо обесцвечивались (индикаторная окраска со временем не восстанавливалась или восстанавливалась при длительном хранении оттитрованного образца в пренебрежимо малой степени), то ПФМС/А, ВТЭС/А и содержащие спирт суспензии постепенно восстанавливали свою окраску, и

Т а б л и ц а 1

Содержание озона в водных суспензиях модифицированных кремнезёмов \*

| Концентрация суспензии, % | А           | МеА <sub>30%</sub> | ПМС/А       | ПФМС/А      | Ме/А <sub>99%</sub> |
|---------------------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|---------------------|
| 1                         | 0.94 / 0.77 | 0.92 / 0.78        | 0.85 / 0.56 | 0.49 / 0.28 | 0.69 / 0.55         |
| 3                         | 1.01 / 0.65 | 0.96 / 0.69        |             |             |                     |
| 5                         | 0.95 / 0.48 | 1.02 / 0.66        |             |             |                     |

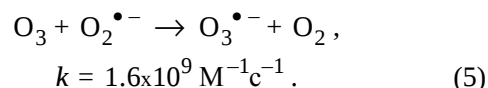
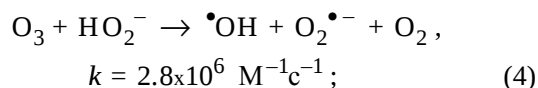
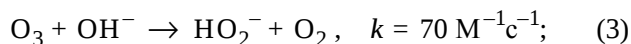
\* Данные нормированы относительно концентрации озона в дистиллированной воде; в числителе — сразу после экспозиции, в знаменателе —

процесс титрования должен был быть продолжен (рис. 1, 2). В связи с этим обозначения осей на всех рисунках данной работы требуют пояснения. Ось  $y$  — объем титранта ( $V$ ), мл — соответствует полному объему тиосульфата натрия (в мл), который пошел на титрование пробы в определенный момент. Ось  $x$  — время ( $\tau$ ), мин — показывает время добавления очередной порции титранта (по мере восстановления окраски пробы); время экспозиции ( $\tau''$ ), мин — это время озонирования пробы.

Кроме этого, для суспензий ПФМС/А и ВТЭС/А обнаружена зависимость величины рН и ОВП суспензии от времени экспозиции озоном (рис. 3). Поскольку насыщение воды озоном увеличивает ее значение ОВП без изменения рН, то антибатность изменений этих параметров в су-

спензиях указывает на изменение кислотно-основных свойств самих систем.

Известно, что процессы деструкции органических соединений в присутствии озона приводят к образованию органических кислот [10]. Устойчивые к окислению озоном кремнийорганические соединения также могут постепенно окисляться, но при более жестких условиях реакции активированного окисления [11] в результате взаимодействия с продуктами разложения озона. В зависимости от условий разложения этими продуктами могут быть гораздо более реакционно-способные ОН-радикалы, синглетный и атомарный кислород. Если деструкция происходит с участием поверхности кремнезема, они могут появляться в результате разложения адсорбированного озона. Последняя реакция по-разному проходит на сухой поверхности кремнезема [12] и в присутствии адсорбированной воды [8]. Скорость деструкции озона при участии поверхности кремнезема равна  $0.01 \text{ мг } (\text{O}_3) \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1} (\text{кат.})$  [8]. Увеличение эффективности озонолиза органических соединений в адсорбированном состоянии вследствие включения механизма активированного окисления наблюдалось на поверхности гидратированных образцов кремнезема в работе [13]. Предложенный в [8] механизм предполагает начальную адсорбцию озона  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_{3(a)}$ , последующее его разложение  $\text{O}_{3(a)} \rightarrow \text{O}_{(a)} + \text{O}_2$  и возможную реакцию адсорбированного атома кислорода с озоном из газовой фазы  $\text{O}_{(a)} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ . Реакции, приводящие к образованию гидроксильных радикалов на поверхности кремнезема в водной среде, могут быть связаны с возникновением дополнительного количества ионов гидроксила ( $\text{OH}^-$ ) ввиду увеличения диссоциации воды в электрическом поле поверхностного слоя [14]. Основные реакции молекулы озона с ионами гидроксила и продуктами озонирования приведены на схеме:



Цепные реакции образования агентов окисления более активных, чем озон, подробно рассмотрены в работах [8, 10].

Деструкция адсорбированных полиорганосилоксанов может приводить к объемной сшивке молекул олигомера [15] и образованию продуктов

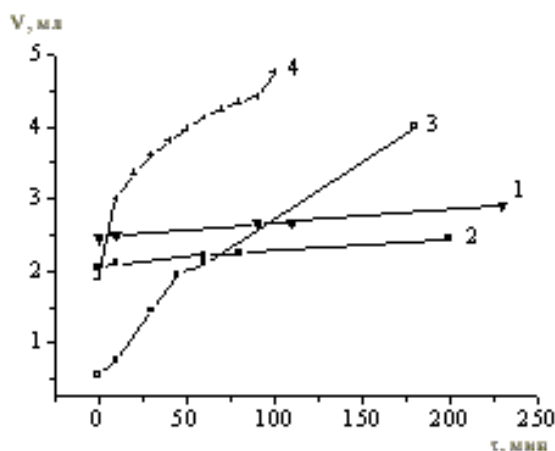


Рис. 1. Определение содержания озона титрованием в воде (1) и в 1 %-х суспензиях: А (2), ВТЭС/А (3) и ПФМС/А (4). Время экспозиции озона 10 мин.

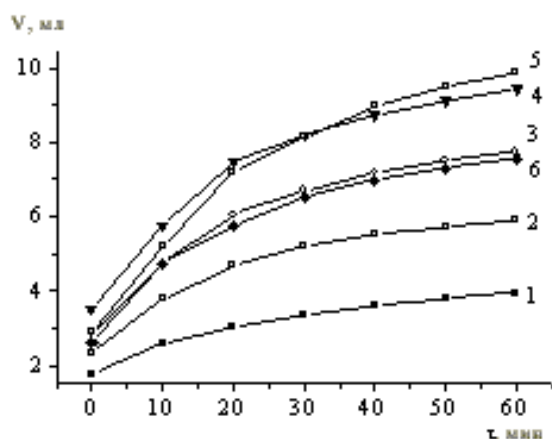


Рис. 2. Определение содержания озона титрованием в 1 %-й суспензии ПФМС/А. Время экспозиции озона: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 60; 6 — 90 мин.

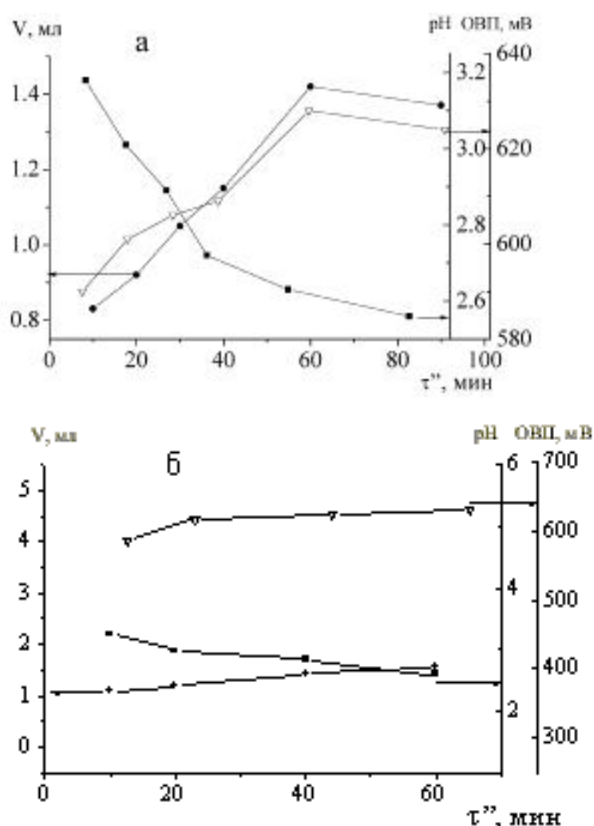
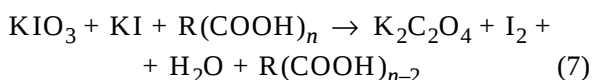
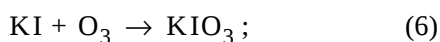
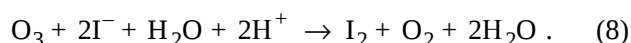


Рис. 3. Влияние времени экспозиции озона на его концентрацию (при титровании), pH и окислительно-восстановительный потенциал 1%-х суспензий ПФМС/А (а) и ВТЭС/А (б); параметры определялись после насыщения системы озоном.

окисления, в частности карбоновых кислот, покидающих поверхность адсорбента. В результате уменьшается величина pH и увеличивается значение окислительно-восстановительного потенциала системы. Поскольку иодометрия обработанных озоном суспензий и водных растворов становится чувствительной к присутствию органических кислот, длительный характер процедуры титрования может объясняться их постепенной десорбцией с поверхности в объем и небольшой скоростью реакции (7):



или в общем виде:



Количество кислых продуктов в объеме суспензии прямо пропорционально длительности озони-

рования. По мере ее увеличения наблюдается сначала возрастание ОВП, затем — его снижение (рис. 3, а). Это связано с уменьшением количества адсорбированного вещества (ПФМС) в результате деструкции. Наличие в молекуле полифенилметилсилоксана ненасыщенных связей увеличивает скорость реакции окисления. Кроме этого, промежуточным результатом обработки озоном являются разрывы полимерной цепи и образование сшивок в результате взаимодействия радикальных продуктов [10]. В адсорбированном слое возможно химическое закрепление части радикальных продуктов деструкции модификатора на поверхности кремнезема. Снижение pH суспензий указывает на постепенное окисление адсорбата, а уменьшение скорости этого снижения — на уменьшение его количества. Процесс деструкции модификатора, в конечном счете, должен приводить к поверхности, свойства которой мало отличаются от свойств поверхности исходного кремнезема, в том числе и по отношению к адсорбции озона. Это подтверждается разрушением адсорбата (ПФМС) на поверхности кремнезема при длительной УФ-обработке (254 нм) в среде кислородно-озоновой смеси (рис. 4, кривая 3).

Стабильность и количество озона в суспензии зависит от ее pH. Время сохранения озона выше при низких значениях pH водных растворов и уменьшается при переходе к щелочной среде. Эту зависимость можно объяснить медленной реакцией (3) с гидроксильными ионами  $\text{OH}^-$  [10].

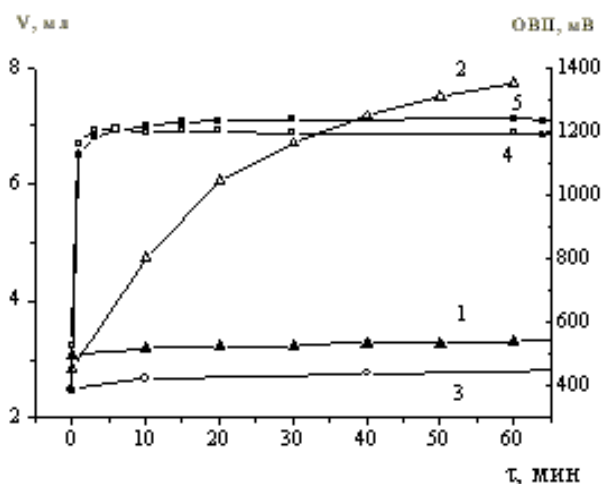


Рис. 4. Определение содержания озона титрованием в 1 %-й суспензии А (1), 1 %-й суспензии ПФМС/А до (2) и после (3) предварительной (УФ + озон)-обработки сухого образца ПФМС/А в течение 30 мин; 4 и 5 — показания ОВП для суспензии (3) и воды соответственно.

Т а б л и ц а 2

Концентрация озона в суспензиях кремнезема А-300, модифицированного фосфорной и молочной кислотами, в зависимости от времени хранения и рН этих систем \*

| Концентрация суспензии, % | Суспензия РА           |               |      | Суспензия КОА/А        |               |      |
|---------------------------|------------------------|---------------|------|------------------------|---------------|------|
|                           | После экспозиции озона | Спустя 10 мин | рН   | После экспозиции озона | Спустя 10 мин | рН   |
| 0.5                       | 1.08                   | 0.39          | 2.71 |                        |               |      |
| 1                         | 1.07                   | 0.32          | 2.46 | 0.22                   | 0.04          | 3.1  |
| 3                         | 1.02                   | 0.44          | 1.98 | 0.18                   | 0.04          | 2.71 |
| 5                         | 0.97                   | 0.59          | 1.75 | 0.17                   | 0.04          | 2.55 |

\* Данные нормированы относительно концентрации озона в дистиллированной воде.

Присутствие органических веществ может повышать стабильность озона в растворах, поскольку возможна их реакция с ОН-радикалами. Но, если продукты реакции не являются ловушками для гидроксильных радикалов, последние снова могут возникать в результате цепной реакции образования пероксидов и их разложения.

Как было указано выше, использование водно-спиртовой смеси для приготовления суспензии гидрофобного  $\text{MeA}_{99\%}$  приводит к восстановлению окраски индикатора при титровании, хотя после экспозиции озоном в течение 10 мин рН суспензии уменьшалось не более чем на единицу. Это же наблюдалось и в контрольном опыте с немодифицированным А в водно-спиртовой смеси. Если учесть, что константы скорости озонолиза спиртов значительно ниже соответствующих констант для реакций с гидроксильными радикалами, то наблюдаемый эффект реакции с этанолом подтверждает их образование на поверхности кремнезема в результате разложения адсорбированного озона [13]:  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$  (первичные продукты:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHON}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $k \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Последующие стадии реакции окисления приводят к образованию карбоновых кислот [10].

В суспензии РА, не содержащей органических веществ (модификатор — фосфорная кислота), снижение рН приводит к большей стабильности озона (табл. 2). Модифицирование суспензии кремнезема органическим веществом (молочной кислотой, полиорганосилоксанами), напротив, снижает стабильность, что связано, по-видимому, с расходом озона на окисление модификатора.

Полученные данные подтверждают возмож-

ность влиять на емкость и стабильность адсорбированного озона в водных суспензиях кремнезема, меняя природу адсорбата. Присутствие органического вещества в системе означает дополнительный расход озона на его окисление. Уменьшение емкости и стабильности происходит в результате включения механизма активированного окисления модификатора в адсорбированном состоянии. В результате даже стойкие к окислению озоном вещества могут разлагаться с образованием кислых продуктов. По сравнению с суспензией немодифицированного кремнезема некоторое увеличение емкости и стабильности наблюдалось только для его метилированного аналога.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено властивості водних суспензій потенційних медичних адсорбентів на основі кремнезему в присутності озону. Розглянуто такі системи, як пірогенний кремнезем з нанесеними кремнійорганічними сполуками (поліфенілметилсилоксан, полідиметилсилоксан, вінілтриетоксисилан), а також кремнезем, хімічно модифікований метильними групами (з 30- та 99 %-м покриттям поверхні), фосфорною та молочною кислотами. Виявлено процеси часткової деструкції органічних модифікаторів поверхні та залежність стабільності адсорбованого озону від їх природи.

**SUMMARY.** Properties of potential medical adsorbents on a silica basis in water suspensions at the presence of ozone have been investigated. Pyrogenic covered with organic silicon compounds (poly(phenylmethylsiloxane), poly(dimethylsiloxane), vinyl-3-etoxyisilane), and chemically modified with methyl groups (30- and 99 % coating), phosphoric and lactic acids were considered. The processes of partial destruction of organic modifiers and dependence of adsorbed ozone stability on their nature has been found out.

1. Шевченко Ю.М., Слинякова І.Б., Яшина Н.І. // Фармацевт. журн. -1995. -№ 6. -С. 80—85.
2. Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці: Зб. наук. праць і науково-практ. конф. 13—14 лютого. -Київ, 1997.
3. Шапринський В.О., Бондарчук О.І., Кадошук Т.А. та ін. // Клінічна хірургія. -2002. -№ 11—12. -С. 78—79.
4. Родоман Г.В., Лаберко Л.А., Оболенский В.Н. и др. // Росс. мед. журн. -1999. -№ 4. -С. 32—36.
5. Геращенко І.І., Баріло О.С., Осінов В.В. // Мед. хімія. -2005. -7, № 1. -С. 38—41.
6. Ward D.B., Tizaoui C., Slater M.J. // J. Ozone Sci. & Engineering. -2003. -25, №. 6. -P. 387—386.
7. Asim K. Guha, Purushottam V. Shanbhag, Kamalesh K. Sirkar et al. // AIChE J. -1995. -41, № 8. -P.

- 1998—2012.
8. Jianjun Lin, Akimasa Kawai, Tsuyoshi Nakajima. // Appl. Catal. B: Environmental. -2002. -**39**. -P. 157—165.
  9. Крешков А.П. Основы аналитической химии. -М.: Химия, 1976. -Т. 2.
  10. Urvon Gunten. // Water Research. -2003. -**37**. -P. 1443—1467.
  11. Ouyang M., Muisener R.J., Boulares A., Koberstein J.T. // J. Membrane Sci. -2000. -**177**, № 1–2. -P. 177—187.
  12. Michel A.T., Usher C.R., Grassian V.H. // Atmospheric Environment. -2001. -**37**. -P. 3201—3211.
  13. Jimenez E., Gilles M.K., Ravishankara A.R. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. -2003. -**157**. -P. 237—245.
  14. Lobanov V.V., Bogillo V.I. // Langmuir. -1996. -**12**. -P. 5171—5179.
  15. Graubner Vera-Maria, Jordan Rainer, Nuyken Oskar // Macromolecules. -2004. -**37**. -P. 5936—5943.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 07.03.2006

УДК 541.183

О.В. Нечипор, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров

## АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ДИОКСИНАФТАЛИНОМ

Исследованы границы раздела в системе, содержащей пирогенный кремнезем, адсорбированный 1,6- или 1,5-диоксинафталин и воду, при различных концентрациях и температурах методами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием жидкой фазы, инфракрасной и электронной спектроскопии. Изучено влияние адсорбированного полифенола на взаимодействие наночастиц кремнезема с водной средой. Определены термодинамические характеристики слоев межфазной воды. Квантово-химическими методами рассчитана структура кластеров молекул воды на межфазной границе.

Многие органические вещества фенольного типа (флороглюцин, кверцетин, галловая кислота и др.) являются физиологически активными соединениями, проявляющими антиоксидантные или антимикробные свойства [1, 2]. На их основе могут быть созданы эффективные медицинские препараты, способные угнетать элементарные процессы свободно-радикального окисления в живых организмах. Одним из способов улучшения фармакологических параметров лекарственных веществ служит их иммобилизация на носителях, например, на высокодисперсном кремнеземе (ВДК), который синтезируется путем высокотемпературного гидролиза  $\text{SiCl}_4$  [3, 4].

Адсорбционные и химические свойства ВДК определяются главным образом наличием на его поверхности гидроксильных групп и адсорбированной воды [4—6]. Иммобилизация полярных молекул на поверхности ВДК влияет на гидратацию частиц [6—8], а, следовательно, на их адсорбционные характеристики и фармакологические свойства.

С этой целью исследовали влияние 1,5- и 1,6-диоксинафталинов (1,5- и 1,6-ДОН), различающихся взаимным расположением гидроксильных групп, на структуру граничной воды в широких диапазонах концентраций адсорбатов и тем-

пературы с использованием методов  $^1\text{H}$  ЯМР, инфракрасной (ИК) и электронной спектроскопии, а также квантовой химии. В условиях эксперимента необходимо контролировать стабильность ДОН, поэтому изучали возможность окисления ДОН в растворах и на поверхности кремнезема. Исследование взаимодействия ДОН с поверхностью кремнезема можно рассматривать как модель для изучения взаимодействия с кремнеземом биадерных фенольных соединений, гидратационные свойства которых близки к свойствам исходного кремнезема.

Использовали высокодисперсный кремнезем А-300 (Калуш, Украина) с удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}} \approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$ . 1,5-ДОН (Aldrich, чистота 97 % мас.) и 1,6-ДОН (Lancaster, 99 % мас.), дополнительно очищали перекристаллизацией из горячей воды с последующей возгонкой. Кристаллы 1,5- и 1,6-ДОН бесцветны. При доступе воздуха они окрашиваются в фиолетово-пурпурный цвет в результате окисления. Растворы ДОН получали при разведении навесок 80, 160, 321, 480, 640, 800 мг 1,5- и 1,6-ДОН в 100 мл 96 %-го этилового спирта (рН 8.3 и 8.15 соответственно). К раствору добавляли 5 г ВДК, тщательно перемешивали и уравнивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Потом спирт удаляли при медленном на-

© О.В. Нечипор, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, 2007

гревании при 333 К на протяжении 3 ч. Образцы ДОН/кремнезем содержали 0.1—1 ммоль/г (1.6—14 % мас.) ДОН.

Электронные спектры поглощения растворов и спектры отражения твердых образцов, модифицированных 1,5- и 1,6-ДОН, измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Iena, Германия) в диапазоне 200—850 нм, pH растворов контролировали с помощью pH-метра ЕВ-74 (Беларусь, Гомель).

ИК-спектры отражения ( $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ ) записывали на спектрометре ThermoNicolet NEXUS. Образцы растирали со свежепрокаленным КВг в соотношении 1:5. Степень возмущения свобод-

ных силанольных групп  $\Theta$  рассчитывали из соотношения значений функции Кубелка–Мунка от интенсивности полосы  $3748\text{ см}^{-1}$  до и после адсорбции соответственно ( $F(R)_0$  и  $F(R)$ ) по формуле  $\Theta = 1 - F(R)/F(R)_0$ .

$^1\text{H}$  ЯМР-исследования проводили на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц. В процессе экспериментов использовались  $90^\circ$ -ые зондирующие импульсы, длительностью 4 мкс. Температура в датчике регулировалась термopриставкой Bruker VT-1000. Относительная погрешность составляла  $\pm 10\%$  по интенсивности сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР и

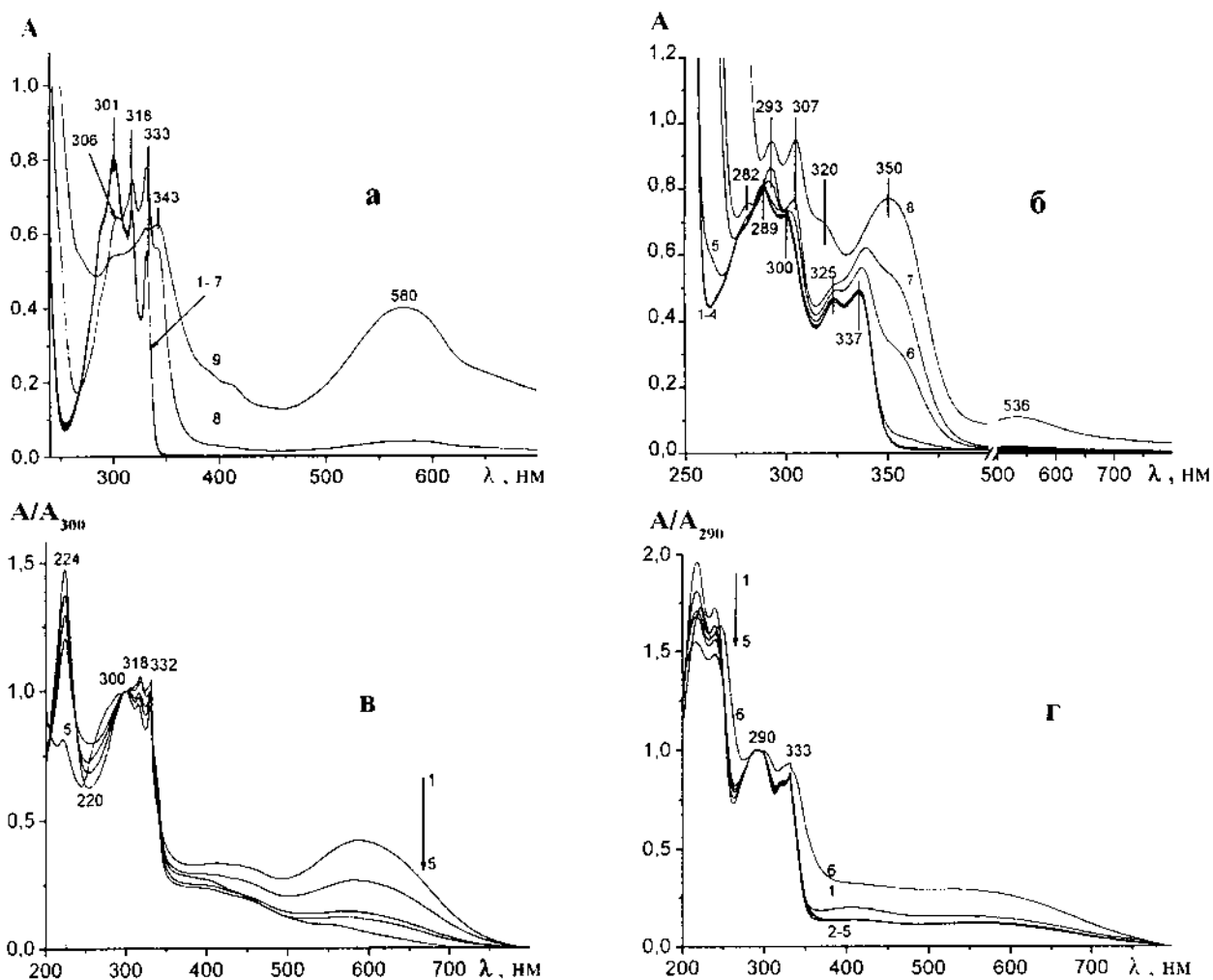


Рис. 1. Электронные спектры спиртовых растворов 1,5- (а) и 1,6-ДОН (б) при разных значениях pH среды. а —  $C=1\cdot 10^{-4}\text{ М}$ ;  $l=1\text{ см}$ ; pH: 2.7 (1), 3.05 (2), 3.3 (3), 4.05 (4), 8.3 (5), 8.5 (6), 9 (7), 11.6 (8), 12.65 (9); б —  $C=1\cdot 10^{-3}\text{ М}$ ;  $l=0.2\text{ см}$ ; pH: 2.7 (1), 3.9 (2), 8.15 (3), 8.8 (4), 9.7 (5), 11.3 (6), 11.8 (7), 13.8 (8). Электронные спектры образцов кремнезема с разным количеством адсорбционно закрепленного 1,5- (в) и 1,6-ДОН (з) на поверхности ВДК. в —  $C$ , ммоль/г: 0.1 (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4) и 1,5-ДОН окисленный (5); з —  $C$ , ммоль/г: 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 1 (5) и 1,6-ДОН окисленный (6).

$\pm 1$  K по температуре. Для предупреждения переохлаждения измерения проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до 200 K [7, 8]. При этом сигналы протонов льда не вносят существенного вклада в измеряемую интенсивность сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР спектра вследствие малого ( $\sim 10^{-6}$  с) времени поперечной релаксации.

Содержание сильно- ( $C_{uw}^s$ ) и слабосвязанной ( $C_{uw}^w$ ) воды и максимальные величины понижения свободной энергии этих видов воды ( $\Delta G_s$  и  $\Delta G_w$ ) могут быть получены линейной экстраполяцией соответствующих участков зависимостей  $\Delta G(C_{uw})$  к осям координат [7, 8].

Теоретические расчеты комплексов 1,5-ДОН с водой и кластерами кремнезема выполнены неэмпирическими методами (HF/6-31G(d,p), DFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

Ввиду того, что вещества, способные к окислению, легко вступают в окислительно-восстановительные реакции как в водной среде, так и на воздухе, необходимо контролировать их стабильность в условиях эксперимента. К исходным растворам ДОН (рН 8.3 и 8.15), без содержания окисленных форм, добавляли ВДК. Спиртовые растворы ДОН ( $C_{\text{ДОН}} = 10^{-4}$  М и  $10^{-3}$  М для 1,5- и 1,6-ДОН соответственно) стабильны в области рН 2—9 и характеризуются полосами поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 301, 318$  и  $333$  нм (1,5-ДОН) и  $\lambda_{\text{max}} = 289, 330$  и  $325, 337$  нм (1,6-ДОН), которые соответствуют исходной форме (рис. 1). При рН  $\geq 9.7$  появляются новые полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм (1,5-ДОН) и  $\lambda_{\text{max}} = 536$  нм (1,6-ДОН), обусловленные депротонированием гидроксильных групп и процессами окисления. В электронных спектрах отражения образцов 1,5- и 1,6-ДОН/ВДК, кроме полос исходной формы ДОН, регистрируются полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм (1,5-ДОН) и  $\lambda_{\text{max}} = 500$ — $650$  нм (1,6-ДОН), которые отвечают продуктам окисления. Интенсивность полос в области 500—650 нм уменьшается с увеличением количества ДОН на поверхности ВДК и при концентрации 0.8—1 ммоль/г эти полосы не регистрируются. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии с поверхностью кремнезема лишь незначительное количество ДОН окисляется.

Высокодисперсный кремнезем А-300 состоит из первичных частиц размером 10 нм, которые входят в состав более крупных образований — агрегатов и агломератов [3—6]. Основными адсорбционными центрами кремнезема служат силанольные группы, которые статистически равномерно распределены по поверхности кремнезема и проявляются в ИК-спектре в виде узкой

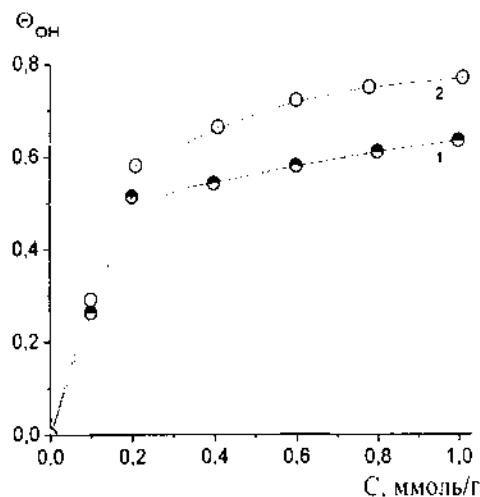


Рис. 2. Зависимость степени возмущения свободных силанольных групп поверхности кремнезема от концентрации 1,5- (1) и 1,6-диоксинафталинов (2) на поверхности.

полосы поглощения при  $3748 \text{ см}^{-1}$ .

Из зависимости степени возмущения свободных силанольных групп в образцах ДОН/ВДК (рис. 2) видим нелинейную зависимость изменения интенсивности (функция Кубелка–Мунка) полосы  $3748 \text{ см}^{-1}$  от концентрации адсорбированного ДОН. При взаимодействии молекул 1,5- и 1,6-ДОН с поверхностными SiOH-группами вначале образуются мономолекулярные адсорбционные комплексы, а затем, с ростом  $C_{\text{ДОН}}$ , молекулы ДОН агрегируются в кристаллиты. Взаимодействие с SiOH-группами более эффективно для 1,6-ДОН, то есть его агрегация меньше, чем у 1,5-ДОН.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР образцов 1,5-ДОН/ВДК (рис. 3) содержат одиночный сигнал, обусловленный адсорбированными молекулами воды, и не содержат широкий сигнал “подвижного” аморфного льда, характерного для замороженных водных суспензий веществ, обладающих льдообразующей активностью [8, 9]. Широкая компонента сигнала незамерзающей воды не наблюдается даже при приближении температуры к температуре замерзания объемной воды ( $\approx 273$  K).

Поскольку межфазная энергия ( $\gamma_s$ ) исходного кремнезема в водной среде составляет около 50 Дж/г, из представленных результатов следует, что в отличие от изученных ранее систем кремнезем — галловая кислота [10] и кремнезем — флороглюцин [8], адсорбционное модифицирование поверхности кремнезема 1,5-ДОН не привело к существенным изменениям его гидратированности. Вероятно, это обусловлено тем, что в ДОН, по сравнению с галловой кислотой и флороглюцином,

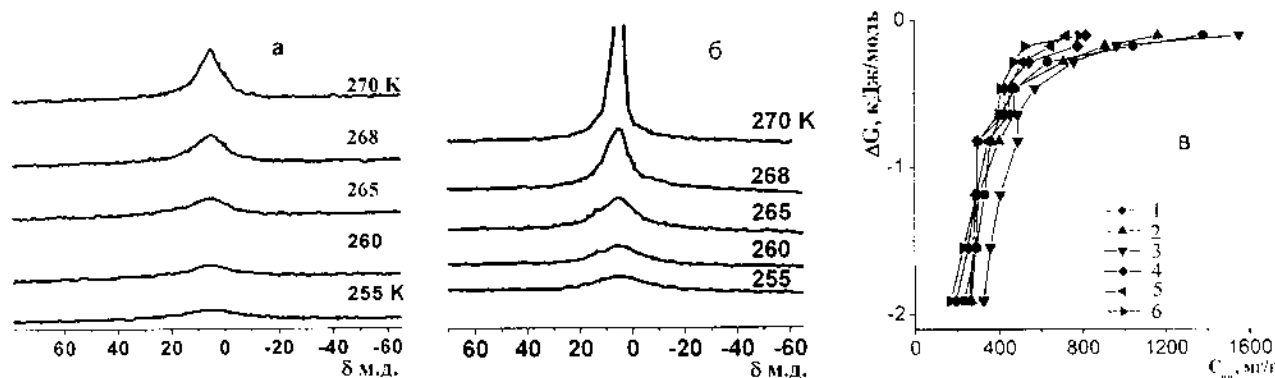


Рис. 3. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды на межфазной границе высокодисперсная частица—лед для высокодисперсного кремнезема, поверхность которого модифицирована адсорбционно закрепленным 1,5-ДОН: а — 1.6 и б — 1.6 % мас. Изменение свободной энергии Гиббса ( $\epsilon$ ) в водных суспензиях кремнезема, содержащих на поверхности разное количество 1,5-ДОН, как функция концентрации незамерзшей воды: 1 — 1.6; 2 — 3.1; 3 — 6.2; 4 — 8.7; 5 — 11.4; 6 — 13.9 % мас.

расстояние между атомами кислорода гидроксильных групп больше 0.47 нм, характерное для льда. Поэтому строение гидратных структур на межфазной границе 1,5-ДОН/ВДК/вода близко к строению гидратного покрова частиц исходного кремнезема, который разупорядочивает структуру Н-связей граничной воды.

Как для исходного, так и в случае адсорбционно модифицированного кремнезема, на зависимостях  $\Delta G(C_{uw})$  наблюдаются участки, обусловленные сильносвязанной и слабосвязанной водой. Содержание сильносвязанной воды для всех исследуемых образцов практически одинаково и составляет 500—600 мг на грамм ВДК. Несколько большие изменения наблюдаются для слабо связанной воды. С ростом поверхностной концентрации ДОН наблюдается тенденция уменьшения величины  $C_{uw}^w$  но даже для образцов 4, 5 (таблица) с минимальным содержанием связанной воды толщина слоя адсорбированной воды достаточно велика и составляет несколько статистических монослоев. Тенденция к уменьшению величины  $C_{uw}^w$  проявляется и в зависимости межфазной энергии от  $C_{ДОН}$  (таблица). Однако с изменением концентрации ДОН величина  $\gamma_s$  меняется не более, чем на 20 %. Вероятно, распределение гидроксильных групп в системе ДОН/ВДК является случайным и льдообразующая способность адсорбированных молекул 1,5-ДОН низкая, то есть структура воды близка к ее структуре вблизи поверхности исходного кремнезема.

Согласно квантово-химическим расчетам, структура комплекса, состоящего из одной молекулы 1,5-ДОН и восьми

молекул воды, гексагонального льда и кластеров льда после оптимизации геометрии сильно отличаются. Расстояние между атомами кислорода молекул воды второй координационной сферы у льда вблизи поверхности и в кластерах чистого льда или льда в присутствии флороглюцина (0.470—0.476 нм) меньше, чем соответствующее расстояние в кластере льда с 1,5-ДОН (0.50—0.515 нм). Следовательно, структура кластера воды, который окружает изолированную молекулу 1,5-ДОН, может быть искажена в сравнении со льдом. Геометрия комплексов, содержащих 1–2 молекулы 1,5-ДОН с разным количеством молекул воды (6–39 молекул воды), адсорбированных на кластерах кремнезема или без них, значительно отличается от геометрии идеального льда. Однако в случае структуры кристаллитов ДОН, упакованных в “столбики” с определенной структурой как индивидуальных, так и адсорбированных на ВДК, расстояние между атомами кислорода в этих кристаллитах может составлять 0.472 нм, что

Характеристики воды, адсорбированной на поверхности кремнезема, адсорбционно модифицированного 1,5-ДОН

| Образец | Содержание 1,5-ДОН |         | $\gamma_s$ , Дж/г | $C_{\max}$ , мг/г | $\Delta G^s$ , кДж/моль | $C_{uw}^s$ | $C_{uw}^w$ |
|---------|--------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------------|------------|------------|
|         | % мас.             | ммоль/г |                   |                   |                         | мг/г       |            |
| 1       | 1.6                | 0.1     | 59                | 2000              | –3.0                    | 500        | 1500       |
| 2       | 3.1                | 0.2     | 64                | 2000              | –3.5                    | 600        | 1400       |
| 3       | 6.2                | 0.4     | 77                | 2500              | –3.5                    | 500        | 2000       |
| 4       | 8.7                | 0.6     | 46                | 1000              | –2.8                    | 500        | 500        |
| 5       | 11.4               | 0.8     | 57                | 1000              | –4.0                    | 500        | 500        |
| 6       | 13.9               | 1.0     | 42                | 1300              | –2.5                    | 600        | 700        |

соответствует структуре гексагонального льда. Таким образом, можно предположить, что в результате адсорбционного модифицирования поверхности кремнезема при достаточном содержании ДОН на ней образуются кристаллиты, стабилизирующие комплексы молекул воды со структурой, близкой к структуре гексагонального льда.

Установлено, что диоксинафталины остаются стабильными в широком диапазоне изменения pH среды. Для адсорбированных на поверхности кремнезема молекул ДОН в электронных спектрах зарегистрировано появление незначительного количества окисленных форм.

Молекулы 1,5- и 1,6-ДОН вступают в адсорбционное взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами кремнезема, образуя водородные связи между силанольными группами поверхности ВДК и ОН-группами ДОН:  $\text{SiO}-\text{H} \cdots \text{OR}$ . Для 1,6-ДОН это взаимодействие более эффективно, нежели для 1,5-ДОН. Модифицирование поверхности кремнезема 1,5-ДОН не привело к существенным изменениям его гидратированности (величина межфазной энергии ( $\gamma_s$ ) меняется не более, чем на 20 %).

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено границі розділу в системі, що містить пірогенний кремнезем, адсорбований 1,6- або 1,5-діоксинафталін і воду, при різних концентраціях і температурах методами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії з пошаровим виморожуванням рідкої фази, інфрачервоної та електронної спектроскопії. Вивчено вплив адсорбованого поліфенолу на взаємодію наночастинок кремнезему з водним середовищем. Визначено термодинамічні характеристики шарів міжфазної води. Квантово-хімічними методами розраховано структуру кластерів молекул води на міжфазній границі.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

**SUMMARY.** The interfacial layers of fumed silica, with adsorbed 1,6- or 1,5-dihydroxynaphthalene and water were studied at different their concentrations and temperature by the  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy with layer-by-layer freezing-out of liquid water, infrared and electronic spectroscopies. The influence of adsorbed polyphenol on interaction of nanosilica particles with aqueous media was studied. The thermodynamic characteristics of interfacial water layers were determined. The structure of interfacial water clusters was calculated by quantum chemical methods.

1. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
2. *Barton D., Ollis W.David.* Comprehensive organic chemistry. The synthesis and reactions of organic compounds. Vol. 1–5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, В.Д. Оллиса. -Т. 2. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. -Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова, А.И. Усова. -М.: Химия, 1982.
3. *Basic Characteristic of Aerosil.* Technikal Bulletin Pigments. -№ 11. -Hanau: Degussa AG, 1997.
4. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Т. 1/2.
5. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al.* // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications / Ed. H.E. Bergna / Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005. -P. 499—530.
6. *Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**, № 2. -P. 427—445.
7. *Turov V.V., Leboda R.* // Adv. Colloid. Interface Sci. -1999. -**79**. -P. 173.
8. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* // Colloid Interface Sci. -2005. -**118**. -P. 125—172.
9. *Turov V.V., Turov A.V., Arkharov A.V.* Adsorption Sci. Technol. -1999. -**17**. -P. 513.
10. *Стебельская О.В., Барвинченко В.Н., Туров В.В., Чуико А.А.* // Доп. НАН України. -2005. -№ 5. -С. 126—131.

Поступила 15.03.2006

**В.И. Богилло**

## **СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА—АКТИВНОСТЬ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ РАЗДЕЛА ФАЗ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ**

Получены количественные соотношения структура—активность (КССА), позволяющие оценивать коэффициенты распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами на основании содержаний органического углерода и глини в почвах, pH растворов, значений  $pK_a$  и коэффициентов распределения фенолов между *n*-октанолом и водой. Найдены также КССА между молярными свободными энергиями этих процессов и дескрипторами фенолов в шкале Абрахама, отражающими их способность к различным типам межмолекулярного взаимодействия.

Многофазные масс-балансовые модели поведения органических загрязнителей в окружающей среде широко используются для оценки содержания загрязнителей и времени их существования в компонентах среды, а также потенциала к их переносу в воздухе и в воде на большие расстояния [1]. Ключевыми параметрами этих моделей служат коэффициенты распределения вещества между компонентами среды, такими, как вода—воздух ( $K_{WA}$ ), атмосферные аэрозоли—воздух ( $K_{PA}$ ), почва—воздух ( $K_{SA}$ ), растительность—воздух ( $K_{VA}$ ), почва—вода ( $K_{SW}$ ) и донные отложения—вода ( $K_{SSW}$ ). Поскольку экспериментальное определение этих коэффициентов в большинстве случаев представляет собой трудоемкое и дорогостоящее исследование, для их расчета широко используются количественные соотношения структура—активность (КССА), связывающие экспериментальные коэффициенты распределения веществ с дескрипторами структуры их молекул. В качестве таких дескрипторов используют экспериментально определенные либо рассчитанные по аддитивным схемам коэффициенты распределения *n*-октанол—воздух ( $K_{OA}$ ) и *n*-октанол—вода ( $K_{OW}$ ), [2], сольватохромные дескрипторы шкалы Абрахама [3, 4], топологические и квантово-химические дескрипторы [5,6]. Если для многих процессов распределения загрязнителей между поверхностями компонентов окружающей

среды и воздухом получены одностипные КССА, позволяющие оценивать значения  $K_{PA}$ ,  $K_{SA}$  и  $K_{VA}$  с точностью, достаточной для их применения в многофазных моделях [3], то для процессов распределения загрязнителей между почвами или донными осадками и водой такие КССА малочисленны. В особенности это касается таких полярных молекул, как фенолы, которые помимо дисперсионного взаимодействия, доминирующего для слабополярных загрязнителей (ароматические углеводороды, полихлордифенилы—нафталины, полихлордиоксины—фураны [5]), способны к диссоциации при определенных соотношениях между их значениями  $pK_a$  и pH растворов, а также к образованию комплексов с водородной связью с полярными группами поверхности почв и донных осадков.

В настоящей работе приведены полученные КССА для распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами при различном содержании органического углерода и глини в почвах и pH растворов, а также КССА для распределения фенолов между почвами, суррогатами поверхностей раздела фаз в окружающей среде и водными растворами, учитывающие способность фенолов к различным типам межмолекулярного взаимодействия с полярными группами поверхности раздела этих фаз.

Известно, что фенолы полностью диссоции-

Т а б л и ц а 1

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами ( $N$  — число почв/растворов,  $R$  — множественный коэффициент корреляции,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  и  $a_4$  — коэффициенты уравнения)

| X в X-ArOH              | pK <sub>a</sub> | logK <sub>OW</sub> | N  | R      | a <sub>1</sub> | a <sub>2</sub> | a <sub>3</sub> | a <sub>4</sub> |
|-------------------------|-----------------|--------------------|----|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| H                       | 9.8             | 1.46               | 15 | 0.830  | -0.80          | -0.005         | 0.11           | 0.08           |
| 3-Cl                    | 9.37            | 2.40               | 10 | 0.996  | -0.45          | -0.018         | 0.42           | 0.019          |
| 4-Cl                    | 9.37            | 2.50               | 8  | 0.965  | -1.70          | 0.014          | 0.27           | 0.19           |
| 2-NO <sub>2</sub>       | 9.62            | 3.37               | 6  | 0.9998 | 0.73           | 0.0068         | 0.116          | -0.17          |
| 4-NO <sub>2</sub>       | 7.85            | 3.20               | 11 | 0.883  | 0.10           | 0.02           | 0.24           | -0.16          |
| 2,4-Cl <sub>2</sub>     | 7.21            | 1.44               | 12 | 0.885  | -0.02          | 0.008          | 0.23           | 0.01           |
| 3,4-Cl <sub>2</sub>     | 7.15            | 1.91               | 9  | 0.953  | -0.90          | -0.026         | 0.25           | -0.043         |
| 2,4,5-Cl <sub>3</sub>   | 6.94            | 3.72               | 11 | 0.959  | 1.30           | 0.005          | 0.44           | -0.18          |
| 2,3,4,6-Cl <sub>4</sub> | 5.40            | 4.45               | 12 | 0.990  | 2.00           | -0.021         | 0.56           | -0.32          |
| Cl <sub>5</sub>         | 4.74            | 5.05               | 32 | 0.885  | 1.80           | -0.018         | 0.53           | -0.20          |

руют в растворе, если pH раствора выше значения pK<sub>a</sub> соединения на 2 единицы. Как правило, адсорбция фенолов возрастает при увеличении pH водного раствора, максимальная адсорбция наблюдается при pH ≈ pK<sub>a</sub> и затем в диапазоне pH > pK<sub>a</sub> она сильно снижается. Это связано со слабой адсорбцией фенолят-анионов на поверхности твердого тела вследствие сильной сольватации этих анионов в растворе.

Можно полагать, что основными факторами, влияющими на коэффициент распределения фенолов между почвой и водой, являются процентное содержание глины ([Cl]), органического углерода ([OC]) в почвах и pH водного раствора (pH). Десятичные логарифмы коэффициентов распределения для 10 фенолов (в см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>), полученные на почвах различного состава из растворов при разных значениях pH [5] (126 систем), были сопоставлены с этими параметрами в соответствии со следующим линейным уравнением:

$$\log K_{SW} = a_1 + a_2[Cl] + a_3[OC] + a_4pH, \quad (1)$$

где  $a_2$ ,  $a_3$  и  $a_4$  — коэффициенты, характеризующие чувствительность logK<sub>SW</sub> фенола к изменению содержания глины, органического углерода в почвах и pH водного раствора соответственно,  $a_1$  — постоянная для данного фенола.

Результаты регрессионного анализа по уравнению (1) для распределений фенолов между почвами и водными растворами представлены в табл. 1. Видно, что уравнение (1) удовлетвори-

тельно описывает экспериментальные данные, полученные разными методами и в различных лабораториях [5].

Можно полагать, что знаки и величины коэффициентов в уравнении (1) определяются физико-химическими параметрами фенолов. Такими параметрами их молекул, определяющими способность к диссоциации и к взаимодействию с малополярной органической составляющей почв, являются значение pK<sub>a</sub> и десятичный логарифм коэффициента распределения *n*-октанол—вода, logK<sub>OW</sub>. Кроме этих параметров, в поиске КССА использованы также такие экспериментальные дескрипторы, как молярная рефракция соединения ( $R_m$ ), логарифм его константы Генри в воде (logK<sub>H</sub>) и такие

квантово-химические дескрипторы, как максимальные отрицательный заряд на атоме кислорода OH-группы ( $q_{max}^-$ ) и положительный заряд на атоме H этой группы ( $q_{max}^+$ ), энергии высшей заполненной ( $E_{HOMO}$ ) и низшей вакантной орбиталей ( $E_{LUMO}$ ) (метод AM1). Наилучшие корреляции были получены для коэффициентов уравнения (1) со следующими параметрами:

$$\begin{aligned} a_1 &= 5.2 - 0.64 \cdot pK_a, & N &= 10, & R &= 0.930; \\ a_1 &= -34 + 130 \cdot q_{max}^+, & N &= 10, & R &= 0.863; \\ a_2 &= 0.018 - 0.007 \cdot \log K_{OW}, & N &= 10, & R &= 0.541; \\ a_2 &= 0.02 - 0.005 \cdot \log K_H, & N &= 10, & R &= 0.577; \\ a_3 &= -0.015 + 0.11 \cdot \log K_{OW}, & N &= 10, & R &= 0.858; \\ a_4 &= -0.69 + 0.08 \cdot pK_a, & N &= 10, & R &= 0.878; \\ a_4 &= 4.1 - 15.8 \cdot q_{max}^+, & N &= 10, & R &= 0.837. \end{aligned}$$

Из этих соотношений следует, что коэффициент  $a_4$ , характеризующий чувствительность logK<sub>SW</sub> к изменению pH раствора, снижается при уменьшении pK<sub>a</sub> фенолов и при pK<sub>a</sub> < 8.6 становится отрицательным. Так как величины pK<sub>a</sub> фенолов линейно снижаются при возрастании положительного заряда на протоне их гидроксильной группы (pK<sub>a</sub> = 63.5 - 209.5 · q<sub>max</sub><sup>+</sup>, N=10, R=0.955), то наблюдается также снижение  $a_4$  с ростом q<sub>max</sub><sup>+</sup>. Коэффициент  $a_3$ , определяющий чувствительность logK<sub>SW</sub> к изменению содержания органического углерода в почвах, растет с увеличением logK<sub>OW</sub>, то есть степени гидрофобности моле-

кулы фенола. Увеличение этого параметра приводит также к снижению коэффициента  $a_2$ , характеризующего чувствительность  $\log K_{SW}$  к изменению содержания глин в почве, которые являются ее гидрофильными компонентами. Достаточно высокий коэффициент корреляции наблюдается для соотношения между свободным членом уравнения (1) ( $a_1$ ) и значением  $pK_a$  фенолов, или теоретическим дескриптором,  $q_{max}^+ : a_1$  возрастает при увеличении  $q_{max}^+$ . Возможным объяснением этой зависимости является вклад образования комплексов с водородной связью между ОН-группами фенолов и протоноакцепторными центрами поверхности органической и минеральной компонент почв в величину  $\log K_{SW}$ . Если протоноакцепторная способность полярных групп различных почв близка, то этот вклад будет возрастать при увеличении протонодонорной способности фенолов, что и приводит к наблюдаемой зависимости.

Приведенные КССА позволяют на основании параметров конкретной почвы (содержание органического углерода и глин), pH водного раствора и физико-химических параметров фенолов оценивать их коэффициенты распределения между почвой и раствором, необходимые для масс-балансовых моделей их поведения в окружающей среде. Например, расчет  $\log K_{SW}$  для распределений 2,4,6- $Cl_3C_6H_2OH$ , не включенного в приведенные соотношения, между почвами следующего состава:  $[Cl] = 0.5, 9.2$  и  $10.1\%$ ,  $[OC] = 0.2, 2.2$  и  $3.7\%$  и растворами с pH 5.6, 7.4 и 4.2 дает значения 0.26, 0.61 и  $1.81 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , тогда как экспериментальные величины  $\log K_{SW}$  для этих распределений согласно [5] равны 0.05, 0.30 и  $1.86 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно.

В отличие от рассмотренных выше распределений почва—вода, коэффициенты распределения фенолов в системе донные осадения—вода ( $\log K_{SSW}$ ) определены лишь в немногих работах [5], причем минеральный состав осадений в них не приводится. Расчет  $\log K_{SSW}$  по приведенным выше соотношениям для распределений фенола, 2-хлор- и 2,4-дихлорфенолов между озерными осадениями с  $[OC] = 10.2\%$  и растворами с pH 6.3 дает заниженные значения — 1.1, 2.0 и  $1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , тогда как экспериментальные величины для этих фенолов равны 2.5, 2.7 и  $2.6 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  [5]. Эта разница между экспериментальными и рассчитанными величинами  $\log K_{SSW}$  возрастает по мере снижения содержания органического углерода в осадениях и достигает 1.8—2.3 при  $[OC] = 0.7\%$ . Возможной причиной наблюдаемых

отрицательных отклонений расчетных значений  $\log K_{SSW}$  от экспериментальных является высокое содержание в донных отложениях частиц керогена и сажевого углерода [7], эффективно сорбирующих фенолы из растворов. Между экспериментальными ( $\log K_{SSW}$ ) и рассчитанными ( $\log K_{SW(\text{расч})}$ ) величинами найдена следующая тенденция:

$$\log K_{SSW} = 1.7 + 0.5 \cdot \log K_{SSW(\text{расч})}; \quad N=10; \\ R=0.516.$$

Альтернативой используемых в приведенных выше КССА дескрипторов  $\log K_{OW}$  и  $pK_a$  для молекул фенолов являются их параметры в шкале Абрахама, отражающие способность вещества к различным типам межмолекулярного взаимодействия в растворе и на поверхности [3, 4]. КССА для изменения мольной свободной энергии неонизированного вещества в процессе распределения между фазами  $i$  и  $j$  ( $\Delta G_{ij}$ ), включающее эти дескрипторы, может быть записано как

$$-\Delta G_{ij} = r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \Sigma \alpha_2^H + b \cdot \Sigma \beta_2^H + \\ + v \cdot V_X + c, \quad (2)$$

где  $R_2$  — избыточная мольная рефракция соединения;  $\pi_2^H$  — его биполярность/поляризуемость;  $\Sigma \alpha_2^H$  и  $\Sigma \beta_2^H$  — его эффективные кислотность и основность в водородной связи;  $V_X$  — его характеристический объем Мак-Гована;  $r, s, a, b$  и  $v$  — коэффициенты, отражающие чувствительность данного распределения к вариации соответствующих дескрипторов структуры соединения;  $c$  — постоянная для данного типа распределения. Уравнение (2) включает вклады соответствующих дисперсионного ( $r, v$ ), индукционного и диполь-дипольного взаимодействий ( $s$ ), образования водородной связи соединения с компонентами фаз ( $a, b$ ) и образования полости в фазе, соответствующей объему растворяемого вещества ( $v$ ), в свободную энергию процесса, тогда как постоянная  $c$  зависит от выбора стандартного состояния процесса и от единиц измерения коэффициента распределения.

С другой стороны, при использовании решеточной модели равновесной адсорбции вещества ( $a$ ) из его раствора в растворителе ( $b$ ) на поверхности адсорбента ( $c$ ), предложенной в [8] и модифицированной в [4], уравнение для  $\Delta G_{ij}$  можно записать в терминах свободных энергий равновесных стадий, входящих в термодинамический цикл адсорбции как

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнения (2) для процессов распределения фенолов и других органических соединений между различными фазами

| Процесс                                  | <i>r</i> | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>v</i>         | <i>c</i> | <i>N</i>             | <i>R</i> |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|------------------|----------|----------------------|----------|
| Почва—W [9]                              | 2.6      | 0.8      | -2.4     | -5.2     | 6.5              | -7.4     | 28 (6 <sup>a</sup> ) | 0.954    |
| ODSi—W [9]                               | 2.7      | -7.1     | -2.2     | -20.1    | 23.7             | -1.4     | 35 (6 <sup>a</sup> ) | 0.995    |
| CNPrSi—W [9]                             | 2.0      | -1.0     | -0.6     | -10.7    | 16.7             | -10.4    | 35 (6 <sup>a</sup> ) | 0.990    |
| PhSi—W [9]                               | 0.9      | -2.7     | -1.7     | -12.2    | 16.7             | -4.1     | 35 (6 <sup>a</sup> ) | 0.994    |
| Почва—W [10]                             | -3.5     | -0.2     | -3.5     | -12.8    | 20.9             | 2.9      | 18 <sup>a</sup>      | 0.899    |
| Почва—W [11]                             | 15.1     | -2.9     | -1.2     | -4.6     | -1.7             | 3.0      | 13 <sup>a</sup>      | 0.956    |
| Почва—W [10]                             | 4.3      | 0        | -1.8     | -13.2    | 12.1             | 1.2      | 131                  | 0.977    |
| Почва—W [11]                             | 6.5      | 0        | -4.0     | -9.3     | 3.7              | 1.2      | 28                   | 0.964    |
| SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> —W [4]     | 0.8      | 0.4      | -0.5     | 0.1      | 2.0              | -2.6     | 13a                  | 0.864    |
| SiO <sub>2</sub> <sup>r</sup> —W [12]    | 5.2      | 2.8      | -3.4     | -4.4     | 3.5              | -4.8     | 12 (6a)              | 0.785    |
| AlkSiO <sub>2</sub> <sup>d</sup> —W [12] | 3.3      | -2.7     | -3.7     | -5.1     | 0.4              | -0.6     | 18 (2a)              | 0.930    |
| W—A [13]                                 | 3.2      | 15.4     | 20.5     | 18.2     | -2.6             | -5.1     | 31 <sup>a</sup>      | 0.989    |
| W—A [13]                                 | 3.4      | 14.8     | 22.1     | 28.1     | -5.0             | -5.8     | 408                  | 0.997    |
| O—W [14]                                 | 3.3      | -6.1     | 0.2      | -20.1    | 22.1             | 0.5      | 613                  | 0.997    |
| P—W [15]                                 | 3.5      | -2.4     | -3.0     | -23.8    | 22.7             | -2.4     | 62                   | 0.981    |
| O—A [16]                                 | -1.2     | 3.3      | 20.7     | 4.1      | 5.56             | -0.7     | 156                  | 0.997    |
| Почва—A [10]                             | 3.8      | 13.9     | 19.7     | 14.9     | 2.16             | -2.7     | 69                   | 0.991    |
| AW—A [17]                                | —        | —        | 19.8     | 28.1     | 3.5 <sup>b</sup> | -46.6    | 60                   | 0.965    |
| SiO <sub>2</sub> <sup>e</sup> —A [18]    | —        | —        | 17.6     | 29.8     | 5.0 <sup>b</sup> | -46.6    | 45                   | 0.927    |

П р и м е ч а н и е. *N* — число соединений, *R* — множественный коэффициент корреляции; *W* — вода, *O* — *n*-октанол, *P* — растительность, *A* — воздух, *AW* — поверхность раздела вода—воздух; ODSi, CNPrSi и PhSi — силикагель Hypersil с привитыми октадецильными, цианпропильными и фенильными группами, соответственно; <sup>a</sup> фенолы, в остальных случаях — все полярные и неполярные органические соединения; <sup>b</sup> вместо молярных объемов Мак-Гована (*V<sub>X</sub>*) в уравнении (2) использованы логарифмы коэффициента распределения вещества между *n*-гексадеканом и воздухом ( $\log L^{16}$ ); <sup>c</sup> силикагель Silasorb 600, <sup>d</sup> силикагель КСС-4, <sup>e</sup> силанизированный силикагель, <sup>e</sup> кварц при относительной влажности воздуха 45 %.

$$-\Delta G_A^{b/a/c} = (1 - \alpha_b) \frac{V_X^a}{V_X^b} (\Delta G_A^{b/c} + \gamma') + \Delta G_S^{a/b} - \alpha_b \Delta G_A^{a/b} - (1 - \alpha_b) \Delta G_A^{a/c} + \gamma'', \quad (3)$$

где  $\alpha_b$  — доля поверхности адсорбента, заполненная пленкой молекул растворителя;  $V_X^a/V_X^b$  — отношение молярных характеристических объемов Мак-Гована вещества и растворителя;  $\Delta G_A^{b/a/c}$  — молярная свободная энергия адсорбции вещества из раствора;  $\Delta G_A^{b/c}$  — молярная свободная энергия адсорбции растворителя из газовой фазы на поверхности адсорбента;  $\Delta G_S^{a/b}$  — молярная свободная энергия растворения вещества

в растворителе;  $\Delta G_A^{a/b}$  — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности пленки растворителя;  $\Delta G_A^{a/c}$  — молярная свободная энергия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности адсорбента;  $\gamma'$  и  $\gamma''$  — постоянные, учитывающие разницу в стандартных состояниях процессов адсорбции, растворения и в единицах измерения констант равновесия этих процессов.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (2), рассчитанные для распределений фенолов и других органических соединений между почвами, растительностью, суррогатами их составляющих и водой. В ней также для сравнения представлены параметры этого уравнения для распределений органических соединений между водой, *n*-октанолом, поверхностями воды, почвы, влажного кварца и воздухом. Видно, что уравнение (2) удовлетворительно описывает все указанные процессы распределения. Как правило, коэффициенты корреляции для этих КССА значительно выше (на 0.1—0.2), чем найденные для КССА между  $\Delta G_{ij}$  и дескрипторами  $\log K_{OW}$  или  $\log K_{OA}$ . Причиной этого, как следует из данных табл. 2, может быть значительное отличие коэффициентов в КССА для процессов распределения органических веществ между поверхностями раздела фаз в окружающей среде и водой или воздухом по сравнению с распределениями *n*-октанол—вода и *n*-октанол—воздух.

Уравнение (3) позволяет объяснить полученные для процессов распределения почва—W отрицательные коэффициенты *a*, *b* и положительные коэффициенты *v* в КССА. Из сравнения этих коэффициентов в КССА для процессов распределения в системах W—A, AW—A, SiO<sub>2</sub>—A и почва—A в соответствии с уравнением (3) следует, что коэффициент *a* (относительная основность групп фазы) может изменяться для распределений почва—W в пределах -2 ÷ -4, тогда как коэффициент *a* (относительная кислотность групп фазы) может варьироваться в пределах +1 ÷ -13. Приведенные значения этих коэффициентов в

КССА распределений почва— $W$  лежат в указанных пределах. Минимальную протонодонорную способность проявляют полярные группы растительности, тогда как протоноакцепторная способность этих групп и групп почв близка. Высокие положительные значения коэффициентов  $v$  в КССА этих распределений объясняются суммированием соответствующих положительных коэффициентов для распределений  $W$ — $A$ ,  $AW$ — $A$ ,  $SiO_2$ — $A$  или почва— $A$ . Судя по положительным значениям коэффициентов  $r$ , группы почв имеют более высокую поляризуемость по сравнению с водой, тогда как вклад диполь-дипольного взаимодействия, характеризующего коэффициентом  $s$ , в величину  $\Delta G_A^{b/a/c}$  этих процессов незначителен.

Из данных табл. 2 также следует, что наиболее приемлемыми суррогатами поверхности почв могут служить кремнеземы, в том числе модифицированные фенильными группами, тогда как в случае  $n$ -октанола коэффициенты уравнения (2) сильно отличаются от полученных для почв различного состава. Найденные КССА позволяют на основании параметров уравнения (2) оценивать коэффициенты распределения фенолов и других органических загрязнителей между поверхностью почв, других фаз в окружающей среде и водой и затем использовать их в масс-балансовых моделях поведения загрязнителей в окружающей среде.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано кількісні співвідношення структура—активність (КССА), які дозволяють оцінювати коефіцієнти розподілу заміщених фенолів між ґрунтами та водними розчинами на підставі кількостей органічного вуглецю та глини в ґрунтах, рН розчинів, значень  $pK_a$  та коефіцієнтів розподілу фенолів між  $n$ -октанолом та водою. Знайдено також КССА між мольними вільними енергіями цих процесів та дескрипторами фенолів у шкалі Абрахама, що відображають їх здатність до різних типів міжмолекулярної взаємодії.

**SUMMARY.** Quantitative structure—activity relationships (QSARs) have been obtained to estimate partition coefficients for substituted phenols between soils

and the aqueous solutions on basis of organic carbon and clays contents, pH of the solutions, values of  $pK_a$  for phenols and their partition coefficients between  $n$ -octanol and water. The QSARs have been determined as well between molar free energies for these processes and phenols descriptors in Abraham's scale, which characterize their ability to different types of intermolecular interaction.

1. Богилло В.И., Базилевская М.С. // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
2. Sabljic A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J. // *Chemosphere*. -1995. -31, № 11–12. -P. 4489—4514.
3. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. // *Role of interfaces in environmental protection* / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
4. Богилло В.И., Громовой Т.Ю. // *Укр. хим. журн.* -2007. -73, № 3. -С. 42—47.
5. Site A.D. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. -2001. -30, № 1. -P. 187—439.
6. Богилло В. И., Ткаченко Е.Ю., Базилевская М.С. // Сб. “Планета без стійких органічних забруднювачів”. -Киев: Обрії, 2005. -С. 152—160.
7. Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. // *Appl. Geochem.* -2003. -18. -P. 955—972.
8. Snyder L.R., Kirkland J.J. *Introduction to modern liquid chromatography*. -New York: John Wiley and Sons, Inc., 1979.
9. Guo R., Liang X., Chen J. et al. // *Anal. Chem.* -2002. -74. -P. 655—660.
10. Poole K., Poole C.F. // *J. Chromatogr. A*. -1999. -845. -P. 381—400.
11. Muller M., Kordel W. // *Chemosphere*. -1996. -28. -P. 2493—2499.
12. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии*. -М.: Химия, 1986.
13. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. -1994. -P. 1777—1791.
14. Abraham M.H., Weathersby P.K. // *J. Pharm. Sci.* -1994. -83, № 10. -P. 1450—1456.
15. Platts J.A., Abraham M.H. // *Environ. Sci. Technol.* -2000. -34, № 2. -P. 318—323.
16. Abraham M.H., Le J., Acree W.E. Jr. et al. // *Chemosphere*. -2001. -44. -P. 855—863.
17. Roth C.M., Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. // *J. Colloid. Interface Sci.* -2002. -252. -P. 21—30.
18. Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. // *J. Colloid. Interface Sci.* -2002. -252. -P. 31—41.

УДК 546.681.66.067.1:665.663

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, О.Г. Зарубицкий

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЛЛИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ОТ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Гравиметрическим методом исследовано явление фильтрации жидкого галлия в растворах гидроксида калия. Определены значения скорости фильтрации галлия через фильтрующую перегородку, равновесный потенциал галлиевого электрода, а также его потенциал в момент начала просачивания в интервале температур 30—60 °С. Установлено, что основным фактором, лимитирующим скорость фильтрации жидкого галлия, является образование нерастворимых пассивирующих окисно-гидроксидных пленок на поверхности металла.

Технический галлий, получаемый по галламным технологиям, содержит большое количество примесей (от 0.5 до 1.0 %) [1, 2]. Большинство примесей, сопутствующих галлию, обладают чрезвычайно малой растворимостью в нем [3—5]. К таким примесям можно отнести Bi, Cu, Mg, Ni, Pd, Pr, Se, Te, Mn, Nb, Ti, V, Zr и др. [6]. Многие из этих элементов образуют с галлием интерметаллиды, например,  $Mn-Mn_3Ga$ ,  $Mn_2Ga$ ,  $Mn_3Ga_2$ ,  $MnGa$ ,  $Ti-Ti_2Ga$ ,  $Ti_5Ga_3$ ,  $Cu-Cu_9Ga_4$ ,  $Ni-Ni_3Ga_2$ ,  $NiGa$ ,  $Ni_2Ga_3$ ,  $NiGa_4$ . Галлий обладает высокой реакционной способностью и образует интерметаллиды сложного состава с магнием, палладием, празеодимом, селеном, теллуром, цирконием, иридием, ниобием, ванадием и др. [3—6]. Поэтому эти примеси переходят в черновой металлический галлий в виде объемных конгломератов-кластеров, что обуславливает сложность технологий очистки галлия от примесей электролизом. Электролизу галлия с жидким анодом предшествует вакуум-термическая, гидрохимическая последовательная обработка галлия соляной кислотой и едким натром и операция вакуумной фильтрации через плотные фильтры для отделения конгломератов-кластеров примесей [7].

Более простой метод отделения взвесей частиц в галлии был разработан авторами [8, 9]. Метод основан на эффекте фильтрации галлия при анодной поляризации в щелочных растворах галлат-ионов. В растворах, не содержащих галлат-ионы, просачивание галлия происходит только при  $pH \geq 13.2$ . При более низких значениях  $pH$  просачивание галлия не наблюдается даже при анодной поляризации в широком интервале потенциалов. В нейтральных, кислых и расплавлен-

ных электролитах эффект фильтрации галлия не проявляется [9].

Цель данной работы — изучение влияния концентрации гидроксида калия и температуры на скорость фильтрации галлия.

Исследования проводились в ячейке, аналогичной описанной в работе [9]. Фильтрующая перегородка для просачивания галлия была изготовлена из технической капроновой ткани с размерами пор от 170 до 190 мкм и площадью поверхности 0.92 см<sup>2</sup>. Токоподвод к галлию был выполнен из вольфрамовой проволоки, поскольку этот металл наименее подвержен коррозионному воздействию галлия [7].

При проведении исследований использовался галлий чистотой 99.9 %. Для приготовления растворов использовали гидроксид калия марки х.ч. Поведение галлия изучали в электролитах, содержащих 1.25, 0.60, 0.31, 0.23 и 0.15 моль/л КОН, при температурах 30, 40, 50, 60, 70 и 80 °С. Для инициирования просачивания галлия галлиевый жидкий электрод поляризовали до появления первой капли галлия и продолжали поляризовать в течение 60 с. Процесс образования капель галлия протекал при достигнутом потенциале равномерно. Далее скорость фильтрации рассчитывали гравиметрическим методом. Величину поляризации галлиевого электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Значение потенциала галлиевого электрода, при котором начиналось просачивание, регистрировали высокоомным вольтметром В7-21А.

На рис. 1 приведена зависимость скорости просачивания (фильтрации) галлия при температурах 30—80 °С от концентрации КОН в исследуе-

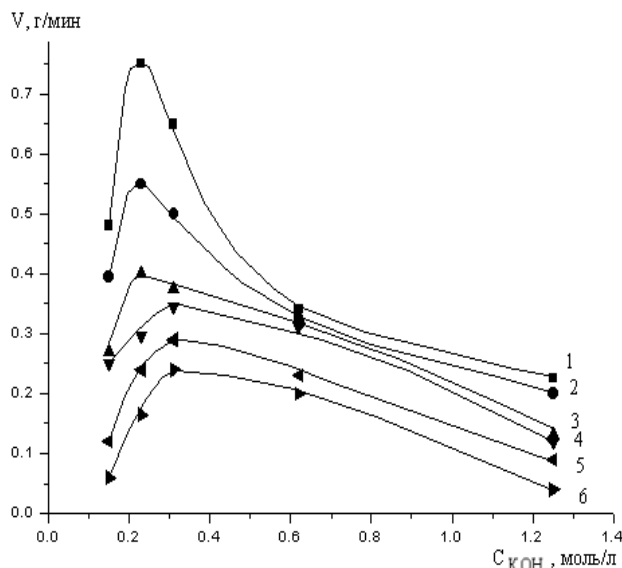


Рис. 1. Зависимость скорости просачивания галлия от концентрации КОН при температуре: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70; 6 – 80 °С.

мой системе  $\text{Ga}_{\text{ж}} | \text{раствор } x \text{ моль/л КОН} | \text{фильтр}$ . Как видно, с повышением температуры скорость фильтрации галлия уменьшается с 0.48 г/мин при 30 °С до 0.06 г/мин при 80 °С. Из рис. 1 также видно, что кривые  $V_{\text{Ga}_{\text{ж}}} - C_{\text{KOH}}$  проходят через максимум, который приходится на раствор КОН концентрации 0.23 моль/л. С повышением концентрации КОН до 1.25 моль/л скорость фильтрации уменьшается до  $V=0.04 \text{ г}_{\text{Ga}_{\text{ж}}}/\text{мин}$ .

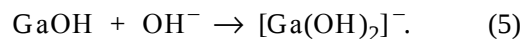
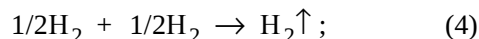
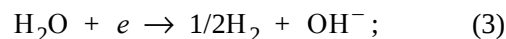
Как видно из рис. 2, при повышении температуры также прослеживается четкая тенденция к снижению скорости просачивания жидкого галлия через фильтр в приведенной выше системе. С увеличением концентрации КОН потенциал галлиевого электрода сдвигается в более отрицательную сторону. Изотермический температурный коэффициент потенциала галлия положительный и равен:  $(dE^0/dT)_{\text{изот}} = 0.67 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  [10]. Следовательно, с повышением температуры потенциал галлиевого электрода должен возрастать в соответствии с уравнением:

$$E = E_{25^\circ\text{C}} + [0.67 \cdot (T - 298 \text{ К})], \quad (1)$$

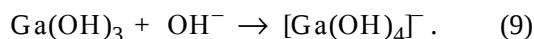
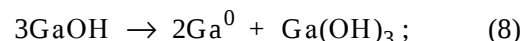
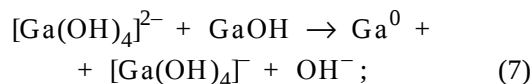
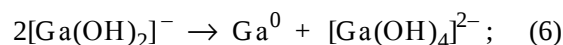
например, от  $E^0 = -1.215 \text{ В}$  при 303 К до  $E^0 = -1.182 \text{ В}$  при 353 К ( $\Delta E^0 = 0.0335 \text{ В}$ ).

Расчет показал, что наблюдаемые значения потенциалов галлия при 303 и 353 К не согласуются с теоретическим значением разности потенциалов, соответственно равным  $E_{303} = 1.330$  и  $E_{353} = 1.336 \text{ В}$ ,  $\Delta E^0 = 0.006 \text{ В}$ . Такое поведение по-

тенциалов и их разности может быть обусловлено коррозией галлия в щелочных растворах с образованием интермедиатов в соответствии с уравнениями:



Образующиеся интермедиаты реакционно-способны и взаимодействуют между собой по реакциям диспропорционирования:



Потенциал нулевого заряда галлия  $E_{q=0}$  равен  $-0.69 \text{ В}$  [10]. Следовательно, при анодной поляризации в области  $E < -0.69 \text{ В}$  поверхность галлия заряжена отрицательно. На отрицательно заряженной поверхности галлия не может происходить адсорбция отрицательно заряженных анионов галлия (I), (II) и галлия (III), образующихся

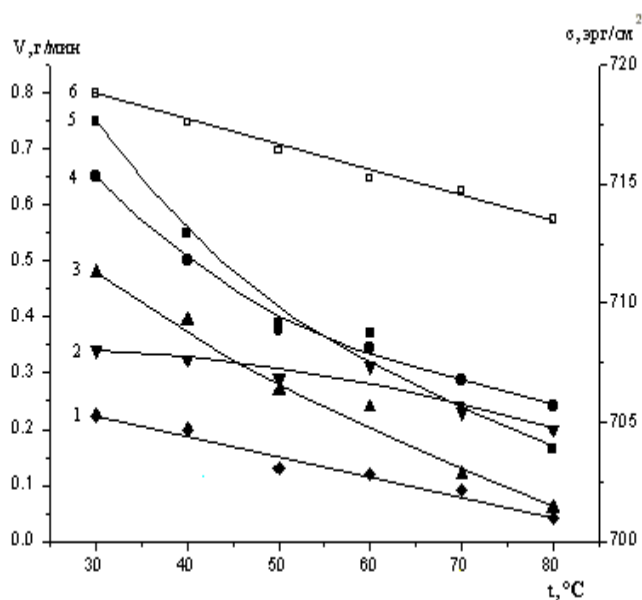


Рис. 2. Зависимость скорости просачивания галлия от температуры электролита при концентрации КОН: 1 — 1.25; 2 — 0.62; 3 — 0.15; 4 — 0.31; 5 — 0.23 моль/л; 6 — зависимость поверхностного натяжения галлия от температуры [15].

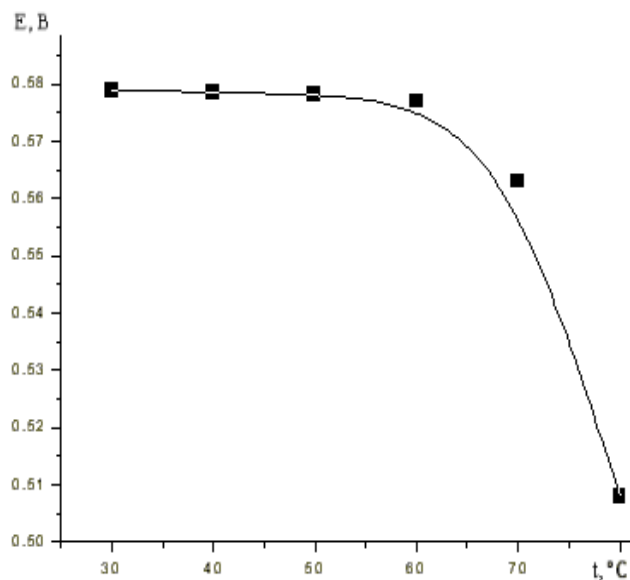
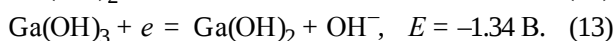
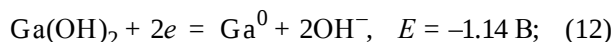


Рис. 3. Потенциалы начала фильтрации галлия в растворе КОН с концентрацией 0.15 моль/л.

по уравнениям (5)—(7) и (9). На рис. 3 приведена кривая потенциалов жидкого галлиевого электрода в момент начала фильтрации. Стандартный потенциал двухвалентных ионов  $\text{Ga}^{2+}$  в соответствии с реакциями [10]:



а в щелочных растворах —



Стандартный электродный потенциал галлатионов  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  в щелочном электролите равен [10]:



Образование на поверхности галлия нейтральных частиц  $\text{GaOH}$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  приводит к пассивации поверхности галлия и прекращению процесса фильтрации. Закономерности и механизм образования анодных пленок и пассивирования поверхности жидкого галлия изучены в работах [12—14]. По нашему мнению, пленки выполняют основную тормозящую роль процесса просачивания галлия при его фильтрации.

С помощью микроскопа-губуса мы наблюдали уменьшение размеров капель просачивающегося галлия с 2.5 до 0.9—1.0 мм при повышении температуры электролита. Такое поведение галлия обусловлено увеличением поверхностного на-

тяжения галлия и хорошо согласуется с данными, полученными в работе [15]. На рис. 2 также представлена кривая изменения поверхностной энергии галлия в интервале температур от 30 до 80 °С [15]. Такой ход кривой  $\sigma$ — $T$  обусловлен ослаблением межчастичного взаимодействия в расплаве галлия и, как следствие, уменьшением свободной поверхностной энергии. При увеличении температуры уменьшается поверхностное натяжение и размер капель, просачивающихся через фильтр. Поэтому должна бы возрастать и скорость фильтрации, однако из-за коррозионных процессов, сопровождающихся газовой выделением водорода, а также из-за пассивации поверхности галлия скорость фильтрации уменьшается, что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, исследовано влияние температуры и концентрации электролита на скорость фильтрации галлия через пористые перегородки в условиях анодной поляризации. Установлено, что просачивание галлия наблюдается в щелочных растворах, не содержащих галлат-ионов. Обнаружено, что с повышением температуры и концентрации электролита скорость фильтрации галлия проходит через максимум, который приходится на раствор КОН с концентрацией 0.23 моль/л при 30 °С и затем снижается.

Изменение скорости просачивания галлия через поры в фильтре при повышении температуры может быть обусловлено тремя факторами: пассивацией, уменьшением поверхностного натяжения галлия в интервале температур 30—80 °С и газонаполнением поверхности галлия и пор фильтра в результате протекания коррозионных реакций с выделением водорода.

**РЕЗЮМЕ.** Гравіметричним методом досліджено явище фільтрації рідкого галію в розчинах гідроксиду калію. Визначено значення швидкості фільтрації галію через фільтруючу перегородку, рівноважний потенціал галієвого електроду, а також його потенціал у момент початку просочування в інтервалі температур 30—60 °С. Встановлено, що основним чинником, який обмежує швидкість фільтрації рідкого галію, є утворення нерозчинних пасивуючих оксидно-гідроксидних плівок на поверхні металу.

**SUMMARY.** A gravimetric method was used to study the phenomenon of filtration of liquid gallium in solutions of potassium hydroxide. The values of rate of filtration of gallium through a filtering partition, equilibrium potential of gallium electrode, and also its potential in the moment of beginning of seepage in the interval of temperatures 30—60 °C, have been determined. It has been

found that a basic factor, limiting the rate of filtration of liquid gallium, is formation of insoluble passivating oxide-hydroxide films on the surface of metal.

1. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д., Пономарев В.Д. // Электрохимические и ионообменные способы выделения редких металлов из растворов. -Тр. ИМиО АН КазССР, 1966. -17. -С. 3—6.
2. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д. // Тр. Ин-та металлургии АН КазССР. -12. -С. 52—57.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1,2.
4. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1,2.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
6. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами.

-М.: Наука, 1974.

7. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
8. А.с. 1818861 СССР. -С 22 В 58/00.
9. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Будник В.Г. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, -вып. 5. -С. 788—791.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Ленинград: Химия, 1981.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. -1986. -22, вып. 9. -С. 1262, 1263.
12. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В., Гудина Н.Н. // Там же. -1967. -3, вып. 1. -С. 120—128.
13. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жилкаманова К. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
14. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В. // Электрохимия. -1966. -2, вып. 1. -С. 112—155.
15. Карашаев А.А., Задумкин С.Н., Кухно А.И. // Журн. физ. химии. -1967. -41, №3. -С. 654—656.

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

Поступила 22.08.2006

УДК 541.135

**Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко**

## **ОСОБЕННОСТИ СТАДИИ РАЗРЯДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АДАТОМОВ ЦИНКА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА**

Исследована динамика изменения перенапряжения перехода  $\eta_p$  в процессах гальваностатического и потенциостатического образования адсорбированных атомов цинка на пироуглеродном электроде в цинкатном растворе. В гальваностатических условиях это изменение определяется уменьшением тока обмена стадии разряда при переносе процесса во времени на менее активные центры электрода. В потенциостатическом режиме электролиза величина  $\eta_p$  определяется ростом тока обмена во времени вследствие постепенной активации поверхности электрода импульсом  $\eta$ . Изменение  $\eta_p$  в структуре общего перенапряжения вызывает соответствующее перераспределение слагаемых последнего, в частности, перенапряжения кристаллизации.

Образование адсорбированных атомов на чужеродных электродах сопровождается большинством электрохимических процессов, среди которых наиболее распространенные относятся к электрокристаллизации металлов. Интерес к электрохимии адатомных слоев металлов особенно возрос в связи с бурным развитием технологий наносистем [1]. Подавляющее число исследований в этой области связано с изучением термодинамических и кинетических аспектов осаждения субатомных слоев металлов в области потенциалов положительнее равновесных значений [1, 2] (для таких условий обычно используется термин “underpotential deposition”, или “недонапряжение” [2]). При этом значительное внимание уделялось стадии

переноса заряда при адсорбции адатомов [2]. Однако для процессов формирования адатомных слоев, не сопровождающихся эффектом UPD, изучению стадии разряда посвящено лишь несколько работ [3—6]. В настоящем исследовании анализировались особенности стадии разряда при гальваностатических и потенциостатических условиях образования адатомов цинка из цинкатного раствора на пироуглеродном электроде в период, предшествующий возникновению зародышей новой фазы. Отсутствие условий UPD при адсорбции адатомов цинка следует из величин работы выхода электронов из пироуглерода и цинка [7] и подтверждается в работах [6, 8—12].

Процесс изучался в электролите, содержащем

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007

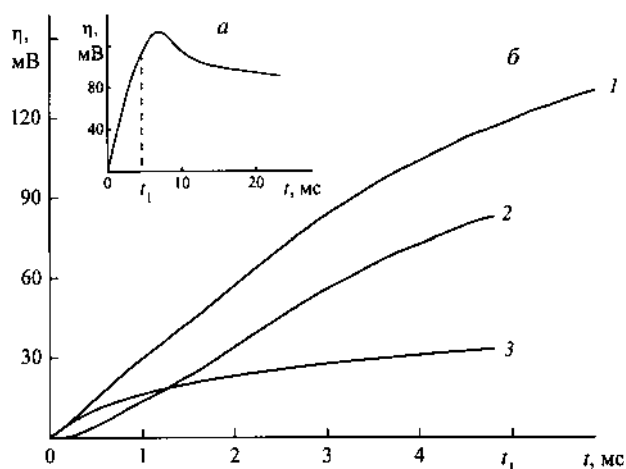


Рис. 1. К анализу изменения перенапряжений в гальваностатическом режиме электролиза: *a* – полная кривая изменения  $\eta$ ; *b* – изменение перенапряжений в области  $t < t_1$ : 1 –  $\eta_i$ ; 2 –  $\eta_n$ ; 3 –  $\eta_k$  ( $i = 22.5 \text{ мА/см}^2$ ).

0.5 М ZnO и 6 М NaOH, который готовился путем анодного растворения цинка (99.999 %) в растворе NaOH (квалификация ос.ч.) и очищался предэлектролизом. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон стержня из изотропного пироуглерода (удельный вес  $1.87 \text{ г/см}^3$ ) с поверхностью  $5.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . В качестве анода и электрода сравнения использовались платиновые пластины, покрытые через подслой меди цинком (потенциал электрода сравнения в шкале н.в.э. составил для исследуемого раствора  $-1.25 \text{ В}$ ). Исследования проводились при  $25^\circ\text{C}$ , раствор деаэрировался очищенным аргонном. Для обеспечения воспроизводимости данных рабочий электрод перед каждым измерением полировали на фетре с суспензией MgO, промывали в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тридистиллате и рабочем растворе.

Стадию разряда образования адатомов цинка исследовали, анализируя закономерности изменения тока и потенциала соответственно в потенциостатическом и гальваностатическом режиме электролиза. Потенциостатические импульсы задавались программатором ПР-8 и потенциостатом ПИ-50-1.1, а гальваностатические — только программатором с дополнительной гальваностатирующей цепочкой сопротивлений (время формирования импульсов не превышало 1 мкс). Программа поляризации включала выдержку электрода при потенциале 1.5 В в течение 50 с (все потенциалы приведены относительно равновесного потенциала цинка), развертку до 0.0 В со скоростью 0.1 В/с с последующим включением задаваемого импульса перенапряжения  $\eta$ ; в галь-

ваностатическом режиме импульсы тока  $i$  задавались непосредственно после указанной выдержки электрода. Омические составляющие  $\eta$  учитывались предварительной настройкой соответствующей функции потенциостата (потенциостатический эксперимент) или по скачкам значений  $\eta$  в области микросекундного диапазона гальваностатических кривых включения [13]. Изменения тока и потенциала записывались цифровым осциллографом С 9-8 и анализировались с использованием соответствующего программного обеспечения. Значения тока вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на пироуглероде [14] были отнесены только к процессу восстановления ионов цинка.

Характерные примеры зависимостей  $i$  и  $\eta$  от времени действия импульсов, отражающие процессы накопления адатомов цинка и фазообразования, показаны на рис. 1, *a* и 2, *a*. Для последующего анализа выбирался диапазон начальных участков зависимостей  $i$  и  $\eta$ , ограниченный временем  $t_1$  образования первых зародышей, который отвечает реализации только стадии восстановления ионов цинка до адатомов. Величина  $t_1$  в потенциостатических экспериментах определялась с использованием метода [15], сущность которого состоит в последовательном наложении на электрод импульса исследуемого  $\eta$  и второго импульса перенапряжения с меньшей амплитудой, исключающей возможность фазообразования, но способной доразвивать образующие при  $\eta$  зародыши до видимых под микроскопом размеров. Варь-

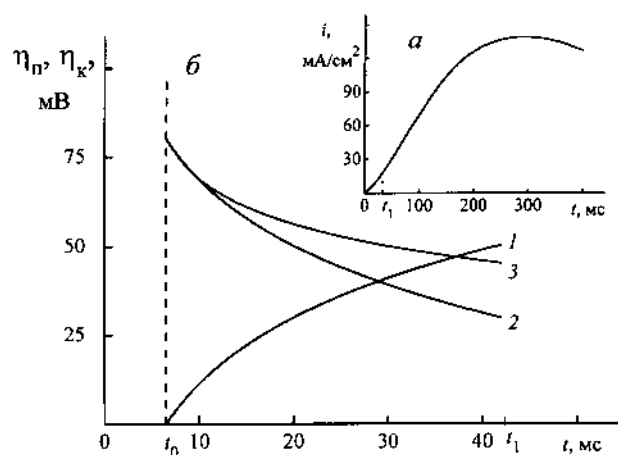


Рис. 2. Переходные характеристики потенциостатического процесса при  $\eta = 80 \text{ мВ}$ : *a* – тока; *b* – перенапряжений в области  $t < t_1$ : 1 –  $\eta_k$ ; 2 –  $\eta_n$ ; 3 – теоретическая зависимость  $\eta_n$ , расчет по уравнениям (5) и (1) при  $i_0 = 0.6 \text{ мА/см}^2$ ,  $\alpha = 0.27$ ,  $c_0 = 10^{-5} \text{ моль/см}^2$ .

ирование длительностью импульса  $\eta$  позволило определить диапазон  $t < t_1$ , в котором зародыши цинка не возникали. Для гальваностатических условий время  $t_1$  вследствие малых значений периода фазообразования  $\tau$  (координата максимума кривой на рис. 1, а) нельзя было определить в аналогичном эксперименте и принималось, согласно [16], значение  $t_1 \approx 0.6\tau$ .

В определенном для исследования интервале времени  $t < t_1$  происходит накопление адатомов и разряд ионов цинка протекает в пересыщенной системе, то есть в условиях реализации перенапряжений перехода  $\eta_{\text{п}}(t)$  и кристаллизации  $\eta_{\text{к}}(t)$  [13]. Кинетические особенности стадии переноса заряда в таких системах рассмотрены в работе [17]. Дальнейший анализ выполнен с учетом влияния пересыщения и активности электрода на стадию восстановления ионов цинка.

В гальваностатическом режиме изменение перенапряжения  $\eta(t)$  отражает сумму перераспределяющихся во времени перенапряжений  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  [16]:

$$\eta(t) = \eta_{\text{п}}(t) + \eta_{\text{к}}(t). \quad (1)$$

Значения  $\eta_{\text{п}}(t)$  были получены после определения соответствующих пересыщений  $c_t/c_0$  ( $c_0$  и  $c_t$  — концентрации адатомов цинка при равновесном потенциале, то есть при  $\eta(t)=0$ , и в момент импульса  $t$ ) и перенапряжений  $\eta_{\text{к}}(t)$ :

$$\eta_{\text{к}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_t}{c_0}. \quad (2)$$

Величины  $c_t/c_0$  рассчитывали по формуле [18]:

$$\frac{c_t}{c_0} = \left[ 1 + \frac{nFt}{RT} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0} \right]. \quad (3)$$

Для исследуемой системы вклад в адсорбционную емкость значений pseudоемкости, обусловленных восстановлением доноров протонов и поверхностных соединений углерода, и емкости двойного слоя можно было не учитывать [6]. Перенапряжение перехода  $\eta_{\text{п}}(t)$  и пересыщение  $c_t/c_0$ , отвечающее интервалу  $t < t_1$ , использовали при определении токов обмена стадии разряда ионов цинка  $i_{01}$  [13]:

$$i = 2i_0 \left( \frac{c_t}{c_0} \right)^{\alpha_1} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_{\text{п}}(t) - \exp \left( \frac{(\alpha_1 - 2)F}{RT} \eta_{\text{п}}(t) \right) \right] \right]. \quad (4)$$

Уравнение (4) записано для условий замед-

ленного переноса первого электрона в процессе восстановления ионов цинка [19] (наиболее вероятной электроактивной частицей в этой стадии является  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  [19]). В расчетах применялся коэффициент переноса  $\alpha = 0.27$ , определенный при восстановлении цинкатыных ионов на анизотропном пироуглеродном электроде [3].

Пример, иллюстрирующий изменение перенапряжений  $\eta_{\text{п}}(t)$  и  $\eta_{\text{к}}(t)$  в процессе гальваностатического образования адатомов цинка, показан на рис. 1, б. Согласно [16, 17], при заданном  $i$  изменение  $\eta_{\text{п}}(t)$  определяется влиянием пересыщения и энергии адсорбции адатомов. С ростом пересыщения величина  $\eta_{\text{п}}(t)$  должна уменьшаться, но одновременно процесс разряда может переноситься на места с меньшей энергией адсорбции, вследствие чего ток обмена понизится и стадия переноса электрона будет испытывать дополнительное торможение. Суперпозиция этих влияний и определяет результирующее изменение  $\eta_{\text{п}}(t)$ . Как видно из рис. 1, б, по мере увеличения  $\eta_{\text{к}}(t)$  (соответственно, пересыщения) перенапряжение  $\eta_{\text{п}}(t)$  интенсивно растет, что свидетельствует о преобладании факторов, определяющих ток обмена.

Действительно, ток обмена с течением времени уменьшается (рис. 3), что свидетельствует о его псевдоравновесном характере, отражающем изменение условий протекания стадии разряда. По мере восстановления ионов цинка на наиболее активных местах электрода и их блокирования адатомами процесс переносится на области пироуглерода с более низкой энергией адсорбции атомов цинка. Возможным влиянием на  $i_{01}$  энергии адсорбции  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  и величины  $\Psi'$ -потен-

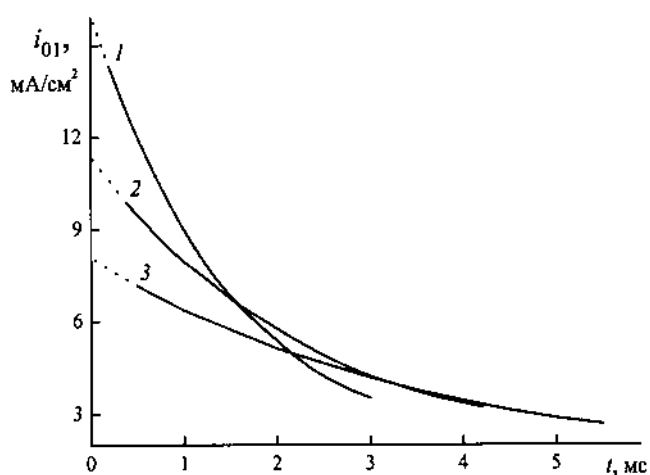
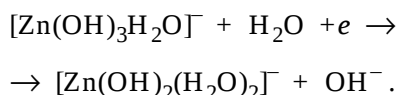


Рис. 3. Зависимость тока обмена стадии разряда от длительности гальваностатического импульса тока  $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 – 16.1; 2 – 22.5; 3 – 32.1.

циала можно было пренебречь в связи со значительным отрицательным зарядом поверхности электрода и высокой концентрацией компонентов электролита (по данным [20], потенциал нулевого заряда углеродного электрода в сильно щелочном растворе составляет  $-0.05$  В относительно н.в.э.).

Природа активных центров стадии переноса электронов и адсорбции атомов цинка, по-видимому, связана со спектром распределения различных по химическому составу кислородсодержащих групп на поверхности углеродного электрода (карбонильные, хинон-гидрохинонные, карбоксильные и др. [14]), которые формируются при потенциале  $1.5$  В на этапе эксперимента, предшествующем наложению импульса  $i$ , и избирательно участвуют в процессе. Как известно [14], изотропная форма пироуглерода, которой отвечает исследуемый электрод, в определенной степени моделирует периферийные группировки неароматического, аморфизированного углерода и характеризуется энергетической неоднородностью и значительной степенью окисления. В условиях высокого отрицательного заряда электрода и повышенной электронной плотности на кислороде поверхностных групп восстановление ионов  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ , вероятнее всего, протекает с участием “катионных мостиков”, образованных гидратированными ионами  $\text{Na}^+$ , которые формируют внешнюю плоскость Гельмгольца. Это предположение отвечает известному механизму восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода в условиях дискретного распределения зарядов в двойном слое [21].

Другой особенностью образования адатомов цинка является непосредственное участие адсорбированных молекул воды в электродном процессе, включая контролируемую стадию переноса электронов [19]:



С течением времени импульса  $i$  восстановление ионов цинка переносится на менее активные, более окисленные участки углеродного электрода, характеризующиеся повышенной адсорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [14]. Более прочная связь молекул воды препятствует адсорбции адатомов цин-

ка и затрудняет обмен с координационной сферой восстанавливающихся ионов. Оба фактора должны вызывать во времени снижение  $i_{01}$ , что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3).

По сравнению с развитием процесса восстановления ионов цинка при постоянном токе, в потенциостатических условиях стадия разряда и образования адатомов на углеродном электроде имеет существенные особенности. Основное отличие проявляется в принципиально иной, противоположной рассмотренной выше, зависимости  $\eta_{\text{п}}(t)$  от длительности импульса  $\eta$  (рис. 2, б). Если при заданном значении  $i$  уже в момент достижения равновесного потенциала реализовывалась равновесная концентрация адатомов  $c_0$  [6], то в потенциостатическом режиме фазообразования в момент времени  $t=0$  наложения импульса  $\eta$  ток разряда не фиксировался и кривая изменения  $i$  практически начиналась со значения  $i=0$  (рис. 2, а) \*. Этот факт свидетельствует об отсутствии адатомов цинка в момент включения импульса  $\eta$  и, следовательно, достижению равновесного значения  $c_0$  при развитии процесса должен предшествовать некоторый период времени  $t_0$ . Поскольку в потенциостатическом эксперименте определить концентрацию  $c_0$  невозможно, в расчетах принималась средняя величина  $c_0 = 5 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>, полученная в той же системе гальваностатическим методом [18] (изменение  $c_0$  в диапазоне возможных значений не отражается на результатах и выводах исследования). Отвечающее принятой величине  $c_0$  время  $t_0$  определило момент начала формирования пересыщения (перенапряжения  $\eta_{\text{к}}(t)$ ) и изменения перенапряжения  $\eta_{\text{п}}(t)$  (рис. 2, б). Значения пересыщения  $c/c_0$  определяли на основе кривых потенциостатического транзистента тока в области  $t > t_0$ , перенапряжения  $\eta_{\text{к}}(t)$ ,  $\eta_{\text{п}}(t)$  и токи обмена  $i_{01}$  рассчитывали с использованием уравнений (1), (2), (4).

Исходные позиции, изложенные при обсуждении гальваностатического образования адатомов цинка, были приняты и при анализе стадии разряда ионов цинка в потенциостатическом процессе. В отличие от гальваностатических условий перенапряжение  $\eta_{\text{п}}(t)$  в течение импульса  $\eta$  снижается, что обусловливается не только ростом пересыщения (соответственно,  $\eta_{\text{к}}(t)$ , рис. 2, б), но и существенным увеличением тока обмена  $i_{01}$  (рис. 4); рост  $i_{01}$  можно объяснить последовательным

\* Отсутствие на рис. 2, а ощутимых токов заряжения двойного слоя, обычно фиксируемых в момент включения потенциала  $E$ , объясняется изложенной выше особенностью программы изменения  $E$  перед наложением импульса  $\eta$ .

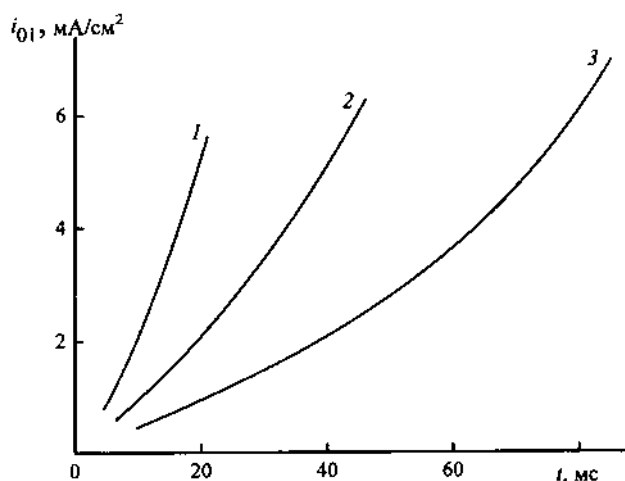


Рис. 4. Зависимости тока обмена стадии разряда от длительности импульса перенапряжения  $\eta$ , мВ: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70.

восстановлением кислородсодержащих групп углеродного электрода. Этот процесс занимает длительный период (время  $t_1$  в потенциостатическом режиме примерно в 20 раз превышает соответствующий интервал в гальваностатическом эксперименте), который, вероятно, определяется не только парциальным катодным током, но и окислением неустойчивых адатомов цинка. В гальваностатическом режиме электролиза задаваемые импульсы  $i$  обеспечивали более глубокую катодную защиту адатомов цинка, что сокращало время формирования пересыщения в период  $t < t_1$ . Из изложенного следует, что изменение  $i_{01}$  с течением времени импульса  $\eta$  должно следовать динамике активации центров разряда ионов  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  и адсорбции атомов цинка. При этом восстановление кислородсодержащих групп углерода будет приводить к снижению адсорбции воды [14], способствуя обмену молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с координационной сферой ионов цинка и адсорбции ионов цинка на этих местах электрода. Действие этих факторов проявляется в фиксируемом росте  $i_{01}$  (рис. 4). Предполагаемый механизм изменения  $i_{01}$  находится в соответствии с моделью активации чужеродной поверхности в процессах фазообразования [5].

Задача определения перенапряжений  $\eta_n(t)$  и  $\eta_k(t)$  в процессе потенциостатического роста пересыщения по адатомам металла рассматривалась в работе [22]. Полученное аналитическое решение для  $\eta_k(t)$  предполагает использование заданных значений  $c_0$ ,  $\alpha$  и постоянного во времени тока обмена:

$$\eta_k(t) = \frac{RT}{nF} \ln \left( \exp \left( \frac{nF}{RT} \eta \right) - \left[ \exp \left( \frac{nF}{RT} \eta \right) - 1 \right] \cdot \exp \left\{ \frac{-i_0 t}{nFc_0} \exp \left[ - (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right\} \right). \quad (5)$$

Как видно из рис. 4, ток обмена со временем увеличивается, поэтому значения  $\eta_n(t)$ , рассчитанные по уравнениям (5) и (1), отличаются от экспериментальных. Важно заметить, что в условиях образования и роста зародышей (область  $t > t_1$ ), которые являются “стоками” для атомов, характер изменения  $\eta_n(t)$  должен приводить к относительной стабилизации во времени  $\eta_k(t)$ . Однако задача определения  $\eta_n(t)$  и  $\eta_k(t)$  для таких условий до сих пор остается нерешенной, что существенно затрудняет сопоставление экспериментов с существующими теориями потенциостатического фазообразования.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено динаміку зміни перенапруги переходу  $\eta_n$  в процесах гальваностатичного та потенціостатичного утворення адсорбованих атомів цинку на піровуглецевому електроді із цинкатного розчину. В гальваностатичних умовах ця зміна зумовлюється зменшенням струму обміну стадії розряду при зміщенні процесу з часом на менш активні центри електроду. В потенціостатичному режимі електролізу величина  $\eta_n$  визначається збільшенням струму обміну з часом внаслідок поступової активації поверхні електроду імпульсом  $\eta$ . Зміна  $\eta_n$  в структурі загальної перенапруги викликає відповідний перерозподіл складових останньої, зокрема, перенапруги кристалізації.

**SUMMARY.** Variation dynamics of a charge transfer overpotential  $\eta_n$  in processes of galvanostatic and potentiostatic formation of adsorbed zinc atoms onto a pyrolytic carbon electrode from zincate solution was investigated. Changing of the overpotential  $\eta_n$  under galvanostatic conditions is determined by decrease of the exchange current of the charge transfer stage due to transfer of this time-dependent process onto less active sites of the electrode surface. Under potentiostatic conditions of electrolysis the  $\eta_n$  value is determined by increase of the time-dependent exchange current as a result of progressive activation of the electrode surface by an  $\eta$  pulse. Changing of the  $\eta_n$  in the structure of the total overpotential induces redistribution of corresponding components of one, in particular the crystallization overpotential.

1. Hodes G. Electrochemistry of Nanomaterials. -Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. Петрий О.А., Лана А.С. // Итоги науки. Электрохимия. -1987. -24. - М.: ВИНТИ. -С. 94—153.
3. Трофименко В.В. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 9. -С. 9—13.

4. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лошкарёв Ю.М. // Докл. АН СССР. -1977. -**233**, № 6. -С. 1142—1145.
5. Брайнина Х.З., Кива Н.К., Белявская В.Б. // Электрохимия. -1965. -**1**, № 2. -С. 311—315.
6. Криштон Ю.Г., Трофименко В.В. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 5. -С. 36—39.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
8. Despic A.R., Pavlovic M.G. // Electrochim. Acta. -1982. -**27**, № 11. -Р. 1539—1549.
9. McBreen J., Gannon E. // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 8. -Р. 1667—1670.
10. Sonneveld P.J., Visscher W., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. -1992. -**37**, № 7. -Р. 1199—1205.
11. Trejo G., Ortega R., Meas Y. et al. // J. Electrochem. Soc. -1998. -**145**, № 12. -Р. 4090—4097.
12. Alvarez A.E., Salinas D.R. // J. Electroanal. Chem. -2004. -**566**, № 2. -Р. 393—400.
13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
15. Milchev A. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. -Boston: Kluwer, 2002.
16. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Житник В.П., Лошкарёв Ю.М. // Электрохимия. -1983. -**19**, № 7. -С. 887—894.
17. Трофименко В.В., Коваленко В.С., Лошкарёв Ю.М. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, № 5. -С. 504—508.
18. Gutzov I. // Изв. Ин-та. физ. химии БАН. -1964. -**4**. -С. 69—87.
19. Bockris J. O'M., Nagy Z., Damjanovich A. // J. Electrochem. Soc. -1972. -**119**, № 3. -Р. 285—295.
20. Фрумкин А.Н., Коробанов А.А., Вилинская В.С., Буриштейн Р.Х. // Докл. АН СССР. -1976. -**229**, № 1. -С. 153—156.
21. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.
22. Полукаров Ю.М., Данилов А.И. // Электрохимия. -1984. -**20**, № 3. -С. 374—376.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 10.07.2006

УДК 541.64:678.66

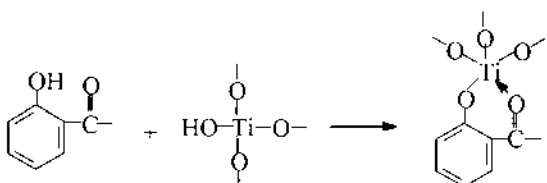
В.Ф. Матюшов, Е.В. Лебедев, В.Г. Матюшова, С.В. Головань

# ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТОКСИКЕТОНОВ И ДИОКСИДА ТИТАНА

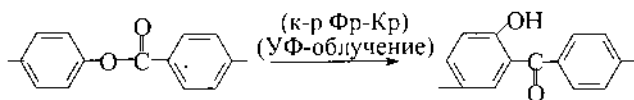
Проведен низкотемпературный синтез полиарилатов взаимодействием дихлорангидрида изофталевой кислоты с дифенилолпропаном в присутствии катализаторов хлористого алюминия и четыреххлористого титана. При повышенной температуре с этими катализаторами осуществлена перегруппировка Фриса и синтезированы полиарилатоксикетоны, взаимодействием которых с тетраалкоксититанатами получены гибридные органо-неорганические полимеры. Рентгеноструктурный анализ последних показал, что эти материалы микрогетерогенны и в зависимости от условий получения содержат аморфный или кристаллический диоксид титана.

Синтезу гибридных органо-неорганических полимеров с совмещением компонентов на молекулярном или наноуровне посвящены многочисленные исследования, приведенные в обзоре [1]. Такое совмещение легко достигается, если есть возможность образования прочных ковалентных связей между компонентами. Стабильность Si–C связей стала основой для синтеза разнообразных гибридных полимерных материалов. В этом отношении меньше возможности представляют алкоксиды металлов. Техническая ценность гомогенных полимерных гибридов на основе алкоксидов металлов стимулирует исследования по их созданию.

В настоящей работе исследован синтез органо-неорганических материалов на основе полиарилатов с оксикетонными группировками и диоксида титана. Эти компоненты можно связать довольно стабильной хелатной связью [2]:



Полиарилаты с  $\alpha$ -оксикетонными группировками получают при нагреве полиарилатов в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса [3] или при УФ-облучении [4]. В этих условиях имеет место перегруппировка Фриса



за счет которой значительная часть сложноэфирных групп превращается в  $\alpha$ -оксикетонные. В этом аспекте особый интерес представляют такие катализаторы, как хлористый алюминий и четыреххлористый титан. Они могут быть использованы как катализаторы образования полиэфиркетонов взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бис-фенолами, катализаторами перегруппировки Фриса, а также являться прекурсорами для получения оксидов металлов.

Исходные компоненты очищали: дихлорангидрид изофталевой кислоты (ДХИК) — перекристаллизацией в гексане ( $T_{пл}=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 4,4'-дифенилолпропан — перекристаллизацией из толуола ( $T_{пл}=157\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), четыреххлористый титан, хлорбензол, диметилформамид, хлороформ, эпихлоргидрин, тетраизопропоксититан (ТИПТ) — перегонкой. Хлористый алюминий квалификации ч. использовали без очистки.

Тетра(2,3дихлоризопропокси)титан (ТХПТ) получали в виде 70 %-го раствора в хлороформе добавлением эпихлоргидрина к раствору  $\text{TiCl}_4$  в хлороформе.

Синтез полиарилатов проводили в хлорбензоле при концентрации ДХИК и ДФП 30 % мас., молярное соотношение компонентов ДХИК : ДФП :  $\text{AlCl}_3$  ( $\text{TiCl}_4$ ) = 1:1:2. Катализатор в реакционную смесь добавляли при охлаждении, затем температуру поднимали до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при ней 3–4 ч до прекращения выделения  $\text{HCl}$ . Нейтрализовали реакционную смесь добавлением 1 %-го водного раствора  $\text{HCl}$ , затем продукт измельчали и промывали водой и гексаном. Получены порошкообразные продукты с практически количес-

твенным выходом. ИК-спектры снимали на спектрометре TENSOR-37 фирмы Bruker. Образцы готовили в виде таблеток с КВг. Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07.

Как показали исследования, реакция ДХИ-ФК и ДФП в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  интенсивно протекает уже при комнатной температуре, а при  $80^\circ\text{C}$  выделение  $\text{HCl}$  завершается за 2—3 ч. Выделены относительно низкомолекулярные продукты с приведенной вязкостью 1 %-го раствора в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$   $0.018 \text{ м}^3/\text{кг}$  ( $\text{AlCl}_3$ ,  $T_{\text{разм}} = 170\text{—}180^\circ\text{C}$ ) и  $0.017 \text{ м}^3/\text{кг}$  ( $\text{TiCl}_4$ ,  $T_{\text{разм}} = 180^\circ\text{C}$ ). На рис. 1, а представлен ИК-спектр полиарилата, на котором наблюдается интенсивная полоса  $1750 \text{ см}^{-1}$   $\text{C=O}$  сложноэфирной группы и слабая полоса  $1630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая кетогруппе. То есть перегруппировка Фриса в этих условиях протекает в незначительной степени. Слабая полоса  $3460 \text{ см}^{-1}$  соответствует концевой гидроксильной группе.

Прогрев растворов полиарилатов с катализаторами Фриделя–Крафтса при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч приводит к перераспределению интенсивностей карбонильных полос. Интенсивности полос  $\text{C=O}$  сложноэфирной и  $\text{C=O}$  кетогруппы становятся близкими при синтезе полиариленоксикетонов как с катализатором  $\text{AlCl}_3$  (рис. 1, б), так и с  $\text{TiCl}_4$  (рис. 1, в). Интенсивная полоса  $3426 \text{ см}^{-1}$  соответствует фенольной гидроксильной группе. Полученные полиарилатоксикетоны имеют несколько большую приведенную вязкость ( $0.022 \text{ м}^3/\text{кг}$ )

за счет дальнейшего протекания реакции поликонденсации. Эти полимеры растворимы только в сильнополярных растворителях типа диметилформамида.

Гибридные полимеры синтезировали двумя путями. Полиарилатоксикетон, полученный с  $\text{AlCl}_3$  (ПАОК-1), растворяли в ДМФА и добавляли к нему ТИПТ в количестве из расчета одинакового содержания полимера и  $\text{TiO}_2$ , реакционную смесь прогревали при  $80^\circ\text{C}$  1 ч, затем из полученного раствора отливали пленки, которые сушили и термообработывали на воздухе. По второму пути продукт реакции, полученный с катализатором  $\text{TiCl}_4$  (ПАОК-2), растворяли в ДМФА, из расчета на весь введенный  $\text{TiCl}_4$  добавляли эпихлоргидрин при охлаждении, что позволяло все  $\text{Ti-Cl}$  группы превратить в  $\text{TiOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ . К раствору добавляли ТХПТ до весового соотношения полимер:  $\text{TiO}_2 = 1:1$ . Из полученных растворов отливали пленки на тефлоновые подложки, сушили на воздухе при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Получены оптически прозрачные пленки, что свидетельствует о совмещении компонентов на микроуровне. После этого пленки термообработывали 2 ч при  $170^\circ\text{C}$  и 2 ч — при  $250^\circ\text{C}$ .

На рис. 1, г приведен ИК-спектр полимера на основе ПАОК-1 и ТИПТ после термообработки при  $170^\circ\text{C}$ . При сохранении основных полос, характерных для полиарилатоксикетона, происходит увеличение интенсивности полосы кетонной и снижение интенсивности полосы сложноэфирной группы, что свидетельствует о дальнейшем протекании

реакции перегруппировки Фриса под действием ТИПТ и продуктов его поликонденсации. Появление интенсивной полосы ниже значений  $700 \text{ см}^{-1}$  соответствует связи  $\text{Ti-O-Ti}$  [5].

Известно, что при термообработке алкоксидов титана на воздухе в зависимости от условий возможно получение аморфного или кристаллического диоксида титана в виде анатазной или рутильной форм. Температура обработки исследуемых полимеров не должна превышать  $250^\circ\text{C}$ , так как при более высокой температуре, согласно данным ТГА, начинается их термодеструкция. В таких условиях в отсутствие больших количеств воды (процесс проводится под давлением) [6], кислот катализаторов, диолов [7] или перекиси водорода [8] и т.д. маловероятным является образование кристаллического диоксида титана. Рентгеноструктурный анализ образца

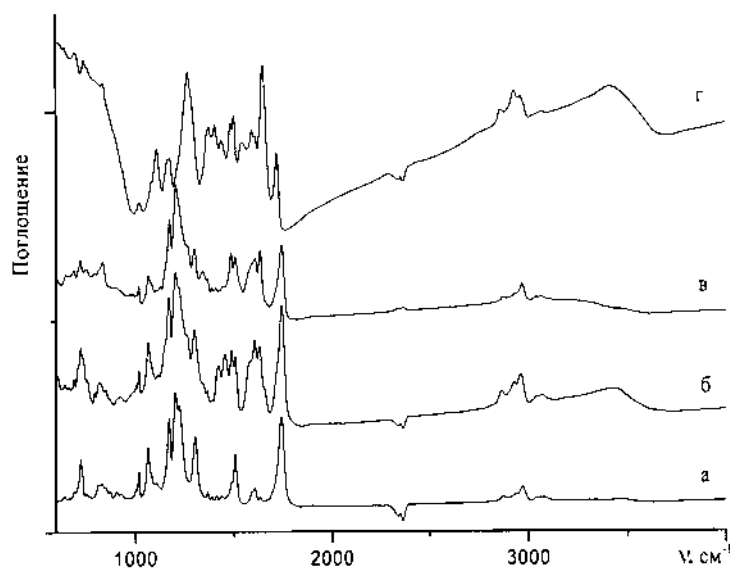


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — полиарилат; 2 — ПАОК-1 с  $\text{AlCl}_3$ ; 3 — ПАОК-2 с  $\text{TiCl}_4$ ; 4 — ПАОК-1 с ТИПТ.

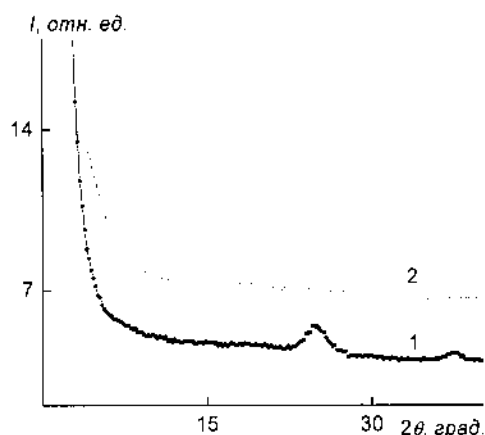


Рис. 2. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы: 1 – ПАОК-1 с ТИПТ; 2 – ПАОК-2 с ТХПТ.

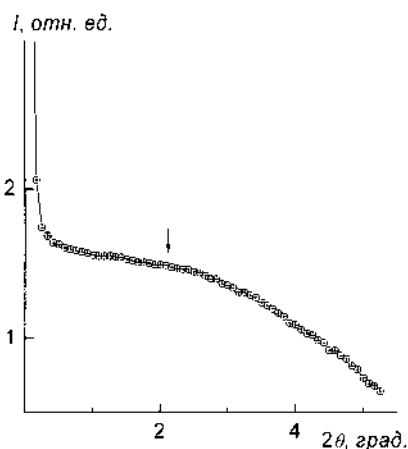


Рис. 3. Профиль интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПАОК-1 с ТИПТ.

(рис. 2, кривая 1) показывает, что он полностью аморфен, однако имеет место интенсивное рассеивание в малых углах. На малоугловой рентгенограмме (рис. 3) наблюдается размытый пик при  $2.1^\circ$ , свидетельствующий о появлении периодической структуры на уровне 3.7 нм. При прогреве образца в течение 3 ч при  $250^\circ\text{C}$  структурные характеристики не меняются. На основании полученных данных можно предположить, что при термообработке происходит образование диоксида титана и выделение его в отдельную фазу.

Несколько иная структура гибридного материала формируется из ПАОК-2 и ТХПТ. На рентгенограмме образца (рис. 2, кривая 2), прогретого при  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, проявляется диффузионный пик при  $2\theta$ , равном  $25.3^\circ$ , который можно отнести к кристаллической фазе  $\text{TiO}_2$  типа ана-

таза. По-видимому, в этом случае при термодеструкции происходит отщепление  $\text{HCl}$ , что ускоряет процессы образования диоксида титана, его выделение в отдельную фазу и кристаллизацию.

Проведенные эксперименты показали, что хлориды металлов можно использовать как компоненты многоцелевого назначения в синтезе перспективных органо-неорганических гибридных полимеров. Они могут выполнять функцию катализаторов при образовании или модификации полимера и превращаться в неорганическую часть гибридного полимера путем перевода их в алкоксипроизводные с последующим термогидролизом.

**РЕЗЮМЕ.** Проведено низкотемпературный синтез полиарилатів взаємодією дихлорангідриду ізофталевої кислоти з дифенілолпропаном у присутності катализаторів хлористого алюмінію і чотирехлористого титану. При підвищеній температурі з цими катализаторами проведено перегрупування Фріса і синтезовані поліарилат-оксикетони, взаємодією яких з тетраалкоксититанатами одержані гібридні органо-неорганічні полімери. Рентгеноструктурний аналіз показав, що одержані матеріали мікрогетерогенні та в залежності від умов синтезу містять аморфний або кристалічний діоксид титану.

**SUMMARY.** The low-temperature synthesis of polyarylates was carried out by the interaction between isophthalic acid dichloranhydride and diphenylolpropane by using of two catalysts, aluminium chloride and titanium tetrachloride. At the high temperature over the catalysts the Frees' re-grouping took place resulting in the polyarylateoxiketones formation. Hybrid organic-inorganic polymers were synthesized by the interaction between the polyarylateoxiketones synthesized and tetraalkoxititanates. The X-ray analysis has revealed that the materials obtained are microheterogeneous and contain amorphous or crystalline titanium dioxide depending on the synthesis conditions.

1. Tomoki Ogoshi, Yoshio Chygo // Composite Interface. -2005. -11, № 8-9. -P. 539-566.
2. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир. -1969.
3. Коришак В.В., Виноградова С.В., Силинг С.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1966. -8, № 9. -С. 1608-1613.
4. Maerov // J. Polymer Sci. A. -1965. -3. -P. 487-499.
5. Primet M., Pichat P., Mathieu M.-V. // J. Phys. Chem. -1971. -75, № 9. -P. 1221-1226.
6. Коленко Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. и др. // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 11. -С. 1755-1762.
7. Yamamoto T., Wada Y., Yin H. et al. // Chem. Lett. -2002. -№ 10. -P. 964, 965.
8. Uekawa N., Kajiwaru J., Kakegawa K. // J. Colloid and Interface Science. -2002. -250. -P. 285-290.

Поступила 21.12.2006

**В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан****ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН ШЛЯХОМ УФ-ІНІЦІЙОВАНОЇ ПРИЩЕПЛЕНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ N-ВІНІЛ-2-ПІРОЛІДОНУ \***

Фотоініційована полімеризація гідрофільного N-вініл-2-піролідону на поверхні полісульфонових ультрафільтраційних мембран зумовлює утворення на ній прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП), кількість якого залежить від тривалості попереднього опромінювання мембран, а також прищепленої полімеризації. Наявність прищепленого ПВП до поверхні мембран підтверджено з допомогою ІЧ-спектроскопічних методів. Результати вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчать про істотну гідрофілізацію їх поверхні. Дослідження селективності мембран з прищепленим ПВП по відношенню до розчинів білку показали, що із збільшенням кількості прищепленого ПВП на поверхні полісульфонових мембран помітно зростає коефіцієнт його затримання.

Практичне використання мембранних процесів для розділення і концентрування розчинів речовин різної хімічної природи, як правило, супроводжується зміною більшості характеристик мембран (структурних, механічних, розділювальних тощо) за умов їх тривалої експлуатації. Ці зміни спричинені комплексом хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються на зовнішній поверхні та в порах мембран і часто приводять до значного зниження їх проникності, називають забрудненням мембран [1]. Поверхневі властивості як дисперсних частинок, так і мембран (ліофільність, електроповерхневі властивості) та взаємодії між ними відіграють важливу роль у забрудненні мембран. Так, поверхня гідрофобних мембран забруднюється сильніше, ніж гідрофільних, переважно за рахунок гідрофобно-гідрофобних взаємодій з молекулами, що містять гідрофобні групи та часточки, поверхня яких також гідрофобна. Гідрофобно-гідрофобні взаємодії істинно розчинених речовин (наприклад, ПАР, білків) з поверхнею мембрани можуть відбуватися через вуглеводневі радикали чи групи атомів. Тому вважають, що для запобігання забруднення мембрани гідрофобними речовинами її поверхня має бути максимально гідрофільною, тобто містити гідроксильні, карбоксильні, амінні, сульфогрупи тощо [2, 3]. Міцні зв'язки гідрофільних груп поверхні мембрани з молекулами води та утворення на ній тонкого шару зв'язаної води, що характеризуються пониженою розчинною здатністю, запобігають взаємодії інших молекул та часточок, особливо гідрофобних, з поверхнею мембрани. Експериментально встановлено, що чим вищий ступінь гідрофілізації поверхні мембран, тим нижчим рівнем забруднення вони характеризуються [1—5].

Проте незважаючи на велике практичне значення гідрофілізації поверхні мембран без суттєвих змін їх фізико-механічних характеристик і досі не існує достатньо простих та ефективних методів модифікування полімерних мембран. Полісульфонові мембрани широко використовуються в процесах водопідготовки, у фармації, харчовій промисловості, тому проблема гідрофілізації їх поверхні з метою зменшення рівня забруднення та збільшення терміну експлуатації є надзвичайно актуальною.

З урахуванням сказаного вище ми розробили метод та дослідили закономірності фізико-хімічного модифікування поверхні полісульфонових мембран шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону з метою їх гідрофілізації і вивчення транспортних та розділювальних характеристик отриманих мембран.

Формування мембран проводили з допомогою полісульфону (ПС) марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers); поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 400 (LOBA FEINCHEMIE, Австрія); розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА) фірми Aldrich.

Для модифікування мембран використовували мономер N-вініл-2-піролідон (Fluka), як фотоініціатор — спиртовий розчин бензофенону (БФ) концентрацією 0.4 % мас. (Fluka). Для УФ-ініційованої гідрофілізації поверхні мембран застосовували фотохімічний реактор [6, 7].

Наявність прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (спектрометр TENSOR 37, BRUKER) на початкових і модифікованих мембранах.

Зміну гідрофільності мембран оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування ме-

\* Робота виконана за фінансової підтримки УНТЦ (грант № 2476).

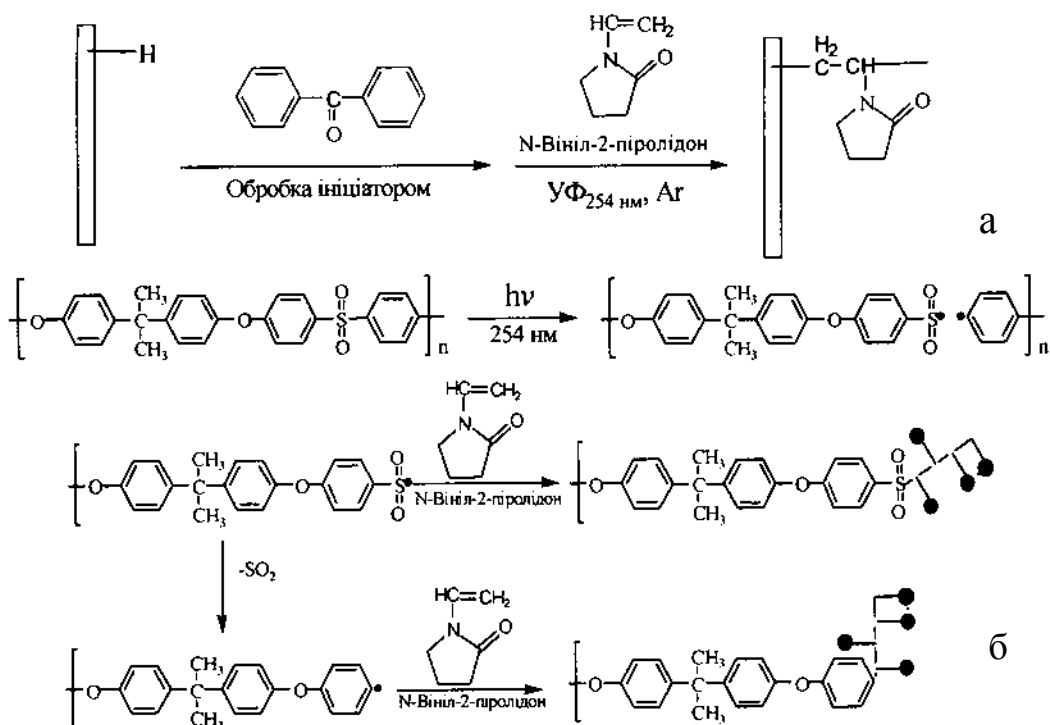


Схема УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону.

тодом сидячої краплі за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли, використовуючи програму Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювали вибіркою із 10; похибка вимірювання становила  $\pm 3^\circ$ .

Для вивчення селективності мембран застосовували модельні розчини білка (бичачий сироватковий альбумін (БСА) фірми SERVA 67000, ізoeлектрична точка 4.8) концентрацією 0.1 % мас. Досліди проводили із використанням циліндричної комірки Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA). рН регулювали додаванням 0.1 н. розчину HCl та 0.1 н. розчину NaOH. Контроль рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра — 150 МА. Концентрацію білка у фільтраті та початковому розчині визначали спектрофотометром СФ-46 за довжини хвилі 280 нм. З метою встановлення змін розмірів пор мембран визначали коефіцієнт затримки поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 35000 (концентрація 0.25 %), використовуючи інтерферометр ЛІР-2-УХЛ 4.2.

Сорбцію БСА на поверхні ПВП-модифікованих ПС мембран проводили при 30 °С у статичному режимі. Для цього зразок мембрани з площею поверхні 26.4 см<sup>2</sup> поміщали у стакан місткістю 50 мл; до них додавали 10 мл (різної кон-

центрації — від 1.0 до 5.0 мг/мл) розчину БСА у Tris-HCl буфері (рН 8.0), після чого досліджувані зразки витримували у відповідному розчині протягом 24 год, постійно перемішуючи. Кількість сорбованого білка визначали спектрофотометрично ( $\lambda=280$  нм), порівнюючи концентрацію розчинів БСА після контактування з мембранами і у початковому розчині.

Полісульфонові мембрани формували методом інверсії фаз [8], використовуючи як пороутворювач поліетиленгліколь, як розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА), у такій послідовності: вводили у розчинник необхідну кількість ПЕГ, розчиняли полімер, фільтрували у вакуумі розчин полімеру, наносили тонкий шар розчину полімеру на скло, витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, занурювали скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну.

Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали двома шляхами — з попередньою обробкою мембран у розчині фотоініціатора (а) (ПОФ) і без неї (б) (див. схему).

УФ-ініційована прищеплена полімеризація приводить до зменшення ефективного радіуса пор мембрани, що, в свою чергу, спричинює падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембран

N-вініл-2-піролідон можна визначати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після модифікування. Об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим триваліший процес модифікування (рис. 1).

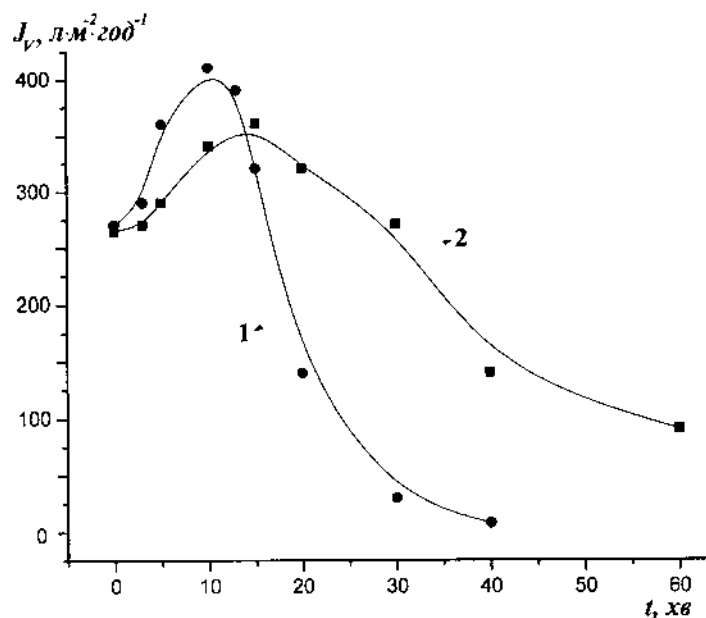


Рис. 1. Залежність об'ємного потоку води ( $J_v$ ) крізь мембрани від тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону з попередньою обробкою розчином фотоініціатору (ПОФ) протягом 20 хв (1) і без неї (2).

Як видно з рис. 1, на початковій стадії модифікування мембран підвищується їх продуктивність, що, ймовірно, пов'язане з гідрофілізацією поверхні мембрани за рахунок прищепленого ПВП. Зі збільшенням тривалості прищепленої полімеризації відбувається падіння об'ємного потоку води крізь мембрани, що можна пояснити зменшенням ефективного радіуса пор мембран у процесі модифікування. Це характерно для мембран як оброблених попередньо ініціатором, так і необроблених. Однак падіння об'ємного потоку води крізь мембрани, необроблені ініціатором, значніше. Враховуючи викладене, оптимальна тривалість модифікування становить 10 хв.

Наступним етапом досліджень було визначення оптимальної концентрації розчину мономера для прищепленої полімеризації ПВП (табл. 1).

Рис. 2, 3 та результати, наведені у табл. 1 і 2, показують, що фотоініційована полімеризація N-вініл-2-піролідону приводить до утворення на поверхні отриманих ПС мембран прищепленого полівініл-2-піролідону, кількість якого залежить як від тривалості попереднього опромінювання мембран, так і прищепленої полімеризації, але не залежить від концентрації мономера в діапазоні 5—30 % у разі попередньої обробки ним мембран упродовж 20 хв. Вищі концентрації мономера діють на мембрану деструктивно.

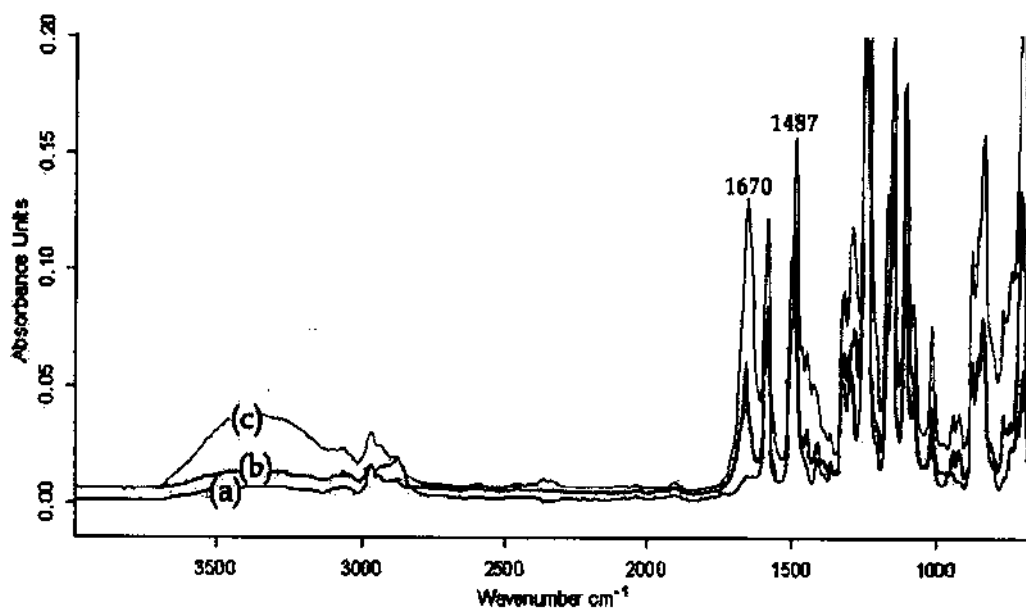


Рис. 2. ІЧ-спектри мембран до (a) і після (b, c) УФ-прищепленої полімеризації.

Т а б л и ц я 1

Результати УФ-ініційованої прищепленої полімеризації з попередньою обробкою фотоініціатором (1) та без неї (2) (тривалість обробки: ініціатором — 20 хв, УФ-ініційованої прищепленою полімеризацією — 10 хв)

| Зразок | Концентрація розчину N-вініл-2-піролідону, % | Ступінь прищеплення, % |     |
|--------|----------------------------------------------|------------------------|-----|
|        |                                              | 1                      | 2   |
| 1      | 5                                            | 3.8                    | 1.2 |
| 2      | 10                                           | 6.9                    | 4.8 |
| 3      | 20                                           | 7.3                    | 5.1 |
| 4      | 30                                           | 7.1                    | 4.7 |

ІЧ-спектри немодифікованих ПС мембран та мембран із прищепленим ПВП наведені на рис. 2.

Як видно із рис. 2, поява нового піка поглинання із довжиною хвилі  $1670\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням амідокарбонільної групи в кільці N-вініл-2-піролідону. Крім того, із підвищенням ступеня прищеплення ПВП зростає інтенсивність цих піків. Пік поглинання при  $1487\text{ см}^{-1}$ , який характеризує бензен карбон-карбон подвійний зв'язок полісульфону, залишається незмінним.

Зменшення ефективного розміру пор в результаті прищеплення ПВП до поверхні ПС мембран

Сорбція БСА,  $\text{мкг/см}^2$  мембрани

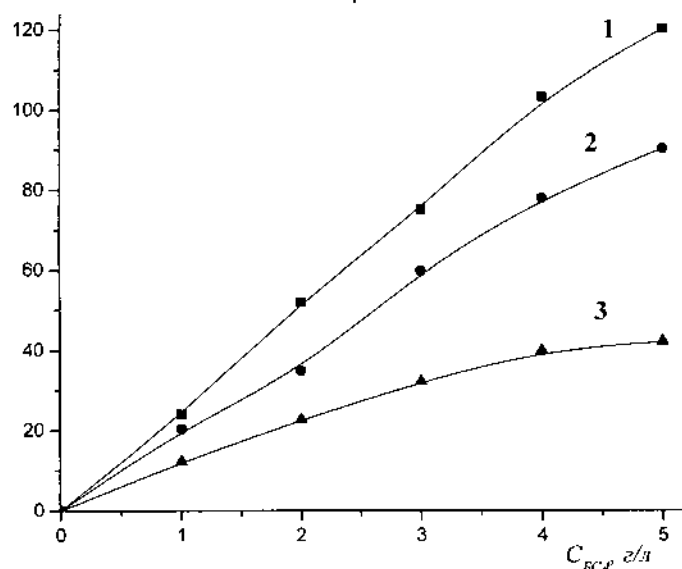


Рис. 3. Залежність кількості сорбованого БСА на модифікованих ПС мембранах від ступеня прищеплення (СП) ПВП: 1 — немодифікована мембрана; 2, 3 — модифікована мембрана зі СП ПВП 4.7 і 7.1 % мас.

Т а б л и ц я 2

Залежність коефіцієнту затримання ПЕГ і БСА модифікованими мембранами від кількості прищепленого ПВП (тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації — 10 хв; концентрації: N-вініл-2-піролідону — 30 %, ПЕГ — 0.25 %, БСА — 0.1 %)

| Мембрана  | Кількість прищепленого полімеру, % мас. | Кут змочування, град. | Коефіцієнт затримання, % |      |
|-----------|-----------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------|
|           |                                         |                       | ПЕГ                      | БСА  |
| Початкова | —                                       | 67                    | 60.0                     | 72.3 |
| 1         | 4.7                                     | 58                    | 73.5                     | 93.6 |
| 2         | 7.1                                     | 46                    | 79.2                     | 99.3 |

можна визначити за коефіцієнтом затримання ПЕГ та білків (табл. 2) після пропускання водних розчинів цих сполук крізь досліджувані мембрани.

Як видно з табл. 2, після модифікування коефіцієнт затримання ПЕГ і БСА модифікованою мембраною залежно від кількості прищепленого ПВП збільшується порівняно з немодифікованою мембраною. Зміну гідрофільності мембран оцінювали, вимірюючи крайові кути змочування мембран водою. Отримані результати вказують на істотну гідрофілізацію поверхні таких мембран залежно від кількості прищепленого полімеру. Аналогічний ефект (рис. 3) спостерігається у разі сорбції БСА в статичному режимі на поверхні ПВП-модифікованих ПС мембран, що доводить ефективність гідрофілізації поверхні у процесі покращення розділювальних характеристик мембран.

У результаті проведеної роботи розроблено метод формування та фотохімічного модифікування ультрафільтраційних полісульфонових мембран. Показано, що фотоініційована полімеризація N-вініл-2-піролідону на поверхні полісульфонових мембран зумовлює утворення на ній прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП), кількість якого залежить як від тривалості попереднього опромінювання мембран, так і прищепленої полімеризації. Наявність прищепленого до поверхні мембран ПВП підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні. Дослідження селективності мембран з прищепленим ПВП щодо розчинів ПЕГ і білка доводить, що зі збільшенням кількості прищепле-

ного ПВП на поверхні полісульфонових мембран помітно зростає коефіцієнт їх затримки.

Отримані мембрани з гідрофільною поверхнею і надалі використовуватимуться для вивчення їх роботи у процесах розділення розчинів речовин природного та синтетичного походження з метою зменшення забруднення мембран у результаті тривалої експлуатації.

Крім того, подальше вивчення мембран, модифікованих прищепленим ПВП, важливе для отримання мембран з біо- та гемосумісними властивостями.

**РЕЗЮМЕ.** Фотоиницированная полимеризация гидрофильного N-винил-2-пирролидона на поверхности полисульфоновых ультрафильтрационных мембран предопределяет образование на ней привитого поливинил-2-пирролидона (ПВП), количество которого зависит как от длительности предыдущего облучения мембран, так и привитой полимеризации. Наличие привитого ПВП к поверхности мембран подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями. Измерение краевых углов смачивания мембран водой свидетельствует о существенной гидрофилизации их поверхности. Исследование селективности мембран с привитым ПВП по отношению к растворам белка свидетельствует, что с увеличением количества привитого ПВП на поверхности полисульфоновых мембран заметно растет коэффициент его задержания.

**SUMMARY.** A hydrophilic polymer, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), was tethered on the surface of polysul-

fone ultrafiltration membrane (PSUM) by UV photo-assisted graft polymerization. The chemical changes of the membrane's surface were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. Pure water contact angle on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-grafted PSUM decreased with the increase of grafting degree, which indicated an enhanced hydrophilicity for the modified membrane. Bovine serum albumin adsorption was measured of the poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-modified PSUM. The statistical amounts of adsorbed bovine serum albumin on unit membrane area decreased significantly. The water permeability of different PSUM increased at first, then decreased after certain grafting degree. The changes of water flux followed a similar tendency. These indicated that at low grafting degree pore degradation induced by UV photo-assisted had a major impact on permeability, while this was overcompensated by the grafted polymer at high grafting degrees.

1. Брук М.Т. Енциклопедія мембран у двох томах. -Київ: Видавничий дім „Києво-Могилянська академія”, 2005. -Т. 1.
2. Bhattacharya A., Misra B.N. // Prog. Polym. Sci. -2004. -№ 29. -P. 767—814.
3. Blanco J., Nguyen Q., Schaetzel P. // J. Appl. Polymer Science. -2002. -№ 84. -P. 2461—2473.
4. Anke Nabe. // J. Membr. Sci. -1997. -№ 133(1). -P. 57—72.
5. Jeffrey Mueller. // Ibid. -1996. -№ 116(1). -P. 47—60.
6. Masahide Taniguchi, Georges Belfort. // Ibid. -2004. -№ 231. -P. 147—157.
7. Park J.Y. et al. // Biomaterials. -2006. -№ 27. -P. 856—865.
8. Kaiser V., Stropnik C. // Acta Chim. Slov. -2000. -№. 47. -P. 205—213.

Національний університет „Києво-Могилянська академія”

Надійшла 18.07.2006

## ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ФІЗИКО-НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В УКРАЇНІ

(виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”)

24—26 квітня 2007 року в Миргороді відбулася виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” (сумісно з науковою радою НАН України з проблеми “Електрохімія”), в організації якої прийняли участь Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка. Присвячена Всеукраїнському фестивалю науки сесія проходила за тематикою „Розвиток фізико-неорганічної хімії” у форматі дискусійних круглих столів. У роботі сесії взяли участь 36 вчених, у тому числі академік НАН України С.В. Волков, члени-кореспонденти НАН України А.Г. Білоус, В.М. Огенько, В.І. Пехньо, 15 докторів хімічних і технічних наук, а також молоді науковці з академічних установ та університетів.

Із вступним словом по сучасним тенденціям розвитку фізико-неорганічної хімії виступив голова ради з проблеми “Неорганічна хімія” академік НАН України С.В. Волков. Погляди з цього питання він вже висловлював раніше, зокрема, у статті “Современные аспекты и тенденции развития неорганической химии” (С.В. Волков, Укр. хим. журн. -1981. -47, № 11), в якій доведено на багатьох прикладах, що сучасна неорганічна хімія стає переважно фізико-неорганічною за своєю ідеологією, методами дослідження (як теоретичними, так і експериментальними), технологічним напрямком. На підмогу хімічним методам аналізу і дослідженням неорганічних сполук спочатку прийшли фізико-хімічні, а згодом фізичні концепції та заходи. Весь розвиток сучасної науки і техніки переконує нас в тому, що ця тенденція з кожним днем посилюється. С.В. Волков навів приклади з досліджень академіка РАН Ю.Д. Третьякова, професора А.Р. Кауля та власних досліджень синтезів неорганічних речовин з використанням різних фізичних заходів, у тому числі високотемпературних, плазових та кріохімічних синтезів, синтезів при високому тиску, механічних, електросинтезів, направлено синтезу матеріалів тощо. Він сформулював визначення фізико-неорганічної хімії як науки, що пояснює хімічні явища (у неорганічному світі) і встановлює їх загальні закономірності на основі принципів фі-

зики з використанням фізичних синтетичних і технологічних експериментальних методів.

У ряді хімічних досліджень, які включають синтез—склад—будову—властивості—функцію, фізико-неорганічна хімія охоплює майже весь цей ланцюг. Особливу увагу у своєму виступі С.В. Волков зосередив на дослідженнях у нанохімії та нанотехнології, що здатні забезпечити прорив у майбутнє. Найбільш перспективними, за рекомендаціями міжнародної конференції по нанотехнологіям (ФРН, Вісбаден, 2004), є дослідження нанопористих структур ( $>100$  нм), наночасток ( $\sim 5$ — $100$  нм) [0, або 3Д], нанотрубок і нановолокон [1Д], нанодисперсій (колоїдів), наноструктурованих поверхонь і плівок [2Д], нанокристалів і нанокластерів ( $1$ — $5$  нм) [0, або 3Д]. Прикладні рішення — це сенсори, каталізатори, наноелектроніка, нанолітографія, воднева енергетика, паливні елементи та ін. С.В. Волков навів багато прикладів фундаментальних досліджень у цих напрямках, які ведуться в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

На трьох круглих столах 18 провідних вчених з Києва, Харкова, Одеси, Львова, Донецька, Дніпропетровська та інших міст виступили з оригінальними повідомленнями, присвяченими різним напрямкам фізико-неорганічної хімії, у тому числі проблемам розвитку нанохімії, сенсорики, хімії координаційних сполук, перспективним над- та напівпровідниковим, люмінесцентним та іншим функціональним матеріалам, сучасній електрохімії неорганічних речовин, квантово-хімічним дослідженням. Кожне засідання закінчувалось дискусією з детальним обговоренням зазначеної тематики.

Перший круглий стіл (ведучий — член-кореспондент НАНУ В.І. Пехньо) за тематикою аналізу сучасного стану наукової проблематики фізико-неорганічної хімії, ідеології та теоретичних підходів розвитку пріоритетних напрямків розпочато оглядом „Нанонауки і нанотехнології — рубіж досягнень взаємозв'язку та взаємопроникнення природничих наук”, з яким виступив член-кореспондент НАНУ В.М. Огенько (ІЗНХ НАНУ). В історичному ракурсі було представлено розвиток природничих наук і техніки, їх взаємовідносини, які забезпечили прогрес у розвитку людст-

ва. Підкреслено роль фізики і хімії, нових комплексних досліджень у галузі НАНО та космосу, які об'єднують дослідників природи в уявленнях і знаннях про єдину картину світобудови. У виступі наведено приклади досліджень автора по синтезу наноструктур, зокрема, синтезу вуглецю із  $\text{CCl}_4$  з використанням ближнього поля, розвитку нових напрямів фізики — нелінійної оптики, нелінійної спектроскопії, лазерної фізики (фемтосекундної лазерної плазми). Висловлено прогноз найближчого часу щодо дефіциту професії вченого-природознавця (з цим пов'язані і проблеми вищої освіти), необхідної для вирішення нових завдань, у тому числі в хімії нанотехнологій, серед яких розробка хімічних комп'ютерів-маніпуляторів, сортування молекул, виготовлення терезів на основі нанотрубок для окремих атомів, дисплеїв з нанотрубок, ДНК-синтетичних машин та ін. Означено перспективні на майбутнє напрями досліджень та технологій: обробка речовин і матеріалів на атомно-молекулярному рівні, створення надміцних матеріалів (розробка на їх основі нового транспорту), мініатюрних комп'ютерів з мультитерабітовим обсягом пам'яті, протиракових препаратів, очищення води, повітря, захист довкілля, безпечна сонячна енергетика.

Професор Є.П. Ковальчук (Львівський національний університет) ознайомив учасників сесії з сучасним станом та перспективами наукового напрямку „сенсорика” (хемосенсорика, біосенсорика, виробництво мікросенсорів та мікročіпів). Хемосенсорика розвивалась на базі тонкоплівкових технологій, які були розроблені для потреб мікроелектроніки. Різні технічні засоби, а останнім часом і нанотехнології, були з успіхом використані (акцептовані) хемосенсорикою і практично реалізовані для створення хемосенсорів. Розвиток біосенсорики відбувався самостійно, з урахуванням досягнень біотехнологій. Завдяки високій чутливості, короткому часу формування відгуку, можливості реактивації активного шару хемо- і біосенсорика знайшли широке використання для моніторингу технологічних процесів, екологічних забруднень довкілля, якості продуктів харчування. Особливе місце займають електрохімічні сенсори, виготовлення яких стало можливим в будь-яких хімічних лабораторіях. Подальший розвиток цього перспективного напрямку відбуватиметься через пошук нових синтетичних і природних матеріалів для виготовлення активних компонентів сенсорних пристроїв.

Перспективам розвитку та проблемам застосування ВТНП-сполук було присвячено виступ

професора С.А. Неділька (Київський національний університет). До основних задач цього напрямку слід віднести фундаментальні дослідження механізму високотемпературної надпровідності, розробку теорій ВТНП, прогнозування пошуку нових сполук з високими критичними параметрами та визначення їх фізико-хімічних властивостей. Ключовими питаннями розробленої наукової програми, в рамках якої працює також і С.А. Неділько, є створення технологічних і стабільних тонкоплівкових структур і приладів на їх основі для використання у слаботочній техніці (детектори слабких магнітних полів для медицини, геології, геофізики, матеріалознавства). Перехід на ВТНП-сполуки зі зниженою робочою температурою дозволить підвищити продуктивність обчислювальної, космічної та НВЧ-техніки, використовувати їх для створення датчиків видимого та ІЧ-діапазону з високою чутливістю. Використання ВТНП у високоточній техніці дозволить створити електроенергетичне обладнання — індуктивні накопичувачі енергії, кабелі, дроти, стрічки з більш високим ККД і значно (в десятки разів) зниженими експлуатаційними затратами. Створення широкої гами таких електротехнічних і електроенергетичних пристроїв також відображено у науковій програмі як важливий стратегічний напрям розвитку паливно-енергетичного комплексу.

Розповідаючи про сучасне й майбутнє фізико-неорганічної хімії сполук лантанідів, професори Н.П. Ефрюшина, Ю.В. Коровін та В.П. Доценко (Фізико-хімічний інститут НАНУ, Одеса) звернули увагу учасників на принципи формування люмінесцентних центрів йонів лантанідів та перспективи використання їх сполук для детектування повільних нейтронів, сонячних нейтрино. Підкреслили, що комплексні сполуки лантанідів з деякими типами органічних лігандів (зокрема, з порфіринами) є перспективними люмінесцентними мітками ближнього ІЧ-діапазону, а також парамагнітними контрастними речовинами у магнітно-резонансній візуалізації.

Повідомлення, які стосувались розвитку досліджень з хімії комплексних сполук, були розглянуті з різних аспектів. Зокрема, професор В.В. Павліщук (Інститут фізичної хімії НАНУ, Київ) зупинився на проблемах фізико-неорганічної хімії поліядерних комплексів, а саме на тому, що фізичні методи дослідження часто не дають адекватної інформації про стан поліядерних часток у розчинах; недостатньо досліджені кінетичні закономірності утворення поліядерних часток і реакції за їх участю; мало вивчені реакції, які каталізують-

ся поліядерними комплексами, електрохімічна поведінка поліядерних систем. Навів приклади утворення непередбачених поліядерних комплексів завдяки тому, що координовані групи лігандів, що виступають як містки між йонами металів, активуються і вступають у реакції з розчинником. Замислився над питанням, чи існує направлений синтез/дизайн поліядерних комплексів і координаційних полімерів. На прикладах власних досліджень підтвердив, що при синтезі таких складних сполук треба враховувати кінетичний фактор (можливе попадання у локальний мінімум енергії системи), температуру проведення процесу, вплив розчинника, а також те, що аналітичні дані, так само як і дані мас-спектрометрії, не завжди дозволяють зробити однозначний висновок про склад утвореного комплексу.

Тематика другого круглого столу (ведучий — член-кореспондент НАНУ В.М. Огенько) була розгорнута навколо методів рішення та експериментальних підходів, апаратного оформлення, операцій в синтетичних та вимірювальних дослідженнях.

У виступі професора І.Й. Сейфулліної (Одеський національний університет) йшла мова про проблеми синтезу та фізико-хімічного дослідження гомо- і гетерометальних поліхелатів германію (IV) і олова (IV) з гідразонами та багатоосновними кислотами, що одержуються вперше. Метою дослідження було виявлення факторів, які є визначальними для складу, особливостей будови, комбінації різних типів хімічного зв'язку, міжмолекулярної взаємодії. Було наведено багато прикладів досліджених комплексів, особливості їх будови, властивостей, функцій (зокрема, біологічна активність) та можливості використання. Особливо було підкреслено позитивну роль кооперації з різними науковими та навчальними центрами, які, маючи сучасне цінне устаткування, допомогли розібратися з будовою та кристалічною структурою нових комплексів.

Професор І.О. Фрицький (Київський національний університет) розповів про застосування найновіших методів мас-спектрометрії (йонізації) для вивчення нанорозмірних об'єктів у координаційній хімії, серед яких електронний удар EI, хімічна йонізація CI, польова десорбція FD/ польова йонізація FI, бомбардування прискореними атомами FAB, лазерна десорбція/йонізація з матриці MALDI, електроспрей ESI. Він навів приклади застосування мас-спектрометрії та ЯМР-спектроскопії для аналізу великих біомолекул (нобелівська премія 2002 р. з хімії), для досліджен-

ня поліядерних обмінних кластерів у сучасній хімії, приклади використання ESI та MALDI мас-спектрометрії для ідентифікації поліядерних сполук. Особливості ESI мас-спектрів координаційних сполук полягають у наявності характеристичних ізотопних патернів (профілів сигналу), можлива реєстрація асоціатів  $[M + H]^+$ ,  $[2M + H]^+$ ,  $[M + Na]^+$ ,  $[2M + Na]^+$ ,  $[3M + Na]^+$ . Вчений провів порівняльну характеристику методів йонізації. Окреслив проблеми і можливості ESI поліядерних сполук, серед яких ідентифікація високоядерних дискретних комплексів, дослідження координаційних полімерів, ідентифікація комплексів з низькою стійкістю, вивчення комплексоутворення у розчинах, конкурентного комплексоутворення, дослідження низькомолекулярних полімерів (біомолекул, фулеренів, нанотрубок).

Повідомлення професора В.С. Кублановського та А.В. Кравченка (ІЗНХ НАНУ) було присвячене низькотемпературній плазмовій електрохімії, напряду, що виник на стику наук — хімії високих енергій і класичної електрохімії. Суть низькотемпературної плазмової електрохімії полягає в тому, що один електрод винесений у газову фазу, а другий знаходиться в об'ємі електроліту і при певній напруженості поля у ланцюзі виникає фарадєвський струм. Оскільки роль електрохімічного протиелектроду виконує поверхня розділу рідина/газ (біполярна поверхня), то при цьому стає можливим проведення таких окиснювально-відновних реакцій, які неможливо здійснити в інших умовах. Показані шляхи практичної реалізації низькотемпературного плазмового електролізу в процесах очищення води різного походження.

Своїм досвідом і перспективами застосування засобів штучного інтелекту для аналізу електрохімічних систем поділилися з присутніми науковці з Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут” (М.Д. Сахненко, М.В. Ведь). На прикладі організації наукових розробок інституту з цілеспрямованого синтезу каталітичних матеріалів, прогнозування корозійної стійкості та наводнювання металів і сплавів досвід застосування штучних нейронних мереж поширено на процедуру встановлення кількісних параметрів ланцюга склад—структура—властивості—функції. Показано перспективи використання засобів штучного інтелекту для гнучкого керування перебігом процесів в електрохімічних системах.

Виступ О.М. Калугіна (Харківський національний університет) стосувався аналізу можливостей спільного використання експериментальних

(ЯМР-, ІЧ-, КР-спектроскопії та ін.) і методів комп'ютерного моделювання для вивчення мікроструктури і динаміки часток у молекулярних рідинах та електролітних розчинах. Успішність поєднання методів була продемонстрована на багатьох прикладах. Цінність такого підходу для дослідження неупорядкованих конденсованих систем полягає в побудові адекватних мікроскопічних моделей будови і динаміки часток у цих системах в термінах просторово-часових кореляційних функцій, а також у передбаченні макроскопічних властивостей молекулярних рідин та електролітних розчинів на основі цих моделей.

Проблематика третього круглого столу (ведучий — член-кореспондент НАНУ А.Г. Білоус) — формування науково-технічних програм різного рівня, принципи оновлення і прогнозування науково-технічного розвитку. Серед виступів на цьому засіданні слід відмітити декілька. Перший стосувався проблем синтезу нових неорганічних матеріалів, а саме стану вивчення та перспектив застосування інтерметалічних сполук (професор Р.Є. Гладишевський, Б.Д. Белан, Львівський національний університет). На сьогодні синтезовано понад 50000 інтерметалічних сполук, в тому числі 3000 бінарних із рідкісноземельним елементом. Понад 2000 сполук мають реальне або потенційне застосування (конструкційні матеріали, магнітокалоричні пристрої, термоелектричні і резистивні матеріали, надпровідники, акумулятори водню, постійні магніти). Магнітокалоричний ефект полягає в зміні температури магнітного матеріалу при його намагнічуванні та розмагнічуванні в зовнішньому магнітному полі. Серед магнітних речовин, найбільш перспективних для магнітного охолодження, можна виділити інтерметалід  $Gd_5Ge_2Si_2$ . Завдяки магнітокалоричному ефекту при зміні магнітного поля на 1 Т матеріал охолоджується на 3—10 К. Важливим є те, що цей матеріал може працювати при кімнатній температурі. Розміщення магнітного охолоджувального приладу, наприклад, в автомобілях, поїздах для створення мікроклімату є дуже вигідним.

Нові методи інтенсифікації реакцій твердофазного синтезу були темою виступу професора В.В. Приседського (Донецький національний технічний університет). Складність будови та геометричної картини взаємодії в дифузійній реакційній зоні визначається багатьма факторами — різноманітністю форм і розмірів частинок у реакційній суміші, їх фазовим і хімічним складом, коефіцієнтами дифузії рухомого компонента тощо. Автором при вивченні взаємодії в системах  $PbO—$

$Nb_2O_5$ ,  $CuO—Y_2O_5—BaO$  та інших запропоновані нові методи, які дозволяють інтенсифікувати процеси синтезу, серед яких „винос” компоненту з реакційної зони з оптимальним вибором прекурсору, відновлення оксидів у неводних розчинах, газовій і конденсованій фазах.

Розгорнутий аналіз стратегії розвитку високотехнологій в електрохімії було представлено ще в одному виступі М.Д. Сахненка, М.В. Вєдь, Б.І. Байрачного. Запропоновано визначення терміну „високі технології” стосовно систем електрохімічних технологій (СВЕХТ) та класифікацію їх системоутворюючих ознак. Визначено роль електрохімічних технологій у створенні наукоємних матеріалів і виробів, на прикладі наукових розробок НТУ „ХПІ” у галузі СВЕХТ проаналізовано сучасні тенденції електрохімічних виробництв. Надано прогнозну оцінку розвитку досліджень у цій галузі та перспективи їх реалізації у промисловому виробництві.

Про пошук нових матеріалів з перспективами застосування в якості нелінійно-оптичних матеріалів, сонячних елементів, електрохімічних сенсорів йшла мова у виступі професора І.Д. Олексюка, наукового співробітника В.П. Сачанюка (Волинський національний університет, Луцьк) „Тетрарні халькогеніди в системах  $A_2X—B^{III}_2X_3—C^{IV}X_2$ ”.

Деякі виступи були присвячені більш конкретним дослідженням: „Квантово-хімічне моделювання в електрохімічних дослідженнях” (професор В.Ф. Варгалюк, Дніпропетровський національний університет); „Метод Рітвельда у вивченні структури твердих розчинів” (професор Е.І. Гетьман, ДонНУ); „Поведінка нерівноважних фізико-хімічних систем” (професори Я.Ю. Тевтуль, В.В. Нечипорук, Чернівецький національний університет); „Рівноваги йонізації галогенводнів у спиртах” (В.І. Булавін, НТУ „ХПІ”). У повідомленні професора В.В. Соловйова і Є.Т. Бута (Полтавський національний технічний університет) мова йшла про перспективи використання сучасних теорій процесу переносу заряду при гетерогенних реакціях в йонних розплавах.

До програми сесії було включено два виступи за матеріалами майбутніх докторських дисертацій. У виступі І.А. Новосолової (ІЗНХ НАНУ) представлено результати по синтезу нанорозмірних вуглецевих матеріалів (графіту, трубок, волокон, аморфного вуглецю) новим, розробленим автором, електрохімічним методом, а також по вивченню електрохімічних властивостей електродів на основі компактів з порошків нанорозмірних алмазів.

Робота оцінена позитивно і визнана актуальною. Г.Г. Тульський (НТУ "ХПІ") розповів про композиційні електродні матеріали в електросинтезі неорганічних речовин (фрагмент докторської дисертації). По матеріалу, який доповідався, важко було оцінити всю роботу в цілому.

При обговоренні заслуханих виступів на круглих столах та в загальній дискусії було відзначено високий сучасний рівень всіх досліджень і отриманих важливих результатів, що представляють як науковий, так і практичний інтерес. Оцінено перспективність і актуальність напрямків подальшого розвитку фізико-неорганічної хімії, серед яких нанохімія, дослідження з хімії твердого тіла і координаційної хімії, сучасна електрохімія і технологія, хемосенсорика. Було рекомендовано науковим колективам продовжити дослідження пріоритетних напрямів, узагальнити теоретичні результати з метою вибору найбільш перспективних систем дослідження, цілеспрямованого синтезу нових сполук; підсилити вивчення саме хімічних і функціональних властивостей сполук, націлених на кінцевий практичний результат. Виступи оглядового характеру з розкриттям проблем та можливостей нових напрямів (наприклад таких, як зібраний колосальний за об'ємом ма-

теріал по сенсориці Є.П. Ковальчука, „Перспективи розвитку ВТНП” С.А. Неділька, чесний погляд на проблеми досліджень поліядерних комплексів В.В. Павліщука, доповіді І.О. Фрицького, Б.Д. Белан і багато інших) варто опублікувати в Українському хімічному журналі. Разом з тим учасники звернули увагу на те, що вони мало інформовані про комплексні програми та спільні проекти, які виконуються в НАН України, наших вузах та у наукових центрах інших країн, хотіли б не тільки почути, хто з ким працює, але й стати співучасниками таких програм. Знову йшла мова про труднощі з використанням нового обладнання для сучасних фізико-хімічних досліджень через недостатню його кількість в Україні. Як і раніше, наприклад, переважна більшість структурних досліджень (РСА) нашими науковцями виконується за кордоном. Вирішено розповсюдити загальну інформацію про центри колективного користування унікальними науковими приладами, які останнім часом з'явилися в наукових установах НАН України. Учасники сесії підтвердили ефективність спільних зустрічей, мета яких — налагодження нових контактів і співпраці, живе спілкування, обговорення нових ідей і важливих проблем, координація досліджень.

*Л.Б. Коваль, Т.С. Глуцук*