

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 72
май
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

КОРНИЛОВИЧ Б.Ю. Деякі аспекти розвитку прикладної радіохімії та радіоекології 3

Неорганічна та фізична хімія

СЛОБОДЯНИК М.С., НАГОРНИЙ П.Г., КОРНІЄНКО З.І., БОЙКО Р.С., ІВАНЕНКО О.П., ЗАТОВСЬКИЙ І.В.,
ОГОРОДНИК І.В. Кристалічна структура подвійного дифосфату натрію та індію і тверді розчини
на його основі 11

ПУКАС С.Я., КУПРИСЮК В.В., МЕЛЬНИК А.Л., СЕМУСЬО Н.З., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Сполуки
 $\text{RAI}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) із ромбічною структурою типу ZrSi_2 16

БІЛОУС А.Г., ТОВСТОЛИТКІН А.І., В'ЮНОВ О.І., СТУПІН Ю.Д., КОВАЛЕНКО Л.Л. Вплив методу
одержання на властивості плівок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ 21

ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.М., СТЕФАНЯК М.В., ВАСИЛЮК С.Л. Зарядселективні властивості не-
органічних композиційних мембран 26

СТАВИЦЬКА С.С., ГОБА В.О., ТОМАШЕВСЬКА А.М., КАРТЕЛЬ М.Т. Вуглецеві матеріали аеро-
гельного типу на основі тонкодисперсних саж різного походження 31

МАРЦІН І.І., КОСОРУКОВ П.О., НАДЄЛ Л.Г., СОЛОВЙОВА О.О., МИХАЙЛИК В.А., ПЛАСТИНІНА М.А.
Мінеральний склад і властивості бентоніта Варварівського родовища 36

Електрохімія

ЛАРІН В.І., ХОБОТОВА Е.Б., ДОБРІЯН М.А., ДАЦЕНКО В.В. Електрохімічне розчинення сплаву
МН19 у хлоридних розчинах 42

УМІНСЬКИЙ М.В., КОЛЕСНИКОВА І.П., КОЛЕСНИКОВ А.В. Вплив технологічних факторів на елек-
трохімічні властивості катодів з ацетиленової сажі, активованої NiCo_2O_4 47

Органічна хімія

БОРИСЕВИЧ А.М., БРИЦУН В.М., ПИРОЖЕНКО В.В., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Циклоконденсація N-
арил-3-оксо-3-R-пропантіоамідів із сполуками, що містять активований кратний зв'язок 50

ПОПОВ А.Ф., КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Вплив природи триалкіламонієвих
груп на швидкість реакцій несиметричного фрагментарного обміну в вінілліонієвих солях 54

ЗЯБРЄВ К.В., ІЛЬЧЕНКО А.Я., СЛОМІНСЬКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧОВ О.І. Поліметинові барвники на
основі 2,2-дифторо-1,3,2-діоксаборинового комплексу, отриманого з 2-ацетилдимедону 56

Содержание

Колонка редколлегии

КОРНИЛОВИЧ Б.Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии . . .	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

СЛОБОДЯНИК Н.С., НАГОРНЫЙ П.Г., КОРНИЕНКО З.И., БОЙКО Р.С., ИВАНЕНКО О.П., ЗАТОВСКИЙ И.В., ОГОРОДНИК И.В. Кристаллическая структура двойного дифосфата натрия и индия и твердые растворы на его основе	11
ПУКАС С.Я., КУПРИСЮК В.В., МЕЛЬНИК А.Л., СЕМУСЬО Н.З., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Соединения $RAI_{0.15}Ge_{1.85}$ ($R = Tb, Dy, Ho$) с ромбической структурой типа $ZrSi_2$	16
БЕЛОУС А.Г., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., ВЬЮНОВ О.И., СТУПИН Ю.Д., КОВАЛЕНКО Л.Л. Влияние метода получения на свойства пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$	21
ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.Н., СТЕФАНЯК Н.В., ВАСИЛЮК С.Л. Зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран	26
СТАВИЦКАЯ С.С., ГОБА В.Е., ТОМАШЕВСКАЯ А.Н., КАРТЕЛЬ Н.Т. Углеродные материалы аэрогельного типа на основе тонкодисперсных саж различного происхождения	31
МАРЦИН И.И., КОСОРУКОВ П.А., НАДЕЛ Л.Г., СОЛОВЬЕВА Е.А., МИХАЙЛИК В.А., ПЛАСТИНИНА М.А. Минеральный состав и свойства бентонита Варваровского месторождения	36

Электрохимия

ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., ДОБРИЯН М.А., ДАЦЕНКО В.В. Электрохимическое растворение сплава МН19 в хлоридных растворах	42
УМИНСКИЙ М.В., КОЛЕСНИКОВА И.П., КОЛЕСНИКОВ А.В. Влияние технологических факторов на электрохимические свойства катодов из ацетиленовой сажи, активированной $NiCo_2O_4$	47

Органическая химия

БОРИСЕВИЧ А.Н., БРИЦУН В.Н., ПИРОЖЕНКО В.В., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Циклоконденсация N-арил-3-оксо-3-R-пропантиоамидов из соединений, содержащих активированную кратную связь	50
ПОПОВ А.Ф., КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Влияние природы триалкиламмониевых групп на скорость реакций несимметричного фрагментарного обмена в виниловых солях	54
ЗЯБРОВ К.В., ИЛЬЧЕНКО А.Я., СЛОМИНСКИЙ Ю.Л., ТОЛМАЧЕВ А.И. Полиметиновые красители на основе 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинового комплекса, полученного из 2-ацетилдимедона	56

Contents № 5

Editorial board's column

- KORNILOVYCH B.Yu. Some aspects of the development of applied radiochemistry and radioecology 3

Inorganic and Physical Chemistry

- SLOBODYANIK N.S., NAGORNYI P.G., KORNIYENKO Z.I., BOIKO R.S., IVANENKO O.P., ZATOVSKII I.V., OGORODNIK I.V. Crystal structure of sodium and indium double diphosphate and solid solutions based on it 11
- PUKAS S.D., KUPRISYUK V.V., MELNIK A.L., SEMUSYO N.Z., GLADYSHEVSKII R.Ye. $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ compounds (R = Tb, Dy, Ho) with ZrSi_2 -type Rhombic structure 16
- BELOUS A.G., TOVSTOLYTKIN A.I., VYUNOV O.I., STUPIN Yu.D., KOVALENKO L.L. Effect of application method on the properties of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ films 21
- DZYAZKO Yu.S., BELYAKOV V.N., STEFANYAK N.V., VASILYUK S.L. Charge-selective properties of inorganic composite membranes 26
- STAVITSKAYA S.S., GOBA V.Ye., TOMASHEVSKAYA A.N., KARTEL N.T. Aerogel-type carbon-base materials based on fine carbon blacks of different origin 31
- MARTSIN I.I., KOSORUKOV P.A., NADEL L.G., SOLOVYOVA Ye.A., MIKHAILIK V.A., PLASTININA M.A. Mineral composition and properties of Varvarovka deposit bentonite 36

Electrochemistry

- LARIN V.I., KHOBOTOVA E.B., DOBRIYAN M.A., DATSENKO V.V. Electrochemical dissolution of MN19 alloy in chloride solutions 42
- UMINSKYI M.V., KOLESNIKOVA I.P., KOLESNIKOV A.V. Technological factors influence on electrochemical properties of cathodes from acetylene black activated NiCo_2O_4 47

Organic Chemistry

- BORISEVICH A.M., BRITSUN V.M., PIROZHENKO V.V., LOZINSKII M.O. Cyclocondensation of N-aryl-3-oxo-3-R-propane-thioamides with compounds containing an activated multiple bond 50
- POPOV A.F., KRAVCHENKO V.V., LUTSYUK A.F., KOTENKO A.A. Influence of trialkylammonium groups nature on rate of asymmetrical fragmentary exchange reactions in vinylonium salts 54
- ZYABREV K.V., ILCHENKO A.Ya., SLOMINSKII Yu.L., TOLMACHEV A.I. Polymethine dyes, based on 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine complex, formed from 2-acetyldimedone 56

Редколлегия журнала продолжает публикацию серии статей ведущих ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития того или иного раздела современной химии. Хотя история радиохимии насчитывает более 100 лет, приходится, к сожалению, констатировать еще недостаточное участие украинских ученых химиков-профессионалов в решении радиохимических проблем, особенно остро обозначившихся после Чернобыльской трагедии. В публикуемом обзоре члена-корреспондента НАН Украины Б.Ю. Корниловича сделана попытка привлечь внимание читателей хотя бы к одному из четырех разделов современной радиохимии (фундаментальной, прикладной, химии радиоактивных элементов, химии ядерных превращений) — прикладной радиохимии и радиоэкологии. Рассмотрены вопросы радиохимического анализа природных образцов, физико-химические особенности переноса радионуклидов в окружающей среде, разделения радионуклидсодержащих систем.

УДК 544.58

Б.Ю. Корнилович**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОХИМИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ**

Рассмотрены некоторые аспекты развития общей и прикладной радиохимии, а также наиболее важные проблемы в радиоэкологии и химической технологии дезактивации радиоактивно загрязненных вод, шламов и грунтов.

Несмотря на то что возникновение и становление радиохимии как науки относится к началу прошлого столетия, бурное развитие эта отрасль химических знаний получила лишь в 40—50-е годы XX века в связи с необходимостью быстрого решения ряда оборонных задач. В этот период проводились исследования по всем четырем основным разделам радиохимии — по общей и прикладной радиохимии, по химии ядерных превращений и химии радиоактивных элементов [1, 2]. Для их обеспечения были усилены уже существующие на тот момент научные организации соответствующего профиля, а также созданы новые подразделения, расположенные преимущественно в Российской Федерации. В дальнейшем атомная отрасль развивалась в большей мере в направлении мирного использования ядерной энергии и поэтому в круг первоочередных проблем общей и прикладной радиохимии вошли вопросы радиоэкологии, а также дезактивации радиоактивно загрязненных сред и безопасного обращения с радиоактивными отходами [3, 4].

После аварии на Чернобыльской АЭС развитие атомной энергетики было поставлено в прямую зависимость от разработки новых технологий по созданию безопасных реакторов и конструктивных решений проблем охраны окружаю-

щей среды. Особую актуальность эта проблематика приобрела для Украины, в которой около половины производства всей электроэнергии обеспечивается за счет атомных станций [5].

Начало исследований в области радиохимии изотопов в Украине было положено членом-корреспондентом Е.С. Бурксером и позднее — академиком АН УССР А.И. Бродским, который впервые в СССР получил методом электролиза образцы тяжелой воды; под его же руководством были развернуты работы по применению радиоактивных индикаторов для изучения механизма и кинетики химических реакций, явлений адсорбции и катализа и т.п. [6—8]. Однако после Чернобыльской аварии основные усилия химиков были сконцентрированы на разработке всего комплекса проблем, связанного с радиоактивным загрязнением окружающей среды. Важнейшими направлениями решения этих задач являются: разработка новых и усовершенствование существующих методов анализа; изучение химических аспектов миграции радионуклидов в почвах и водах; усовершенствование технологий ядерного топливного цикла с целью снижения их негативного воздействия на окружающую среду; создание эффективных методов очистки радиоактивно загрязненных сред, а также усовершенствование спосо-

© Б.Ю. Корнилович, 2006

бов иммобилизации радиоактивных отходов.

Радиохимический анализ природных образцов. Основными источниками радиоактивного загрязнения в Украине, помимо аварии на ЧАЭС, являются предприятия начальной стадии ядерного топливного цикла, выбросы и отходы атомных электростанций, а также пункты захоронения радиоактивных отходов [9, 10]. Поэтому для Украины характерно наличие в окружающей среде как искусственных, так и природных радионуклидов. Определение радионуклидного состава загрязненных образцов вод и почв представляет, однако, в ряде случаев значительные трудности и требует применения весьма трудоемких методов радиохимического анализа [11]. Для надежной идентификации радионуклидов необходимы по возможности простые и эффективные способы их выделения в радиохимически чистом состоянии (с помощью экстракционных, электрохимических и других методов). В связи с этим остается актуальной задача усовершенствования методик первичной подготовки проб к анализу, концентрирования и разделения радионуклидов, их выделения в виде образцов, пригодных для радиометрического определения на низкофоновых установках [12, 13]. Так, например, при определении ^{90}Sr обычно применяют длительные процедуры экстракционного концентрирования с использованием хлороформного раствора дициклогексил-18-краун-6. Последующее определение проводят по суммарной активности ^{90}Sr и его дочернего радионуклида ^{90}Y после двухнедельного накопления. В последнее время разрабатываются более экспрессные методы, основанные на использовании явления специфической сорбции радионуклидов на краунсодержащих сорбентах [14] или же на специально приготовленных оксидах, например, на оксиде сурьмы (V), в случае определения стронция [15].

Еще сложнее задача определения долгоживущих трансурановых элементов, что связано как с их низкими концентрациями в изучаемых образцах, так и с близостью их химических свойств [13—15]. Например, для надежного спектрометрического определения основных трансурановых элементов (ТУЭ) — плутония и америция — их также надо разделять, так как линии ^{238}Pu и ^{241}Am совпадают. Разделение основано на переводе плутония в четырехвалентное состояние, в то время как для америция сохраняется более характерная степень окисления, равная трем. Плутоний затем отделяют экстракцией или же ионообменным методом с использованием органических

смол или неорганических ионообменников. Последние также широко применяются при определении урана, причем перспективным является использование для этих целей интенсивно разрабатываемых в последнее время титаносиликатных сорбентов [16]. Наряду с традиционными — радиометрическими и спектроскопическими — методами анализа урана, тория, ТУЭ проводятся интенсивные исследования по использованию для определения этих радионуклидов таких современных высокочувствительных и точных аналитических методов, как люминесценция, кулонометрия, сенсорные анализаторы [12].

Физико-химические особенности переноса радионуклидов в окружающей среде. Миграция радионуклидов в поверхностных и подземных водах и почвах определяется комплексом факторов, включающих химические свойства соответствующих элементов, а также характеристики самой природной среды. Однако несмотря на важность этой проблематики, в связи с большими экспериментальными трудностями, широкомасштабное изучение ее физико-химических аспектов было начато только в последние годы.

Достаточно подробно изучены механизм формирования и строение комплексов на поверхности, которые образуются при сорбции радионуклидов основными минеральными компонентами донных отложений и почв [17—21]. Вместе с тем для природных вод и почвенных растворов характерно наличие в значительных концентрациях как неорганических, так и органических веществ, которые существенно влияют на характер протекания процессов миграции радионуклидов в окружающей среде [4, 10, 22]. Влияние растворенных органических веществ на процессы переноса проявляется даже для ^{137}Cs , одного из наиболее опасных радионуклидов на территориях, загрязненных после аварии на ЧАЭС [10, 23]. Поведение этого радионуклида в окружающей среде в основном определяется взаимодействием с такими компонентами почв, как глинистые минералы, адсорбция на которых является высокоспецифической за счет Si—OH, Al—OH активных центров на боковых гранях частиц слоистых силикатов (рис. 1) [17, 18]. Взаимодействие же ионов цезия с органическими компонентами почв — гуминовыми веществами, полисахаридами и протеинами — обычно рассматривается как неспецифическое. В то же время установлено, что биологическая доступность ^{137}Cs существенно зависит от содержания органического вещества в почвах, даже несмотря на наличие в последних глинист-

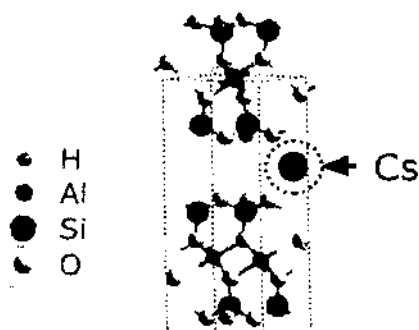


Рис. 1. Сорбция ионов цезия на боковых гранях слоистых силикатов.

тых минералов в количествах, значительно превышающих необходимые для полного связывания всего радиоцезия [24—26]. Органические макромолекулы в почвах, следовательно, могут в определенной степени влиять на процессы адсорбции ^{137}Cs на минеральных компонентах почв, однако до сих пор полностью не определен механизм этого влияния. Исследования свидетельствуют о возможности блокирования ними наиболее селективных по отношению к ионам цезия активных центров на боковых гранях минеральных частиц и снижении, таким образом, сорбционных характеристик слоистых силикатов [26—28].

Благодаря высоким комплексообразующим свойствам актиноидов влияние растворенных органических веществ на характер протекания процессов сорбции этих радионуклидов минеральными частицами должно проявляться в значительно большей степени, чем для радионуклидов щелочных и щелочно-земельных элементов. В то же время до сих пор многие аспекты взаимодействия актиноидов с компонентами почв остаются невыясненными.

Атомная отрасль Украины может базироваться на мощнейших месторождениях урановых руд, по суммарным запасам которых страна входит в десятку крупнейших производителей в мире [9]. Негативное воздействие работающих предприятий первых стадий ядерного топливного цикла связано прежде всего с газообразными выделениями ^{222}Rn из руд и продуктов переработки, а также с жидкими отходами (технологические растворы гидрометаллургических заводов после извлечения урана, шахтные воды и т.д.) [4, 29]. Интересно отметить, что если до последнего десятилетия XX столетия большее внимание в мировых научно-технических программах, связанных с оздоровлением ситуации в регионах добычи и переработки урановых руд, уделялось минимизации

отрицательного влияния радона, то в настоящее время основные усилия ученых сконцентрированы на изучении миграции непосредственно урана в окружающей среде [30].

При работе предприятий ядерного топливного цикла в окружающую среду поступают радиоизотопы трех радиоактивных семейств ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th , однако определяющее значение имеет только семейство ^{238}U [4, 29]. В поверхностных водоемах и верхних слоях почвы, в окислительных условиях, для растворенного урана наиболее характерно шестивалентное состояние, в то время как в подземных водах, в восстановительных условиях, обычной является степень окисления IV [4]. Химическое поведение урана в окружающей среде осложнено возможностью одновременного протекания процессов гидролиза, полимеризации и комплексообразования и наличием, таким образом, соединений урана различного состава или даже ультрадисперсных урансодержащих коллоидных частиц [31, 32].

Сорбционные характеристики почвенных силикатов по отношению к урану определяются наличием на их поверхности нескольких типов активных центров. Важные сведения о механизме сорбции уранил-ионов на поверхности слоистых силикатов получены в последнее время благодаря использованию современных спектральных методов, в том числе рентгеноспектрального метода изучения тонкой структуры (EXAFS) [19—21, 33, 34]. В случае урана последний метод обладает повышенной чувствительностью в связи с большой атомной массой этого элемента. Уже первые попытки применения метода EXAFS для характеристики состояния уранил-ионов на поверхности типичного глинистого минерала — монтмориллонита — показали близость спектров образцов, полученных при сорбции из достаточно концентрированных растворов, и спектров свободных растворов солей урана [19]. Это указывает на сохранение строения ближней координационной сферы ионов уранила в процессе сорбции и согласуется с представлениями о сорбции основных количеств урана по чисто ионообменному механизму с образованием внешнесферных комплексов на базальных гранях минерала [35].

Последующие исследования, проведенные с использованием методов электронно-эмиссионной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, позволили идентифицировать четыре типа уранил-сорбционных комплексов, образующихся на поверхности глинистых минералов [20]. При низких степенях заполнения по-

верхности было зафиксировано формирование нескольких типов комплексов, которые были отнесены к центрам боковых граней пластинчатых частиц слоистых силикатов. В то же время при повышении степени заполнения, когда количество сорбированного урана значительно превышает количество активных центров на боковых гранях, полученные спектры отвечают ионам уранила, связанным преимущественно с ионообменными центрами на базальных гранях [20]. Структура образующихся поверхностных комплексов была уточнена дальнейшими спектроскопическими исследованиями [21, 33, 34].

Значительно более сложным является характер процессов, происходящих при взаимодействии редкоземельных или трансурановых элементов с минеральными компонентами осадков и почв в присутствии природных органических веществ [36, 37]. При анализе этих процессов необходимо учитывать все комплексообразующие

формы, находящиеся в растворе. Так, для урана практически единственной комплексообразующей формой в кислых растворах является уранил-ион UO_2^{2+} , в то время как при повышении pH в растворе образуются формы с меньшим положительным зарядом, нейтральные или даже отрицательно заряженные продукты гидролиза: UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, UO_2CO_3 , $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ и др. [4]. Распределение форм урана в присутствии различных комплексообразователей природного и техногенного происхождения в зависимости от pH среды, рассчитанное на основе имеющихся литературных данных, представлено на рис. 2 [38, 39].

Наибольший интерес представляет сравнение результатов, полученных в широком диапазоне — от следовых радиоконцентраций до аналитических количеств. Так, для ^{152}Eu , который является удобным объектом для моделирования процессов сорбции радионуклидов лантаноидного и

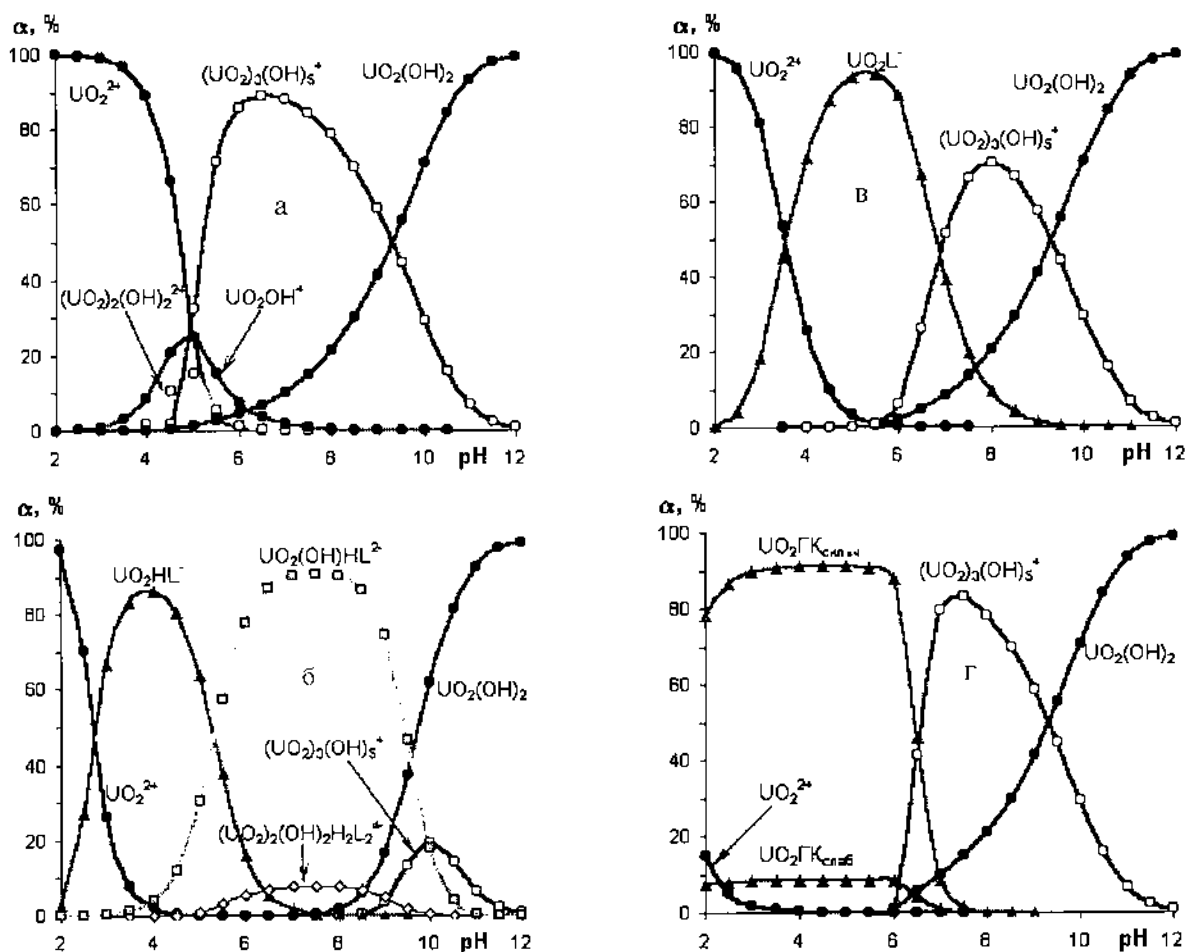


Рис. 2. Распределение форм урана (VI) в чистых водных растворах (а) и в присутствии разных комплексообразователей: $5 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА (б); $5 \cdot 10^{-4}$ М НТА (в); 100 мг/дм³ ГК (г).

актиноидного рядов (β -излучатель), отличительной чертой полученных результатов является меньшая, сравнительно с ^{137}Cs , зависимость коэффициента распределения от степени заполнения поверхности [40, 41].

Близость значений коэффициента распределения в данном случае в большом интервале концентраций, вероятно, обусловлена проявлением комплексообразующих свойств этого элемента и возможностью формирования прочных внутрисферных комплексов не только на боковых гранях минеральных частиц с участием Si(Al)-OH групп, но и на их базальных поверхностях. Аналогичные результаты были получены и для урансодержащих силикатных систем [40, 41].

Интересной особенностью процессов сорбции в этих системах является также возможность образования на поверхности тройных комплексов с участием природных органических веществ (ПОВ) типа Si(Al)-M-ПОВ-M , в которых одна из свободных функциональных групп молекул ПОВ образует координационную связь с адсорбированным ионом M [42, 43]. Схематически вероятное строение таких комплексов с участием фульвиновых кислот представлено на рис. 3.

Разделение радионуклидсодержащих жидких сред. Целенаправленный выбор наиболее эффективных методов разделения жидких сред определяется, в первую очередь, их радионуклидным составом, а также наличием и концентрацией растворенных неорганических и органических веществ. Для выделения радионуклидов из растворов наиболее широко применяются осадительный,

сорбционный и термический методы [44—47].

Одно из традиционных и важнейших направлений в разделении радионуклидсодержащих сред — получение новых органических и неорганических сорбентов с повышенными, а зачастую уникальными по отношению к различным группам радионуклидов, характеристиками. Особенно перспективными в этом отношении представляются сорбенты на основе ферроцианидов [48], хитозана [49], различных фосфатов и гидрофосфатов [50, 51], термоксида и др. [52].

В последнее время на разработку технологий очистки радиоактивно загрязненных вод, особенно больших объемов, существенное влияние оказывают энергетический и экономический факторы. Вследствие этого преобладают технологии водоочистки с использованием сорбентов на основе дешевого минерального сырья. Эффективным способом очистки радиоактивно загрязненных вод является применение осадительно-сорбционного метода, когда в разделяемую среду последовательно или параллельно вводятся осадитель-коагулянт и порошкообразный сорбент на основе различных глинистых минералов, цеолитов и др. [47, 53]. Для улучшения сорбционных характеристик минералов целесообразно применение различных видов активации — кислотной, щелочной, гидротермальной и др. Значительные преимущества имеет механохимическая активация, которая позволяет сочетать стадию приготовления порошкообразных сорбентов с активацией минералов и регулировать физико-химические свойства их поверхности в достаточно широких пределах [53].

Существенную экологическую опасность в Украине представляют низкоактивные жидкие отходы при добыче и переработке радиоактивных руд. Шахтные воды урановых рудников содержат до 10.0 мг/л естественного урана, а их количество на одном руднике может составлять тысячи кубических метров в сутки [54]. При последующей переработке урановых руд на гидрометаллургических заводах в водах образуется более 4 т жидких отходов на одну тонну руды. В то же время имеющиеся хвостохранилища не обеспечивают полной изоляции токсичных компонентов урансодержащих отходов.

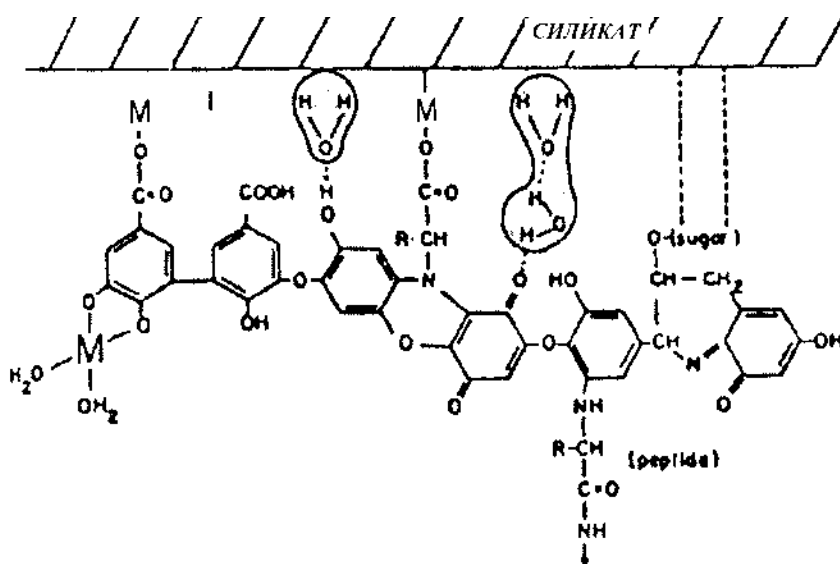


Рис. 3. Строение фульватных комплексов.

В 80-е годы XX столетия под руководством академика НАН Украины А.Т.Пилипенко была разработана технология комплексной переработки шахтных вод, позволяющая доводить до требуемых кондиций минерализованные воды различных классов [55]. Однако требование глубокого извлечения радионуклидов применительно к шахтным водам урановых рудников перед их сбросом в природную гидрографическую сеть делает необходимым доработку предложенной технологической схемы с внесением дополнительных стадий, базирующихся на применении осадительного или осадительно-сорбционного метода [9, 56].

Новым и весьма перспективным направлением в разделении жидких смесей, в том числе и содержащих радионуклиды, является применение мембранных методов, основанных на ситовом эффекте и сочетающих высокую эффективность с малой энергоемкостью [46, 57—59]. В то же время для радионуклидов в большинстве случаев основное предъявляемое требование состоит в удалении только радиоактивных компонентов с сохранением остальных присутствующих в растворе катионов и анионов. В случае обладающих хорошими комплексообразующими свойствами актиноидов указанную задачу можно решить, применяя специально вводимые в разделяемые растворы реагенты-комплексообразователи. Возникновение достаточно больших по размеру комплексов с удаляемыми радионуклидами позволяет использовать более крупнопористые мембраны и, таким образом, снизить давление в баромембранных процессах.

Развиваемые на границе двух наук — химии и биологии — микробиологические методы разделения радионуклидсодержащих смесей также представляют интерес вследствие дешевизны основанных на них технологических процессов. В первую очередь перспективными являются биосорбционные процессы, в которых в качестве сорбентов применяются различные биологические объекты [60, 61], в том числе и обладающие уникальными свойствами, например, бактерии с магнитным дипольным моментом [62]. Последнее позволяет использовать для их сбора после сорбции радионуклидов магнитную сепарацию. Для повышения эффективности процесса в ряде случаев целесообразно использовать иммобилизованные на носителях различные типы микроорганизмов, что существенно упрощает аппаратное оформление [63, 64]. С другой стороны, в случае урана (VI) для проведения процесса разделения можно ис-

пользовать сульфат-редуцирующие бактерии, обуславливающие восстановление до U (IV) [65].

Разделение радионуклидсодержащих дисперсных систем. В настоящее время одна из наиболее актуальных проблем этого научного направления состоит в разработке эффективных методов выделения радионуклидов различной химической природы из сложных по своему химическому и минералогическому составу природных дисперсных систем. Авария на Чернобыльской АЭС, а также производственная деятельность предприятий ядерного топливного цикла привели к радиоактивному загрязнению в Украине значительных территорий, последующая ремедиация которых требует вложения значительных средств [9, 10, 23].

Фундаментальные представления коллоидно-химической науки лежат в основе новых методов разделения радионуклидсодержащих дисперсных систем. Различная химическая природа радиоактивного загрязнения требует дифференцированного подхода к подбору наиболее эффективных методов разделения [10, 66, 67]. Так, для грунтов, загрязненных вследствие деятельности ураноперерабатывающих предприятий, определяющим является вопрос о формах связи урана в природных дисперсных системах [4, 10, 68]. Для очистки такого типа грунтов возможно использование приемов, основанных на применении различных типов реагентов и сорбционных материалов [69, 70].

Одним из наиболее перспективных методов, базирующихся на достижениях отечественной школы коллоидной химии академика АН УССР А.В.Думанского, является так называемый электрокинетический метод очистки дисперсных систем, который позволяет обеспечить выделение радионуклидного компонента из сложных по составу шламов и почв при наложении оптимального по параметрам электрического поля [70—72]. Вследствие микро- и макронеоднородности структуры этих систем и наличия в них не только воды, но и воздуха поляризационные процессы и электроосмотические потоки характеризуются значительной неоднородностью и изменяются во времени. Как известно, для процессов электроосмотического переноса, сравнительно с фильтрацией, характерно возникновение значительных градиентов скорости в непосредственной близости от поверхности — в области двойного электрического слоя [73]. При этом скорость потока возрастает от нуля на поверхности до максимальных значений на границе диффузного слоя. Для фильтрации эпюра скоростей потока жидкости в порах имеет совершенно иной, параболичес-

кий вид с максимальными значениями скоростей по центру пор. Такой характер электроосмотического потока с градиентами скорости у поверхности порядка $100\text{--}1000\text{ с}^{-1}$ обуславливает интенсивное перемешивание в приповерхностном слое, способствуя значительному ускорению различных поверхностных реакций, в том числе адсорбционно-десорбционных процессов. В качестве реагентов-интенсификаторов целесообразно применение наиболее безопасной с экологической точки зрения уксусной кислоты, а также комплексообразователей ЭДТА, НТА или ЭДА [70, 72]. Еще одним преимуществом данного метода является возможность проведения разделения посредством размещения электродных камер непосредственно в очищаемом грунте без его выемки (in situ), что позволяет значительно сократить затраты труда и энергии.

Разработка эффективных технологий очистки радиоактивно загрязненных дисперсных систем невозможна без рассмотрения вопроса о переработке образующихся при этом высокотоксичных отходов [3, 46]. Утилизация радиоактивных отходов — одно из наиболее "узких" мест ядерной энергетики. Соответствующие технологии предполагают иммобилизацию радиоактивных отходов в преимущественно неорганических матрицах различной природы, определяемой типом дезактивируемого радионуклида, формирование которых требует применения специальных дорогостоящих методов [3, 46, 74]. Однако принятие решения об их использовании требует дифференцированного подхода, поскольку при обезвреживании отходов невысокой активности зачастую достаточным является использование керамических материалов на основе сравнительно дешевого природного минерального сырья. Как было показано в ряде исследований [75—78], на его основе уже при сравнительно невысоких температурах могут формироваться достаточно прочные кристаллизационные структуры, обладающие высокими прочностью и стабильностью по отношению к различным агрессивным средам.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто деякі аспекти розвитку загальної та прикладної радіохімії, а також найбільш важливі проблеми радіоекології та хімічної технології дезактивації радіоактивно забруднених вод, шламів і ґрунтів.

SUMMARY. The paper considers some aspects of the development of general and applied radiochemistry and the most important problems in radioecology and chemical technology of radioactively contaminated waters, wastes and soils deactivation.

1. *Радиохимия и химия ядерных процессов* / Под ред. А.Н. Мурина, В.Д. Нефедова, В.П. Шведова. -Л.: Госхимиздат, 1960.
2. *Несмеянов А.Н.* Радиохимия. -М.: Высш. шк., 1978.
3. *Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др.* Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. -М.: Энергоатомиздат, 1989.
4. *Тутаева Н.А.* Ядерная геохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2000.
5. *Степанов А.В., Кухарь В.П.* Достижения энергетики и защита окружающей среды. -Киев: Наук. думка, 2004.
6. *Развитие физической химии на Украине* / Под ред. В.Д. Походенко. -Киев: Наук. думка, 1989.
7. *Бродский А.И.* Химия изотопов. -М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. *Фиалков Ю.Я.* Применение изотопов в химии и химической промышленности. -Киев: Техніка, 1975.
9. *Добыча и переработка урановых руд в Украине* / Под ред. А.П. Чернова. -Киев: АДЕФ-Украина, 2001.
10. *Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. и др.* Геохимия техногенных радионуклидов. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. *Лаврухина А.К., Мальшиева Т.В., Павлоцкая Ф.И.* Радиохимический анализ. -М.: Изд-во АН СССР, 1963.
12. *Мясоедов Б.Ф.* // Журн. Российского хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1993. -37, № 4. -С. 28—33.
13. *Павлоцкая Ф.И., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. -1996. -38, № 3. -С. 193—209.
14. *Нестеров С.В.* // Успехи химии. -2000. -69, № 9. -С. 840—855.
15. *Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю., Лукачина В.В.* // Химия и технол. воды. -1996. -18, № 2. -С. 131—139.
16. *Стрелко В.В., Псарева Т.С., Закутевский О.И. и др.* // Доп. НАН України. -2005. -№ 7. -С. 142—147.
17. *Young D.A., Smith D.E.* // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 9163—9170.
18. *Bradbury M.H., Baeyens B.* // J. Contaminant Hydrology. -2000. -42. -P. 141—163.
19. *Dent A.J., Ramsay J.D.F., Swanton S.W.* // J. Colloid and Interface Science. -1992. -150, № 1. -P. 45—60.
20. *Morris D.E., Chisholm-Brause C.J., Barr M.E. et al.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. -1994. -58, № 17. -P. 3613—3623.
21. *Froideval A., Del Nero M., Barillon R. et al.* // J. Colloid and Interface Science. -2003. -266. -P. 221—235.
22. *Mc Carthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L.* // Environmental Science and Technology. -1998. -32, № 24. -P. 3901—3906.
23. *Чернобыльская катастрофа* / Под ред. В.Г. Барьяхтара. -Киев: Наук. думка, 1995.
24. *Staunton S., Roubaud M.* // Clays and Clay Minerals. -1997. -45, № 2. -P. 251—260.
25. *Dumat C., Quiquampoix H., Staunton S.* // Environmental Science and Technology. -2000. -34, № 14. -P. 2985—2989.
26. *Rigol A., Vidal M., Rauret G.* // J. Environmental Radioactivity. -2002. -58, № 2—3. -P. 191—216.
27. *Dumat C., Staunton S.* // Ibid. -1999. -46. -P. 187—200.
28. *Корнилович Б.Ю., Пишико Г.Н., Спасенова Л.Н.* //

- Радиохимия. -2000. -**42**, № 1. -С. 92—96.
29. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. -М.: Атомиздат, 1978.
 30. Landa E.R. // J. Environmental Radioactivity. -2004. -**77**. -Р. 1—27.
 31. Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса: в 3-х т. -М.: Мир, 1991. -Т. 1.
 32. Kimm J.I. // Radiochim. Acta. -1991. -**52/53**. -Р. 71—81.
 33. Hudson E.A., Terminello L.J., Viani B.E. et al. // Clays and Clay Minerals -1999. -**47**, № 4. -Р. 439—457.
 34. Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Little K.M. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2004. -**277**. -Р. 366—382.
 35. Sposito G. The Surface Chemistry of Soils. -New York: Oxford University Press, 1984.
 36. Ho C.H., Miller N.H. // J. Colloid and Interface Science. -1985. -**106**, № 2. -Р. 281—288.
 37. Righetto L., Bidoglio G., Azimonti G., Bellobono I.R. // Environmental Science and Technology. -1991. -**25**, № 11. -Р. 1913—1919.
 38. Боголепов А.А., Пишинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. // Химия и технол. воды. -2005. -**27**, № 4. -С. 343—356.
 39. Боголепов А.А., Пишинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. // Там же. -2006. -**28**, № 4. -С. 350—362.
 40. Корнилович Б.Ю., Масько А.Н., Пишинко Г.Н., Спасенова Л.Н. // Радиохимия. -1997. -**39**, № 4. -С. 370—374.
 41. Pshinko G., Spasenova L., Kornilovich B. // Adsorption Science & Technology. -2004. -**22**, № 8. -Р. 669—678.
 42. Kornilovich B., Pshinko G., Spasenova L., Kovalchuk I. // Adsorption, Science & Technology. -2000. -**18**, № 10. -Р. 873—880.
 43. Корнилович Б.Ю., Пишинко Г.Н., Ковальчук И.А. // Радиохимия. -2001. -**43**, № 5. -С. 464—467.
 44. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. -М.: Атомиздат, 1974.
 45. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. -М.: Атомиздат, 1977.
 46. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. -М.: Энергоатомиздат, 1985.
 47. Корнилович Б.Ю. // Химия и технол. воды. -1998. -**20**, № 1. -С. 70—75.
 48. Бардов А.И., Ворошилов Ю.А., Землина Н.П. и др. // Радиохимия. -1999. -**41**, № 5. -С. 451—455.
 49. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г. и др. // Там же. -2003. -**45**, № 4. -С. 366—369.
 50. Боровинский В.А., Лызлова Е.В., Рамазанов Л.М. // Там же. -2001. -**43**, № 1. -С. 77—79.
 51. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. и др. // Там же. -2005. -**47**, № 1. -С. 80—84.
 52. Комаревский В.М., Степанец О.В., Шарыгин Л.М. // Там же. -2000. -**42**, № 3. -С. 256—259.
 53. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. -Киев: Наук. думка, 1994.
 54. Мосинец В.Н., Авдеев О.К., Мельниченко В.М. Безотходная технология добычи радиоактивных руд. -М.: Энергоатомиздат, 1987.
 55. Комплексная переработка шахтных вод / Под ред. А.Т. Пилипенко. -Киев: Техніка, 1985.
 56. Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю., Павленко В.М. и др. // Химия и технол. воды. -2001. -**23**, № 2. -С. 410—418.
 57. Корнилович Б.Ю., Ковальчук И.А., Пишинко Г.Н. и др. // Там же. -2000. -**22**, № 1. -С. 66—73.
 58. Kryvoruchko A.P., Kornilovich B.Yu. // Desalination. -2003. -**157**. -Р. 403—407.
 59. Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Yu. // Ibid. -2004. -**162**. -Р. 229—236.
 60. Roig M.G., Manzano T., Diaz M. // Water Research. -1997. -**31**, № 8. -Р. 2073—2083.
 61. Kalin M., Wheeler W. N., Meinrath G. // J. Environmental Radioactivity. -2005. -**78**. -Р. 151—177.
 62. Bahaj A.S., Croudace I.W., James P.A.B. et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. -1998. -**184**. -Р. 241—244.
 63. Корнилович Б.Ю., Гвоздяк П.И., Пишинко Г.Н., Спасенова Л. Н. и др. // Химия и технол. воды. -2001. -**23**, № 5. -С. 545—551.
 64. Bender J., Phillips P. // Bioresource Technology. -2004. -**94**. -Р. 229—238.
 65. Panak P., Hard B.C., Pietzsch K. et al. // J. Alloys and Compounds. -1998. -**271—273**. -Р. 262—266.
 66. Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Черемисина О.В. и др. // Радиохимия. -2002. -**44**, № 4. -С. 378—381.
 67. Прозоров Л.Б., Комарова Н.И., Молчанова Т.В. // Там же. -2002. -**44**, № 5. -С. 470—474.
 68. Morris D.E., Allen P.G., Berg J.M. et al. // Environmental Science and Technology. -1996. -**30**, № 7. -Р. 2322—2331.
 69. Francis A.J., Dodge C.J. // Ibid. -1998. -**32**, № 24. -Р. 3993—3998.
 70. Environmental Restoration of Metals Contaminated Soils / Ed. I.K. Iskandar. -Boca Raton, Lewis Publ., 2001.
 71. Kornilovich B., Mishchuk N., Klischenko R. et al. // The Third Int. Conf. "Interfaces Against Pollution". -Julich, Germany, 2004. -Р. A19.
 72. Kornilovich B., Mishchuk N., Abbruzzese K. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects. -2005. -**265**, № 1—3. -Р. 114—123.
 73. Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis. Surfactant Science Ser. -Vol. 106. -New York: Mark Decker Inc., 2002.
 74. Балувев А.В., Галкин Б.Я., Митяхина В.С., Исупов В.К. // Радиохимия. -2000. -**42**, № 4. -С. 295—307.
 75. Вишневский А.С., Данилов А.А., Кожемяко Л.Н. и др. // Там же. -1988. -**30**, № 6. -С. 811—816.
 76. Стефановский С.В., Иванов И.А., Гулин А.Н., Лифанов Ф.А. // Там же. -1993. -**35**, № 3. -С. 106—113.
 77. Богданов Р.В., Кузнецова Р.А., Сергеев А.С. и др. // Там же. -1994. -**36**, № 5. -С. 470—479.
 78. Спасенова Л. Н., Корнилович Б.Ю., Крупа В.А. и др. // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 6. -С. 610—617.

УДК 546.185

М.С. Слободяник, П.Г. Нагорний, З.І. Корнієнко, Р.С. Бойко, О.П. Іваненко,
І.В. Затовський, І.В. Огородник

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПОДВІЙНОГО ДИФОСФАТУ НАТРІЮ ТА ІНДІЮ І ТВЕРДІ РОЗЧИННИ НА ЙОГО ОСНОВІ

Методом спонтанної кристалізації з розчинів–розплавів $\text{Na}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{In}_2\text{O}_3$ синтезовано сполуку NaInP_2O_7 і вивчено її кристалічну структуру. Одержано ряд твердих розчинів на основі $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}}—\text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{III}}—\text{Fe, Cr, Mn}$), встановлено їх склад та межі гомогенності. Досліджено йонну провідність твердих розчинів $\text{Na}^{\text{I}}\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.

Останнім часом синтезована значна кількість складних фосфатів, серед яких подвійні дифосфати лужних та тривалентних металів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$, де $\text{M}^{\text{I}}—\text{Li, Na, K}$, а $\text{M}^{\text{III}}—\text{Fe, Cr, Al, Ga, In}$, що є перспективними неорганічними матеріалами з цінними електрофізичними та оптичними властивостями. Як частково встановлено в 80—90 роках [1, 2], вони кристалізуються в декількох структурних типах. Але детально структури більшості з них не вивчалися. Особливо це відноситься до подвійних дифосфатів лужних металів та індію. Крім того, тверді розчини на основі кристалічної матриці $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$, де $\text{M}^{\text{I}}—\text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{III}}—\text{Fe, Cr, Al, Ga, In}$, практично не досліджені.

У зв'язку з цим метою нашої роботи було

дослідити кристалічну будову подвійного дифосфату натрію та індію і утворення твердих розчинів на його основі.

Попередні дослідження взаємодії оксиду індію (III) з розчинами–розплавами фосфатних систем $\text{M}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}—\text{Li, Na, K}$) вказують на утворення в них сполук із загальною формулою MInP_2O_7 [3, 4]. Дані сполуки утворюються в широкому інтервалі мольних співвідношень $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ від 0.70 до 1.40, зокрема, подвійні дифосфати індію можна отримати при взаємодії метафосфатів лужних металів з оксидом індію (III).

Монокристалічні зразки сполуки NaInP_2O_7 отримували методом спонтанної кристалізації із

Т а б л и ц я 1

Координати та теплові параметри атомів у структурі NaInP_2O_7

Атом	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In (1)	1.25610	−0.00482	0.25005	0.00979	0.00582	0.00929	0.00027	0.00522	0.00058
Na (1)	0.71640	0.01939	0.21140	0.02455	0.02848	0.03676	0.00336	0.02019	0.01246
O (1)	0.82444	0.36953	0.09858	0.02560	0.01518	0.01778	0.00616	0.01542	0.00032
O (2)	0.81867	0.22168	−0.12243	0.02002	0.00877	0.01050	0.00040	0.00318	−0.00097
O (3)	1.30367	0.20964	0.38737	0.02335	0.00866	0.01023	−0.00091	0.00844	−0.00168
O (4)	1.37413	0.10994	0.10418	0.01709	0.00942	0.01420	0.00147	0.01047	0.00400
O (5)	1.54110	−0.08958	0.35541	0.01100	0.01415	0.01633	0.00311	0.00620	0.00314
O (6)	1.12740	0.33505	0.06176	0.01065	0.00873	0.02117	−0.00092	0.00800	0.00046
O (7)	0.97299	0.08922	0.12858	0.01291	0.00753	0.01483	0.00020	0.00658	0.00336
P (1)	0.67301	−0.21592	0.45345	0.00935	0.00639	0.00974	0.00081	0.00497	−0.00081
P (2)	0.92596	0.24736	0.04024	0.00872	0.00605	0.00809	0.00050	0.00451	−0.00048

© М.С. Слободяник, П.Г. Нагорний, З.І. Корнієнко, Р.С. Бойко, О.П. Іваненко,
І.В. Затовський, І.В. Огородник, 2006

розчину–розплаву системи $\text{Na}_2\text{O}–\text{P}_2\text{O}_5–\text{In}_2\text{O}_3$ при повільному охолодженні. Шихту з співвідношенням $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.00$, що містила 7.00 % мас. оксиду індію (III), перетирали в агатовій ступці, поміщали у платиновий тигель, плавили при 1100°C та витримували при цій температурі протягом кількох годин до повної гомогенізації розчину–розплаву. Після цього розплав охолоджували до 850°C із швидкістю 2 град/год та відмивали кристалічну фазу, що утворилась, від залишків розплаву.

Для рентгеноструктурних досліджень було відібрано прозорий кристал гольчатої форми з лінійними розмірами $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ мм. Експеримент проведено на дифрактометрі Enraf Nonius CAD4 Exspress ($2.0 < \theta < 28.0^\circ$, MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, $\lambda = 0.71073$ Å, в межах $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$) при 20°C . Всього одержано 2614 рефлексів, з яких 1206 є незалежними ($R_{\text{int}} = 0.0305$). Структура розшифрована прямим методом, параметри уточнені повнометричним методом найменших квадратів у анізотропному наближенні з використанням програми SHELXL-93 [5]. Заключні фактори розбіжності склали $R = 0.0296$ та $R_w = 0.0552$, $G.O.F. - \text{on-}F^2 = 1.010$, що базуються на 984 незалежних відбиттях з $F_0 > 4\text{sig}(F_0)$ (максимум залишкової електронної густини 1.14 та -0.82 е/Å³). Позиції та теплові параметри атомів наведено у табл. 1, а міжатомні відстані в координаційних багатогранниках та деякі їх геометричні параметри — у табл. 2.

Подвійний дифосфат NaInP_2O_7 належить до моноклінної сингонії, просторова група $P2_1/c$, параметри елементарної комірки: $a = 7.483$ (10);

Т а б л и ц я 2

Основні довжини зв'язків та значення кутів у координаційних полідрах у структурі NaInP_2O_7

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Градус
In (1)—O (1)	2.072 (4)	O(1)—In(1)—O(3)	88.79 (0)
In (1)—O (2)	2.120 (3)	O(1)—In(1)—O(2)	85.76 (0)
In (1)—O (3)	2.157 (2)	O(1)—In(1)—O(5)	89.95 (0)
In (1)—O (4)	2.158 (5)	O(1)—In(1)—O(7)	94.76 (0)
In (1)—O (5)	2.107 (10)	O(1)—In(1)—O(4)	172.79 (0)
In (1)—O (7)	2.145 (11)	O(2)—In(1)—O(3)	173.22 (0)
Na (1)—O (2)	2.604 (4)	O(2)—In(1)—O(5)	90.50 (0)
Na (1)—O (3)	2.694 (1)	O(2)—Na(1)—O(3)	162.16 (0)
Na (1)—O (4)	2.488 (10)	O(2)—Na(1)—O(4)	92.11 (0)
Na (1)—O (5)	2.430 (7)	O(2)—Na(1)—O(5)	91.68 (0)
Na (1)—O (6)	2.575 (9)	O(2)—Na(1)—O(6)	90.16 (0)
Na (1)—O (7)	2.418 (6)	O(2)—Na(1)—O(7)	86.28 (0)
P (1)—O (3)	1.506 (2)	O(6)—P(1)—O(4)	107.49 (0)
P (1)—O (4)	1.523 (1)	O(6)—P(1)—O(3)	109.72 (1)
P (1)—O (5)	1.500 (6)	O(6)—P(1)—O(5)	99.92 (1)
P (1)—O (6)	1.611 (1)	O(6)—P(2)—O(1)	103.81 (1)
P (2)—O (1)	1.493 (3)	O(6)—P(2)—O(2)	107.49 (0)
P (2)—O (2)	1.507 (8)	O(6)—P(2)—O(7)	107.37 (0)
P (2)—O (6)	1.610 (2)	P(1)—O(6)—P(2)	136.73 (1)
P (2)—O (7)	1.521 (2)		

$b = 8.1694$ (10); $c = 9.8112$ (10) Å; $\beta = 112.08$ (1) $^\circ$; $Z = 4$; $V = 555.78$ (226) Å³; $\rho_{\text{роз}} = 3.726$ г/см³. Дана сполука є ізоструктурною до подвійних дифосфатів загального складу $\text{NaM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{III} — Al, Ti, V, Cr, Fe, Mo) [6—11].

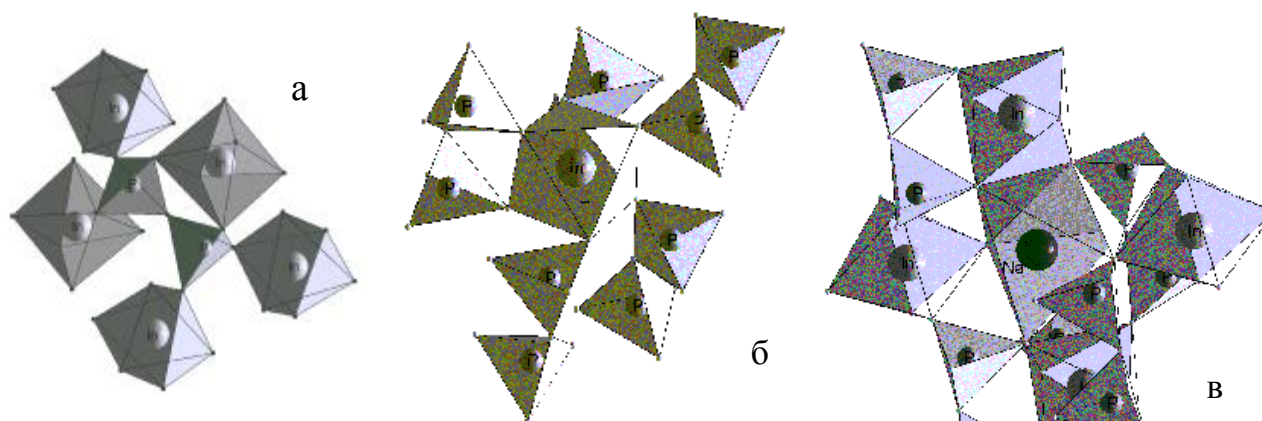


Рис. 1. Фрагменти кристалічної структури NaInP_2O_7 : а — принцип поєднання октаедрів InO_6 групами P_2O_7 ; б — октаедричне кисневе оточення індію, сформоване п'ятьма групами P_2O_7 ; в — принцип формування координаційного оточення атомів натрію.

Тривимірний кристалічний каркас NaInP_2O_7 побудовано при поєднанні через загальні кисневі вершини досить правильних октаедрів $[\text{InO}_6]$ та дифосфатних P_2O_7 -груп. Кожний дифосфатний аніон бідентатно координовано до одного з атомів індію та монодентатно — до чотирьох інших (рис. 1, а). В свою чергу октаедричне кисневе оточення індію сформовано п'ятьма аніонами P_2O_7 (рис. 1, б). Кисневий поліедр індію є практично правильним октаедром з відстанями $\text{In}-\text{O}$ в межах 2.072—2.158 Å (табл. 2). Тетраедри PO_4 дещо деформовані та мають три зв'язки $\text{P}-\text{O}$ з відстанями 1.493—1.523 Å і один подовжений зв'язок $\text{P}-\text{O}$ 1.610 Å, через який здійснюється поєднання фосфатних тетраедрів у дифосфатну групу. Містковий кут $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ становить $136.73(1)^\circ$, а кути $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ у тетраедрах PO_4 змінюються у межах $99.92(1)$ — $107.49(0)^\circ$. Така геометрія є характерною для дифосфатного аніону.

Атоми натрію знаходяться в спотвореному октаедричному кисневому оточенні, яке сформоване двома ребрами поєднаних через кисень поліедрів InO_6 і PO_4 та трьома спільними кисневими вершинами для октаедрів InO_6 і тетраедрів PO_4 (рис. 1, в). Координаційним поліедром натрію є викривлений в значній мірі октаедр з довжинами зв'язків $\text{Na}-\text{O}$ в межах 2.694 (1)—2.418 (6) Å.

Кисневі октаедри індію та натрію утворюють нескінченні 2D-сітки паралельно площині *ab*, в яких поліедри натрію та індію чергуються в шаховому порядку. Сітки зв'язані між собою групами P_2O_7 у тривимірний кристалічний каркас (рис. 2).

Проводячи ізовалентне заміщення індію (йонний радіус — 0.92 Å) на йони з меншими радіусами (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} — 0.64, 0.67, 0.70 Å відповідно), можна чекати ще більшої деформації октаедрів InO_6 і відповідно появи в каркасі структури каналів, які забезпечували б підвищену рухливість йонів лужного металу.

Відомо, що фізичні властивості твердих розчинів залежать від кристалічної будови та хімічного складу цих сполук. Нами було досліджено утворення твердих розчинів $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$, де M^{I} — Li, Na, K; M^{III} — Fe, Cr, Mn із розплавів складних фосфатних систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ у температурному діапазоні від 600 до

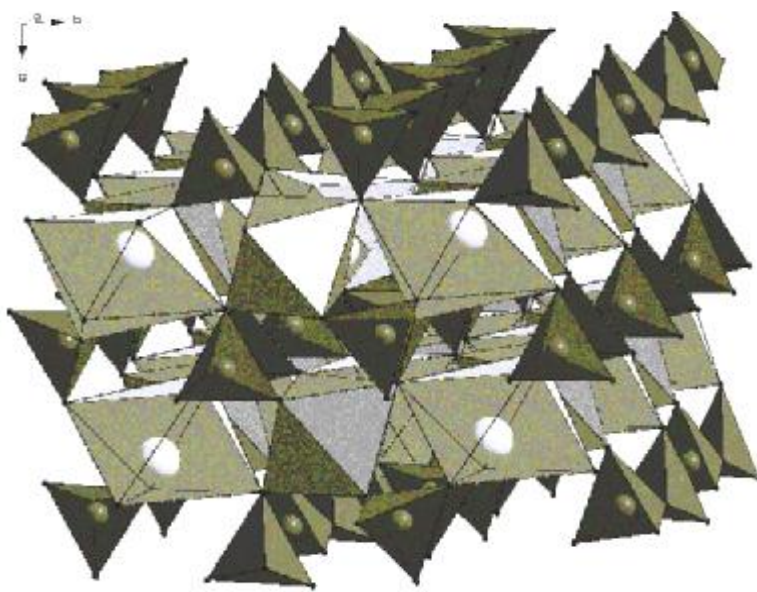


Рис. 2. Тривимірний кристалічний каркас подвійного дифосфату NaInP_2O_7 .

1000 °C при сумарній кількості оксидів тривалентних металів 10.00—15.00 % мас.

Синтез твердих розчинів проводили методом спонтанної кристалізації з розчин-розплавів фосфатних систем при повільному охолодженні у вузьких температурних інтервалах ($\sim 50^\circ\text{C}$) в межах від 1000 до 600 °C. Вибрані нами умови відповідали умовам синтезу подвійних дифосфатів лужних металів та індію. Мольне співвідношення $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ для літій- та натрійфосфатних систем становило 1.00, для калійфосфатної системи — 1.20. Вихідна сумарна кількість оксидів тривалентних металів становила 15.0 % мас. відносно до загальної кількості розплаву, за виключенням літій- та натрійфосфатних систем з Cr_2O_3 , в яких сумарна кількість оксидів індію та хрому становила 10.0 % мас.

Склад отриманих твердих розчинів було встановлено хімічними методами аналізу (табл. 3). Тверді розчини $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$, в яких індію заміщується на хром та ферум, утворюються у всьому дослідженому діапазоні. Значення *x* для твердих розчинів, до складу яких входить хром, коливається в межах від 0.10 до 0.95, для ферумвмісних — від 0.13 до 0.75.

Утворення широкого спектру твердих розчинів заміщення $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$, де M^{I} — Li, Na, K; M^{III} — Fe, Cr, можна пояснити ізоструктурністю дифосфатів лужних металів та індію, що використовувались як матриці, та відповідних подвійних дифосфатів хрому і феруму та

Т а б л и ц я 3

Тверді розчини на основі $M^I\text{InP}_2\text{O}_7$

M^{III}	% In_2O_3 / % $M^{III}_2\text{O}_3$, мас. вихідні	In/ M^{III} , мол.		Склад твердого розчину	M^{III}	% In_2O_3 / % $M^{III}_2\text{O}_3$, мас. вихідні	In/ M^{III} , мол.		Склад твердого розчину
		вихідні	отри- мані				вихідні	отри- мані	
Cr	8.7/1.3	3.710	4.26	$\text{LiIn}_{0.81}\text{Cr}_{0.19}\text{P}_2\text{O}_7$	Fe	9.0/6.0	0.867	1.38	$\text{NaIn}_{0.58}\text{Fe}_{0.42}\text{P}_2\text{O}_7$
	7.3/2.7	1.470	1.17	$\text{LiIn}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.288	0.41	$\text{NaIn}_{0.29}\text{Fe}_{0.71}\text{P}_2\text{O}_7$
	6.0/4.0	0.810	0.79	$\text{LiIn}_{0.44}\text{Cr}_{0.56}\text{P}_2\text{O}_7$		13.0/2.0	3.760	4.26	$\text{KIn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$
	3.3/6.7	0.270	0.10	$\text{LiIn}_{0.09}\text{Cr}_{0.91}\text{P}_2\text{O}_7$		11.0/4.0	1.580	4.00	$\text{KIn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{P}_2\text{O}_7$
	8.7/1.3	3.706	4.56	$\text{NaIn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{P}_2\text{O}_7$	Mn	9.0/6.0	0.867	4.00	$\text{KIn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$
	7.3/2.7	1.472	1.63	$\text{NaIn}_{0.62}\text{Cr}_{0.38}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.288	1.17	$\text{KIn}_{0.41}\text{Fe}_{0.59}\text{P}_2\text{O}_7$
	6.0/4.0	0.811	1.13	$\text{NaIn}_{0.53}\text{Cr}_{0.47}\text{P}_2\text{O}_7$		13.0/2.0	3.480	249.00	$\text{LiIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$
	3.3/6.7	0.273	0.05	$\text{NaIn}_{0.05}\text{Cr}_{0.95}\text{P}_2\text{O}_7$		11.0/4.0	1.410	98.91	$\text{LiIn}_{0.989}\text{Mn}_{0.011}\text{P}_2\text{O}_7$
	13.0/2.0	3.706	0.90	$\text{KIn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7$		9.0/6.0	0.830	31.26	$\text{LiIn}_{0.969}\text{Mn}_{0.031}\text{P}_2\text{O}_7$
	11.0/4.0	1.472	1.94	$\text{KIn}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.270	17.52	$\text{LiIn}_{0.946}\text{Mn}_{0.054}\text{P}_2\text{O}_7$
	9.0/6.0	0.811	1.17	$\text{KIn}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{P}_2\text{O}_7$		13.0/2.0	3.481	332.33	$\text{NaIn}_{0.997}\text{Mn}_{0.003}\text{P}_2\text{O}_7$
	5.0/10.0	0.273	0.27	$\text{KIn}_{0.21}\text{Cr}_{0.79}\text{P}_2\text{O}_7$		11.0/4.0	1.411	249.00	$\text{NaIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$
Fe	13.0/2.0	3.760	3.55	$\text{LiIn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}\text{P}_2\text{O}_7$		9.0/6.0	0.831	65.67	$\text{NaIn}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{P}_2\text{O}_7$
	11.0/4.0	1.580	1.50	$\text{LiIn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.269	27.57	$\text{NaIn}_{0.965}\text{Mn}_{0.035}\text{P}_2\text{O}_7$
	9.0/6.0	0.870	1.00	$\text{LiIn}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$		13.0/2.0	3.481	65.67	$\text{KIn}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{P}_2\text{O}_7$
	5.0/10.0	0.290	0.33	$\text{LiIn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{O}_7$		11.0/4.0	1.411	28.41	$\text{KIn}_{0.966}\text{Mn}_{0.034}\text{P}_2\text{O}_7$
	13.0/2.0	3.760	6.69	$\text{NaIn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{P}_2\text{O}_7$		9.0/6.0	0.831	—	—
	11.0/4.0	1.580	3.76	$\text{NaIn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.269	—	—

помітною різницею йонних радіусів хрому і феруму в порівнянні з йонним радіусом індію.

У манганвмісних фосфатних системах утворюються тверді розчини в досить вузькому діапазоні значень x , а саме від 0.003 до 0.054. Це пояснюється неізоструктурністю відповідних подвійних дифосфатів індію та мангану, збільшенням йонного радіусу мангану та незначною кількістю Mn^{3+} в розчинах–розплавах при температурах синтезу.

Однофазність отриманих твердих розчинів підтверджено рентгенофазовим методом аналізу. Будову дифосфатного аніону встановлено ІЧ-спектроскопічним методом аналізу.

Електронні спектри твердих розчинів вказують на те, що хром, ферум та манган у сполуках містяться в ступенях окиснення $3+$.

За даними рентгенофазового аналізу розраховані параметри кристалічних решіток одержаних твердих розчинів (табл. 4) та встановлено, що тверді розчини $\text{LiIn}_x\text{M}^{III}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ відносяться до просторової групи $C2/c$, а $\text{M}^I\text{In}_x\text{M}^{III}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$, де M^I — Na, K, — до $P2_1/c$. Залежність зміни параметрів елементарної комірки від складу при-

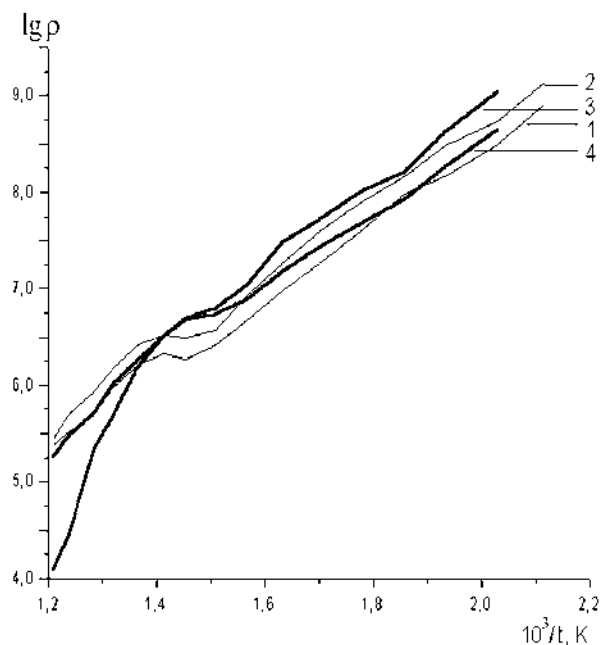
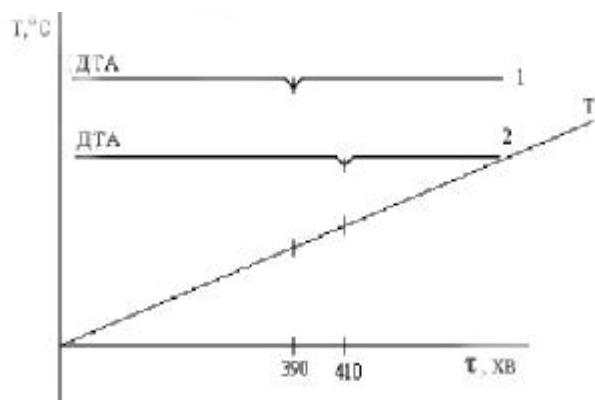


Рис. 3. Йонна провідність сполук $\text{NaIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$:
1 — $\text{NaIn}_{0.997}\text{Mn}_{0.003}\text{P}_2\text{O}_7$; 2 — $\text{NaIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$;
3 — $\text{NaIn}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{P}_2\text{O}_7$; 4 — $\text{NaIn}_{0.965}\text{Mn}_{0.035}\text{P}_2\text{O}_7$.

Т а б л и ц я 4

Параметри кристалічних решіток отриманих твердих розчинів

Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град	Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
	нм					нм			
LiInP ₂ O ₇ , пр.гр. <i>C2/c</i>	0.492	0.847	0.711	111.06	NaIn _{0.79} Fe _{0.21} P ₂ O ₇	0.752	0.817	0.977	111.97
LiIn _{0.81} Cr _{0.19} P ₂ O ₇	0.493	0.843	0.708	111.48	NaIn _{0.58} Fe _{0.42} P ₂ O ₇	0.749	0.819	0.972	111.33
LiIn _{0.54} Cr _{0.46} P ₂ O ₇	0.493	0.851	0.711	111.37	NaIn _{0.29} Fe _{0.71} P ₂ O ₇	0.747	0.819	0.978	111.53
LiIn _{0.44} Cr _{0.56} P ₂ O ₇	0.492	0.845	0.708	111.32	NaIn _{0.997} Mn _{0.003} P ₂ O ₇	0.749	0.815	0.981	112.02
LiIn _{0.09} Cr _{0.91} P ₂ O ₇	0.494	0.853	0.722	112.39	NaIn _{0.996} Mn _{0.004} P ₂ O ₇	0.749	0.816	0.983	112.27
LiIn _{0.78} Fe _{0.22} P ₂ O ₇	0.488	0.842	0.712	110.87	NaIn _{0.985} Mn _{0.015} P ₂ O ₇	0.747	0.816	0.984	111.89
LiIn _{0.60} Fe _{0.40} P ₂ O ₇	0.494	0.849	0.709	111.24	NaIn _{0.965} Mn _{0.035} P ₂ O ₇	0.748	0.817	0.986	112.03
LiIn _{0.50} Fe _{0.50} P ₂ O ₇	0.489	0.842	0.716	111.79	KInP ₂ O ₇ , пр.гр. <i>P2₁/c</i>	0.740	1.039	0.838	106.24
LiIn _{0.25} Fe _{0.75} P ₂ O ₇	0.491	0.852	0.710	111.52	KIn _{0.90} Cr _{0.10} P ₂ O ₇	0.739	1.039	0.837	106.32
LiIn _{0.996} Mn _{0.004} P ₂ O ₇	0.492	0.843	0.707	110.83	KIn _{0.66} Cr _{0.34} P ₂ O ₇	0.738	1.040	0.837	106.35
LiIn _{0.989} Mn _{0.011} P ₂ O ₇	0.491	0.841	0.707	110.87	KIn _{0.54} Cr _{0.46} P ₂ O ₇	0.731	1.050	0.836	105.75
LiIn _{0.969} Mn _{0.031} P ₂ O ₇	0.492	0.846	0.711	110.94	KIn _{0.21} Cr _{0.79} P ₂ O ₇	0.740	1.046	0.828	105.86
LiIn _{0.946} Mn _{0.054} P ₂ O ₇	0.492	0.846	0.710	110.98	KIn _{0.95} Fe _{0.05} P ₂ O ₇	0.741	1.038	0.839	106.29
NaInP ₂ O ₇ , пр.гр. <i>P2₁/c</i>	0.748	0.817	0.981	112.08	KIn _{0.88} Fe _{0.12} P ₂ O ₇	0.741	1.034	0.838	106.06
NaIn _{0.82} Cr _{0.18} P ₂ O ₇	0.721	0.817	0.976	111.36	KIn _{0.77} Fe _{0.23} P ₂ O ₇	0.739	1.035	0.837	106.08
NaIn _{0.62} Cr _{0.38} P ₂ O ₇	0.751	0.814	0.965	111.89	KIn _{0.41} Fe _{0.59} P ₂ O ₇	0.736	1.043	0.831	106.33
NaIn _{0.53} Cr _{0.47} P ₂ O ₇	0.746	0.816	0.971	111.72	KIn _{0.985} Mn _{0.015} P ₂ O ₇	0.739	1.039	0.839	106.12
NaIn _{0.05} Cr _{0.95} P ₂ O ₇	0.749	0.815	0.978	111.64	KIn _{0.966} Mn _{0.034} P ₂ O ₇	0.741	1.037	0.835	105.99
NaIn _{0.87} Fe _{0.13} P ₂ O ₇	0.748	0.816	0.981	111.42					

Рис. 4. Дериватографічна крива твердих розчинів: 1 — NaIn_{0.997}Mn_{0.003}P₂O₇; 2 — NaIn_{0.996}Mn_{0.004}P₂O₇.

ведених вище твердих розчинів відбувається лінійно, у відповідності з правилом Вегарда.

Для твердих розчинів, що в своєму складі містять манган, було проведено дослідження йонної провідності (рис. 3). Зразки для дослідження йонної провідності готували у вигляді таблеток, спікаючи їх при температурах 600—1000 °С про-

тягом доби. Опір зразків вимірювали за допомогою універсального приладу В7-26 при постійному струмі напругою 1 В. Питомий опір ρ розраховували за формулою $\rho = RS/L$, де S — площа диску таблетки, L — товщина таблетки. В діапазоні 350—450 °С помічено аномальну температурну залежність питомої провідності. Така аномальність підтверджується фазовими переходами другого роду, які були встановлені за допомогою диференційно-термічного методу аналізу (дериватограф системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1500), зі швидкістю нагрівання 2 °С/хв в інтервалі температур 20—1000 °С. Температури фазових переходів становлять 390 та 410 °С для відповідних твердих розчинів (рис. 4).

Таким чином, хімічна взаємодія фосфатів лужних металів з оксидами індію, хрому та феруму має аналогічний перебіг, в результаті чого утворюються ізоструктурні подвійні дифосфати та тверді розчини на їх основі. Каркасна структура $M^I M^{III} P_2 O_7$ вказує на перспективність використання подвійних дифосфатів та на можливість синтезу на їх основі нових неорганічних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Методом спонтанної кристалізації из растворов–расплавов $Na_2O-P_2O_5-In_2O_3$ синтези-

рован NaInP_2O_7 и изучена его структура. Получен ряд твердых растворов на основе $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{I} — Li, Na, K; M^{III} — Fe, Cr, Mn), установлен их состав и границы гомогенности. Исследована ионная проводимость твердых растворов $\text{Na}^{\text{I}}\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.

SUMMARY. The double diphosphate of sodium and indium NaInP_2O_7 was obtained by using the method of spontaneous crystallization from the melt of system $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{In}_2\text{O}_3$. The crystal structure of NaInP_2O_7 was investigated. The series of solid solutions on the base of $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{I} — Li, Na, K; M^{III} — Fe, Cr, Mn) were obtained, their chemical compositions and homogeneous region were determined. Ionic conductivity for solid solutions with general formula $\text{Na}^{\text{I}}\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ was investigated.

1. Gabelica-Robert M., Tarte P. // Solid State Chemistry Proc. 2 Eur. Conf. Veldhoven. -Amsterdam,

1983. -P. 475—478.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

2. Генкина Е.А. // Журн. структур. химии . -1990. -31, № 6. -С. 92—96.
3. Нагорний П.Г. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1988. -№ 5. -С. 142—146.
4. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І., Бойко Р.С. // Доп. НАН України. Сер. Б. -2002. -№ 1. -С. 48—51.
5. Sheldrick G.M. SHELXS-93. A system of computer programs for X-ray structure determination. Univ. Gettinden. -1993.
6. Alkemper J., Paulus H., Fuess H. // Z. fuer Kristall. -1994. -209. -P. 616.
7. Leclaire A., Benmoussa A., Borel M.M. et al. // J. Solid State Chem. -1988. -77. -P. 299—305.
8. Wang Y.P., Lii K.H., Wang S.L. // Acta Crystall. -1989. -45. -P. 1417, 1418.
9. Bohaty L., Liebertz J., Froehlich R. // Z. fuer Kristall. -1982. -161. -P. 53—59.
10. Moya-Pizarro T., Salmon R., Fournes L. et al. // J. Solid State Chem. -1984. -53. -P. 387—397.
11. Leclaire A., Borel M.M., Grandin A., Raveau B. // Ibid. -1988. -76. -P. 131—135.

Надійшла 07.12.2004

УДК 548.736.4

С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський

СПОЛУКИ $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) ІЗ РОМБІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ ZrSi_2

Синтезовано нові тернарні сполуки $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ з $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho . Методами рентгеноструктурного аналізу полікристалічних зразків встановлено, що ці сполуки кристалізуються в ромбічному структурному типі ZrSi_2 (символ Пірсона oS12, просторова група $Cmcm$, $a=0.41402$ (3), $b=1.6312$ (1), $c=0.39657$ (4) нм для $\text{R} = \text{Tb}$). Сплави такого ж складу з $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$ і Lu відповідають твердим розчинам Al у бінарних дигерманідах із структурою типу ZrSi_2 .

У кожній з подвійних систем $\text{R}-\text{Ge}$ (R — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи) утворюється декілька сполук RGe_{2-x} у залежності від ступеня дефектності по германію [1]. Їхні структури належать до різних, але близькоспоріднених типів. Окремі сполуки характеризуються незначними областями гомогенності; при певних складах і температурах вакансії впорядковуються, що приводить до реалізації надструктур і поліморфних переходів. Дефектні дигерманіди рідкісноземельних металів привертають увагу дослідників у зв'язку з цікавими електричними та магнітними властивостями [2]. Для їх синтезу все частіше застосовується взаємодія компонентів під флюсом алюмінію, галію або індію. Однак на сьогодні відсутні систематичні дос-

лідження впливу Al, Ga та In на структуру сполук RGe_{2-x} . Атоми цих елементів можуть частково замінювати атоми германію або включатися у порожнечі структур з утворенням твердих розчинів; не виключена також можливість формування тернарних сполук. Метою цієї роботи було встановлення фазового складу сплавів $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ де $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ і Lu , та кристалічної структури сполук, що в них утворюються.

Серед сполук RGe_{2-x} (табл. 1) значенням $x=0$ характеризується дигерманід Tm, однак в його структурі типу ZrSi_2 (символ Пірсона oS12, просторова група $Cmcm$ [10]) виявлені вакансії в положенні атомів R. Дефектна структура типу ZrSi_2 , але з вакансіями в положеннях менших за розміром атомів, утворюється в системі $\text{Lu}-\text{Ge}$,

© С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський, 2006

Т а б л и ц я 1

Структурні типи, способи утворення (*L* — безпосередньо з розплаву, *P* — за перитектичною реакцією, *T* — поліморфним перетворенням) **і температури утворення (°C) бінарних сполук RGe_{2-x}** (*R* — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи)

<i>x</i>	Структурний тип	Tb [1,3]	Dy [1,4]	Ho [1,5]	Er [1,6]	Tm [1,7]	Yb [1,8]	Lu [1,9]
~0	ErGe _{2.16}				ErGe _{2.16} (?, ...-900)			
	ZrSi ₂					Tm _{0.9} Ge ₂ (<i>P</i> , 885)		LuGe _{1.8} (<i>P</i> , 1065)
~0.1	TbGe ₂ (PrGe _{1.91}) TmGe _{1.9}	TbGe ₂ (<i>P</i> , 940)	DyGe _{1.90} (?, ...)			TmGe _{1.9} (<i>P</i> , 1022)		
~0.2	DyGe _{1.85}		DyGe _{1.85} (<i>P</i> , 967)		ErGe _{1.83} (<i>T</i> , 907)	TmGe _{1.83} (<i>P</i> , 1040-950)		
	YGe _{1.82}			HoGe _{1.85} (<i>P</i> , 1000)				
~0.3	Y ₃ Ge ₅	Tb ₃ Ge ₅ (<i>T</i> , 890)	Dy ₃ Ge ₅ (<i>P</i> , 935)	Ho ₃ Ge ₅ (<i>T</i> , 940)				
~0.5	AlB ₂	TbGe _{1.5} (<i>P</i> , 1420-860)	DyGe _{1.5} (<i>P</i> , 1403-1300)	HoGe _{1.5} (<i>P</i> , 1400-925)	ErGe _{1.5} (<i>P</i> , 1405-943)		YbGe _{1.5} (<i>L</i> , 1080-935)	LuGe _{1.5} (<i>P</i> , 1330-1030)
	Tm ₂ Ge ₃					Tm ₂ Ge ₃ (<i>P</i> , 1272)		

тоді як у системі Er—Ge відома сполука з структурою включення додаткових атомів Ge (власний тип ErGe_{2.16}, *oS12.64*, *Cmcm* [11]). Слід зауважити, що ця сполука існує лише при високій температурі (>900 °C) [11, 12]. Згідно з літературними даними, стехіометричним складом RGe₂ описується лише сполука TbGe₂ (структура власного типу, *oS24*, *Cmmm* [13]). Проте, ймовірно, що і у цьому випадку має місце дефектність по Ge, і, аналогічно системі Dy—Ge, реалізується тип PrGe_{1.91} (*oS23.28*, *Cmmm* [14]). При збільшенні значення *x* у системах із Dy, Ho, Er і Tm утворюються дефектні дигерманіди зі структурою типу DyGe_{1.85} (*oS22.80*, *Cmc2₁* [15]) або YGe_{1.82} (*oS22.58*, *Cmcm* [16]). Сполука ErGe_{1.83} при температурі 907 °C зазнає поліморфного перетворення (повідомляється про дві високотемпературні модифікації) і розкладається за перитектичною реакцією при 1037 °C. Не виключено, що одна з цих високотемпературних модифікацій відповідає сполуці ErGe_{2.16}. Сполука TmGe_{1.83} існує лише при високій температурі, тоді як при нижчій температурі та дещо меншому значенні *x* утворюється сполука TmGe_{1.9}. Її структуру (власний тип, *oP20*, *Ptma* [17]) можна отримати зрощенням фрагментів типів ZrSi₂ та DyGe_{1.85}. Ще більшою де-

фектністю по Ge характеризуються сполуки RGe_{1.67} (R₃Ge₅, структура типу Y₃Ge₅, *oF64*, *Fdd2* [18]). Сполуки Tb₃Ge₅ (890 °C) і Ho₃Ge₅ (940 °C) зазнають поліморфного перетворення з реалізацією дефектної структури типу α-ThSi₂ (*tI12*, *I4₁/amd* [19]) і розкладаються за перитектичними реакціями при 1380 і 1210 °C відповідно. В системах Dy—Ge та Ho—Ge відомі також сполуки Dy₁₁Ge₁₈ і Ho₁₄Ge₂₃ із структурами власних типів (*oF232*, *Fdd2* і *oS148*, *C222₁* відповідно [20]), в яких вакансії по відношенню до типу α-ThSi₂ впорядковані. Структура типу AlB₂ (*hP3*, *P6/mmm* [21]) притаманна сполукам із максимальним значенням *x* і реалізується лише при високих температурах. При низьких температурах проходить впорядкування вакансій з утворенням (модульованих) надструктур гексагональної, ромбічної або моноклінної симетрії. Так, у системі Yb—Ge низькотемпературна модифікація описується складом YbGe_{1.43} або Yb₃Ge_{4.3} (структура типу Th₃Pd₅, *hP8*, *P-62m* [22]). У структурі сполуки TmGe_{1.5} (Tm₂Ge₃) спостерігається впорядкування вакансій, що відповідає власному типу (*mS20*, *C2/c* [23]). Можна відзначити, що при поступовому переході від Tb до Lu в окремих рядах ізоструктурних сполук простежується тенденція до збільшення

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення індивідуальних фаз сплаву Tb₃₂Al₈Ge₆₀ (метод порошку, дифрактометр ДРОН-3, проміння CuK_α)

Параметри	TbAl _{0.15} Ge _{1.85}	Tb ₃ Ge ₅	Tb ₂ AlGe ₃
	<i>Cmcm</i>	<i>Fdd2</i>	<i>Pnma</i>
Параметри комірки, нм			
<i>a</i>	0.41402 (3)	0.5753 (3)	0.6787 (3)
<i>b</i>	1.6312 (1)	1.7284 (5)	0.4198 (2)
<i>c</i>	0.39657 (4)	1.3744 (2)	1.7690 (6)
Фактор достовірності <i>R_p</i> (<i>R_{wp}</i>)		0.0273 (0.0357)	
$R_p = \sum \left \frac{y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}}}{\sum y_{\text{спост}}} \right $			
$R_{wp} = \sqrt{\sum w(y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}})^2 / \sum (y_{\text{спост}})^2}$			
Фактор добротності <i>S</i>		1.43	
$S = \sqrt{\sum w(y_{\text{спост}} - y_{\text{розн}})^2 / (n - p + c)}$			
Нульове значення 2θ (°)		−0.151 (5)	
Параметри ширини піків <i>U, V, W</i>		0.131 (9), −0.015 (9), 0.059 (1)	
$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$			
Параметр змішування <i>η</i>		0.49 (2)	
$\eta L + (1 - \eta)G$			
Параметр асиметрії піків <i>C_M</i>		−0.10 (2)	
Фактор шкали <i>SF</i>	0.298 (3) · 10 ^{−3}	0.282 (5) · 10 ^{−5}	0.102 (4) · 10 ^{−4}
Параметр текстури <i>G</i> [напрям]	0.949 (3) [010]	0.68 (2) [011]	0.90 (3) [001]
$P = (\sqrt{G^2 \cos^2 \alpha + (1/G) \sin^3 \alpha})^{-3}$			
Фактор достовірності <i>R_B</i>	0.073	0.134	0.107
$R_B = \sum \left \frac{I_{\text{спост}} - I_{\text{розн}}}{\sum I_{\text{спост}}} \right $			
Об'єм комірки, нм ³	0.26782 (4)	1.3665 (8)	0.5040 (4)
Густина, г·см ^{−3}	7.393	8.162	7.413
Вміст, %	72 (3)	19 (2)	9 (3)

ступеня дефектності по германію.

Зразки для дослідження готували сплавлянням шихти з компактних металів (чистота рідкісноземельних металів >99.82 %, Al — 99.985 %, Ge — 99.999 %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при 600 °С впродовж 350 год і гартували в холодній воді. Рентгенограми полікристалічних зразків одержували в камерах РКД-57.3 (проміння CrK) і на дифрактометрі ДРОН-2.0 (FeK_α). Масив дифракційних даних для зразка складу Tb₃₂Al₈Ge₆₀ був отриманий на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α) у діапазоні кутів 20 ≤ 2θ ≤ 100° з кроком 0.02°. Розрахунки та індексування порошкограм проводили з використанням програми POWDER CELL-2.4 [24]. Параметри елементарних комірок уточнювали за допомогою

програми LATCON [25], а структурне уточнення здійснювали методом Рітвельда, програма DBWS-9807 [26].

У роботах [27, 28], в яких наведені результати дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Tb—Al—Ge при 400 °С, ми повідомляли про існування на ізоконцентраті 33.3 % ат. Tb при невеликому вмісті Al (5 % ат.) тернарної сполуки TbAl_{0.15}Ge_{1.85}. На основі дифрактометричного дослідження полікристалічного зразка складу Tb₃₂Al₈Ge₆₀, відпаленого при 600 °С, можна стверджувати, що структура сполуки TbAl_{0.15}Ge_{1.85} належить до ромбічного типу ZrSi₂ (oS12, *Cmcm*, *a*=0.41168 (5), *b*=1.6320 (1), *c*=0.39527 (3) нм) (табл. 2). Досліджений зразок виявився трифазним — крім основної фази, він містив 8 % мол. фази Tb₃Ge₅ зі структурою типу Y₃Ge₅ і 5 % мол. Tb₂AlGe₃ (структура типу Y₂AlGe₃). Для опису

дифракційного профілю використано функцію псевдо-Войта, незалежних уточнюваних параметрів було 28. Отримані результати узгоджуються з ізотермічним перерізом діаграми стану системи Tb—Al—Ge при 400 °C, згідно з яким сполука TbAl_{0.15}Ge_{1.85} вступає у двофазні рівноваги з Ge, бінарними сполуками TbGe₂ (власний структурний тип) [13] і TbGe_{1.67} (Tb₃Ge₅) [20], а також тернарними сполуками Tb₂AlGe₃ [29] і Tb₂Al_{1.6}Ge_{5.4} (структура типу La₂AlGe₆) [30]. Уточнений склад зразка — Tb₃₄Al₅Ge₆₁; координати та параметри теплового коливання атомів у структурі TbAl_{0.15}Ge_{1.85} наведені в табл. 3. Як видно, вакансії в структурі відсутні, а атоми Al утворюють статистичну суміш з атомами Ge в одному з двох положень атомів меншого розміру.

Існування тернарної сполуки TbAl_{0.15}Ge_{1.85} і бінарних дефектних дигерманідів Er, Tm та Lu із структурою типу ZrSi₂ (див. табл. 1) вказувало на можливість утворення ізоструктурних тернарних (або бінарних) сполук з Dy, Ho та Yb. З метою

Т а б л и ц я 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки TbAl_{0.15}Ge_{1.85} (структурний тип ZrSi₂, символ Пірсона oS12, просторова група *Cmcm*, *a*=0.41402 (3), *b*=1.6312 (1), *c*=0.39657 (4) нм, *Z*=4, ПСТ 4(*c*))

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{ізо} · 10 ⁻² , нм ²
Tb	0	0.3970 (3)	¼	0.59 (8)
Ge	0	0.0489 (4)	¼	0.60 (1)
Ge _{0.87} (2)Al _{0.13} (2)	0	0.7513 (5)	¼	0.60 (1)

П р и м і т к а. ПСТ — правильна система точок.

Т а б л и ц я 4

Параметри елементарних комірок тернарних сполук або твердих розчинів із структурою типу ZrSi₂, знайдених у сплавах RAl_{0.15}Ge_{1.85}

R	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	нм		
Tb	0.41402 (3)	1.6312 (1)	0.39657 (4)
Dy	0.40854 (5)	1.6206 (2)	0.39345 (4)
Ho	0.40767 (5)	1.6119 (1)	0.39307 (4)
Er	0.40600 (5)	1.6008 (1)	0.39165 (5)
Tm	0.40482 (5)	1.5890 (1)	0.39036 (3)
Lu	0.40172 (5)	1.5712 (1)	0.38820 (4)

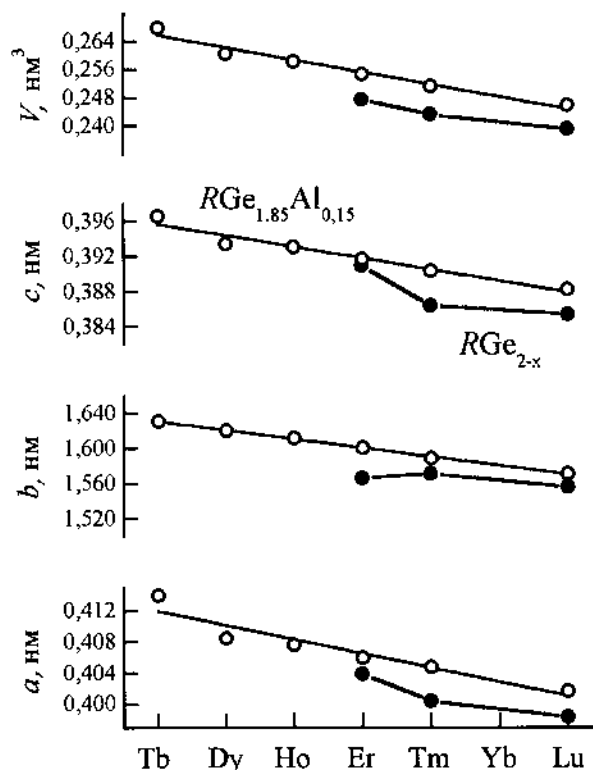


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок бінарних сполук (заповнені кружки), тернарних сполук або твердих розчинів Al на основі бінарних сполук (незаповнені кружки) із структурою типу ZrSi₂ (у випадку бінарного германіду ербію — тип ErGe_{2.16}) від порядкового номера R.

перевірки цього припущення нами було досліджено методами рентгеноструктурного аналізу полікристалічні зразки RAl_{0.15}Ge_{1.85} де R — Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu. Основною фазою в усіх сплавах, за винятком сплаву з Yb, була сполука, кристалічна структура якої належить до типу ZrSi₂. Склади RAl_{0.15}Ge_{1.85} з R — Dy і Ho відповідають тернарним сполукам, тоді як R — Er, Tm і Lu — твердим розчинами Al у бінарних дигерманідах. Уточнені параметри елементарних комірок для цих сполук наведені в табл. 4. Об'єми елементарних комірок для твердих розчинів більші від об'ємів елементарних комірок відповідних бінарних сполук (рис. 1). Сплав YbAl_{0.15}Ge_{1.85} є твердим розчином Al у бінарній сполуці YbGe_{2-x} із дефектною структурою типу AlB₂ [31]. Слід зауважити, що бінарний дигерманід Er може також розчиняти Ga. Параметри елементарної комірки твердого розчину ErGa_{0.15}Ge_{1.85} такі: *a*=0.4044 (1), *b*=1.5931 (4), *c*=0.3902 (1) нм [32].

Усі структурні типи, в яких кристалізуються

сполуки RGe_{2-x} , близькоспоріднені. Характерною особливістю цих типів є присутність шарів тригональних призм, з'єднаних за рахунок спільних граней (фрагменти типу AlB_2). Тригональні призми побудовані виключно атомами R, а атоми Ge розміщуються в центрах призм. Гексагональний структурний тип AlB_2 та тетрагональний $\alpha-ThSi_2$ повністю викладені із таких шарів. У структурах типу $\alpha-ThSi_2$ осі призм у сусідніх шарах взаємноперпендикулярні. Ромбічний тип Y_3Ge_5 можна вивести із типу $\alpha-ThSi_2$ відніманням 1/6 частини атомів меншого розміру та впорядкуванням утворених вакансій.

У ромбічних структурах типів $TbGe_2$ та $PrGe_{1.91}$ блоки із трьох шарів тригональних призм (взаємне розміщення сусідніх шарів аналогічне типу $\alpha-ThSi_2$) розділені двома шарами кубічного типу CaF_2 (рис. 2). Тип $PrGe_{1.91}$ відрізняється від типу $TbGe_2$ зміщенням більшості атомів Ge з ідеальних положень, і утворенням неупорядкованих вакансій по Ge в середньому шарі тришарового блоку тригональних призм. Із фрагментів типів AlB_2 та CaF_2 у такому ж співвідношенні (3:2) побудовані ромбічні структури типів $DyGe_{1.85}$ і $YGe_{1.82}$. Однак шари тригональних призм у цьому випадку зрощені, як у типі AlB_2 (осі всіх призм паралельні). Ці два струк-

турні типи відрізняються зміщеннями атомів, що центрують призми в середньому шарі тришарового блоку тригональних призм.

Фрагменти типів AlB_2 та CaF_2 є також структурними деталями ромбічних типів $ZrSi_2$ та $ErGe_{2.16}$ (див. рис. 2). Співвідношення фрагментів у цьому випадку становить 1:2. Структура $ErGe_{2.16}$ є варіантом включення додаткових атомів меншого розміру в типі $ZrSi_2$, які розміщуються у фрагментах типу CaF_2 . Саме в цих фрагментах у структурі $TbAl_{0.15}Ge_{1.85}$ знаходиться статистична суміш атомів Al і Ge.

Таким чином, ряд ізоструктурних сполук типу $ZrSi_2$ для германідів рідкісноземельних металів простягається від Tb до Tm і Lu, однак сполуки стабілізуються невеликими кількостями Al (~5 % ат. при 600 °C). Цей тип реалізується також і в подвійних системах з Er, Tm або Lu, але за умови присутності структурних дефектів.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы новые тройные соединения $RAl_{0.15}Ge_{1.85}$ (R — Tb, Dy и Ho). Методами рентгеноструктурного анализа поликристаллических образцов установлено, что эти соединения кристаллизуются в ромбическом структурном типе $ZrSi_2$ (символ Пирсона oS12, пространственная группа $Cmcm$, $a=0.41402$ (3), $b=1.6312$ (1), $c=0.39657$ (4) нм для R — Tb). Сплавы такого же состава, где R — Er, Tm и Lu, соответствуют твердым растворам Al в двойных дигерманидах со структурой типа $ZrSi_2$.

SUMMARY. The new ternary compounds $RAl_{0.15}Ge_{1.85}$, R = Tb, Dy, Ho, have been synthesized. It was established by powder X-ray diffraction that they crystallize with the orthorhombic $ZrSi_2$ structure type (Pearson symbol oS12, space group $Cmcm$, $a=0.41402$ (3), $b=1.6312$ (1), $c=0.39657$ (4) nm for R = Tb). Alloys of the same composition with R = Er, Tm and Lu also crystallize with $ZrSi_2$ -type structures, however, for these elements the homogeneity ranges include the corresponding binary rare-earth digermanides.

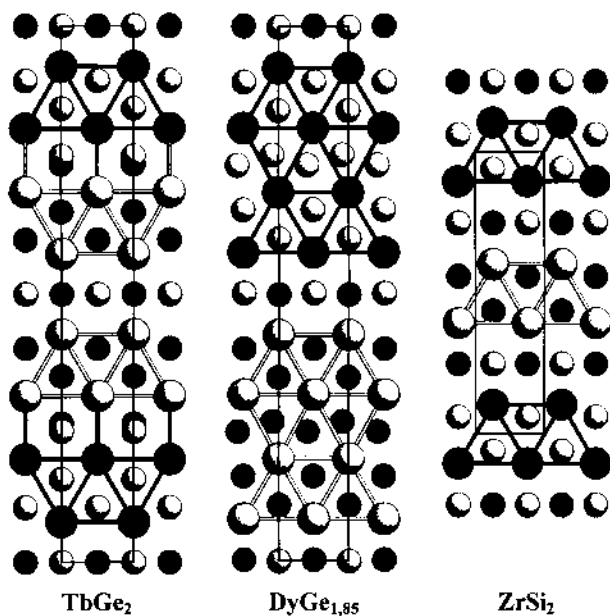


Рис. 2. Проекції кристалічних структур типів $TbGe_2$ (просторова група $Cmmm$), $DyGe_{1.85}$ ($Cmcm$) та $ZrSi_2$ ($Cmcm$) вздовж напрямку $[1\ 0\ 0]$; великі кулі — атоми Tb, Dy та Zr, малі — атоми Ge та Si.

1. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. -ASM International, 2000.
2. Netzer F.P. // J. Phys. Condens. Mater. -1995. -7. -P. 991—1022.
3. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 10. -С. 1019—1023.
4. Еременко В.Н., Баталин В.Г., Буянов Ю.И., Обушенко И.М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1977. -№ 6. -С. 516—521.
5. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. // Там же. Сер. А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
6. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1981. -№ 3. -С. 59—62.
7. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И.,

- Марценюк П.С. // Порошковая металлургия. -1989. -№ 7. -С. 41—46.
8. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1983. -№ 3. -С. 83—88.
 9. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Петюх В.М. // Там же. Сер. А. -1987. -№ 5. -С. 76—80.
 10. Schachner H., Nowotny H., Kudielka H. // Monat. Chem. -1954. -85. -S. 1140—1153.
 11. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -288. -P. 183—187.
 12. Пукас С., Гладышевський Р., Гладышевський Є. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2004. -45. -С. 84—90.
 13. Schobinger-Papamantellos P., de Mooij D.B., Buschow K.H.J. // J. Less-Common Met. -1988. -144. -P. 265—274.
 14. Savysyuk I.A., Gladyshevskii E.I., Gladyshevskii R.E. // VII Inter. Conf. Crystal Chem. Intermet. Comp., September 22—25, 1999. -Lviv: Coll. Abstr. -P. B17.
 15. Мокрая И.Р., Печарский В.К., Шнырка З.М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 2. -С. 48—50.
 16. Ijjaali I., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -284. -P. 237—242.
 17. Venturini G. // Ibid. -2000. -308. -P. 200—204.
 18. Брусков В.А., Бодак О.И., Печарский В.К. и др. // Кристаллография. -1983. -28. -С. 260—263.
 19. Brauer G., Mitius A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1942. -249. -S. 325—339.
 20. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -285. -P. 194—203.
 21. Felten E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78. -P. 5977, 5978.
 22. Thompson J.R. // Acta Crystallogr. -1963. -16. -P. 320, 321.
 23. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B. // J. Alloys Compd. -1999. -284. -P. 262—269.
 24. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
 25. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
 26. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta, GA: School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
 27. Наконечна Н., Мельник А., Сависюк І., Гладышевський Р. // 8 Наук. конф. "Львів. хім. читання", травень 24—25, 2001. -Львів: 36. наук. праць. -С. Н1.
 28. Kuprysiuk W., Babiuk W., Bodak O. et al. // VIII Kraj. Sem. Prof. St. Bretsznajdera, wrzesnia 19—20, 2002. -Plock, Polska: Mater. -S. 312—316.
 29. Mel'nyk I., Kuprysyuk V., Gladyshevskii R., Pikus S. // VIII Inter. Conf. Crystal Chem. Intermet. Comp., September 25—28, 2002. -Lviv: Coll. Abstr. -P. 97.
 30. Zhao J.T., Cenxual K., Parthe E. // Acta Crystallogr. -1991. -C47. -P. 1777—1781.
 31. Гладышевський Е.І. // Журн. структур. хімії. -1964. -5, № 4. -С. 568—575.
 32. Пукас С., Мельник А., Куприсюк В., Гладышевський Р. // 9 Наук. конф. "Львів. хім. читання", травень 21—23, 2003. -Львів: 36. наук. праць. -С. Н36.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 15.12.2004

УДК 621.315.592:54-185

А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Ю.Д. Ступин, Л.Л. Коваленко

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$

Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления. Определены температурные режимы, при которых пленки, полученные методом трафаретной печати, обладают оптимальными электрофизическими свойствами. Было показано, что по некоторым техническим параметрам полученные пленки не уступают пленкам, нанесенным по методу магнетронного напыления.

Перовскитоподобные манганиты $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (где R и M — редкоземельный и щелочно-земельный элементы соответственно), обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления, широко исследуются благодаря уникальному сочетанию структурных, электрических и магнитных свойств [1]. Перспективными для практического применения являются манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

с $x=0.2—0.3$, в которых этот эффект наблюдается в области комнатных температур [2, 3]. Магнитные и электрические свойства данных материалов чувствительны к режимам синтеза, микроструктурным особенностям (размер зерна, пористость и др.), а также к тому, в каком виде находится материал — объемном или пленочном [4, 5]. По сравнению с объемными образцами в пленках ман-

© А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Ю.Д. Ступин, Л.Л. Коваленко, 2006

ганитов одинакового химического состава влияние особенностей микроструктуры на электрофизические свойства состава проявляется сильнее, что расширяет область исследования и применения магниторезистивных материалов [6].

Для получения пленок манганитов широко используют методы лазерного и магнетронного напыления [7]. Однако данные методы имеют ряд недостатков: при получении пленок используется сложная аппаратура, трудно контролировать стехиометрию, сложно изготавливать промежуточные мишени-напылители [8]. Альтернативным методом получения пленок является трафаретная печать [9]. Однако в литературе недостаточно полно описаны возможности использования этого метода для получения пленок манганитов и их электрофизические свойства.

Поэтому цель данной работы — нахождение связи между электрофизическими свойствами и условиями приготовления пленок

$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати, а также сравнение их характеристик с пленками, полученными методом магнетронного напыления.

Образец состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, из которого были изготовлены мишени для магнетронного напыления пленок, и мелкодисперсный порошок для получения пленок трафаретной печатью получали методом твердофазных реакций из La_2O_3 , Mn_2O_3 и SrCO_3 квалификации ос.ч. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали на вибромельнице с использованием бидистиллированной воды и материалов, исключаяющих намол. Полученную шихту высушивали, просеивали через капроновое сито, проводили синтез при 1420 К в течение 6 ч и повторяли гомогенизирующие помолы. В синтезированную шихту вводили связующее (водный раствор поливинилового спирта), прессовали заготовки и обжигали 2 ч при 1630 К. Проводили механическую обработку обожженных заготовок, получая мишени для магнетронного напыления пленок, а для получения пленок методом трафаретной печати из заготовок получали мелкодисперсный порошок путем дробления, помола и ультразвукового диспергирования с использованием установки УЗДН-2Т. Магнетронное напыление проводили на установке ВУП-5М. Пленки наносили на подложки из поликора и отжигали в воздушной атмосфере.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK_α -излучение), подключенного через интерфейс к компьютеру. Съемку

рентгенограмм осуществляли в интервале $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности). Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Съемку микроструктуры пленок проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JCHA Superprobe 733 (JEOL, Япония).

Электросопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом в интервале 77—350 К. Серебряные контакты наносили напылением. Магнитосопротивление (MR) измеряли в магнитных полях до 1200 кА/м и вычисляли, используя соотношение $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, где R_0 — электросопротивление в нулевом магнитном поле; R_H — электросопротивление в магнитном поле с напряжением H .

Рентгеновские исследования показали, что керамический образец состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, используемый для получения пленок, является однофазным и характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитной структурой (пространственная группа $R\bar{3}c$ (167), параметры элементарной ячейки: $a = 5.5237(5) \text{ \AA}$; $c = 13.3672(4) \text{ \AA}$; $V = 353.13(5) \text{ \AA}^3$, позиции и координаты атомов: La(Sr) 6f (0 0 $\frac{1}{4}$); Mn 6b (0 0 0); O 18e (x 0 $\frac{1}{4}$)).

Анализ рентгенограмм пленки, полученной из порошка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати, показал присутствие преимущественной ориентации (параметр текстуры $G = 0.15(2)$). Кристаллиты ориентируются в направлении [001], что приводит к усилению рефлексов от плоскостей (001) и близких к ним. Так, на рис. 1 (кривая 1) показан фрагмент рентгенограммы исходного

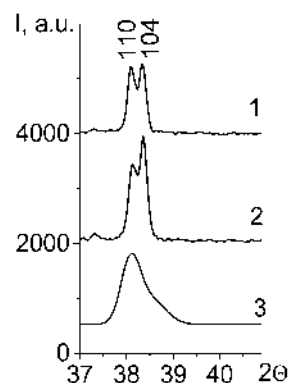


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм порошка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, $T_{\text{спек}} = 1630 \text{ К}$ (1), пленки из этого же порошка, полученной методом трафаретной печати, $T_{\text{обж}} = 1440 \text{ К}$ (2) и методом магнетронного напыления (3).

порошка, где приведены рефлексы (110) и (104), имеющие близкие значения структурных факторов и, соответственно, интенсивности рефлексов. В то же время интенсивность рефлекса (104) в пленке существенно увеличивается (кривая 2). Известно [12], что параметр текстуры показывает не только отсутствие (при $G=0$ или $G=1$) или присутствие (при $G \neq 0$ или $G \neq 1$) преимущественной ориентации, но позволяет охарактеризовать форму частиц: при $0 < G < 1$ частицы имеют пластинчатую форму, а при $G > 1$ — игольчатую. Исходя из полученных значений параметра текстуры (0.15) в случае нанесения пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати частицы имеют пластинчатую форму. Нанесенная пленка достаточно толстая (80 мкм), поэтому на рентгенограмме отсутствуют рефлексы от поликоровой подложки.

В пленке, полученной методом магнетронного напыления, также наблюдается преимущественная ориентация, но в направлении [110], которая приводит к усилению рефлексов от плоскостей (110) (рис. 1, кривая 3). Исходя из полученного значения параметра текстуры ($G=1.4(2)$) можно сделать вывод, что частицы имеют игольчатую форму. Это согласуется с данными работы [13], в которой указывается, что при магнетронном напылении $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ частицы располагаются в виде перпендикулярных к поверхности подложки нанокристаллических столбиков. Нанесенная методом магнетронного напыления пленка состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ имеет толщину 0.7 мкм, поэтому на рентгенограмме присутствуют рефлексы подложки. Согласно рентгеновским данным, пленка содержит перовскитную фазу, которая также характеризуется пространственной группой $R\bar{3}c$. Исследование пленки методом профильного рентгеновского анализа осложнено на-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления

Параметры	Метод трафаретной печати	Метод магнетронного напыления
Параметры элементарной ячейки		
a , Å	5.522(4)	5.529(7)
c , Å	13.384(6)	13.37(1)
V , Å ³	353.5(4)	354.0(7)
Координаты ионов		
O : x	0.571(4)	0.57(7)
Факторы достоверности		
χ^2	2.92	4.92
R_B , %	6.52	9.50
R_F , %	6.17	6.02

личием на рентгенограмме пиков подложки: для получения корректных данных уточнения кристаллографических параметров проводили одновременно для пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (в качестве исходных данных использовали параметры, полученные на порошках) и подложки поликора (Al_2O_3 , пространственная группа $R\bar{3}c$ (167), параметры элементарной ячейки: $a=4.7590(3)$ Å; $c=12.9939(8)$ Å; $V=254.86(3)$ Å³; позиции и координаты атомов: Al 12c (0 0 z); O 18l (x 0 $\frac{1}{4}$); $Z=0.3514(4)$, $x=0.317(2)$).

В табл. 1 приведены кристаллографические параметры пленок, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления при оптимальных условиях получения. Различия в приведенных значениях можно объяснить особенностями микроструктуры пленок. На рис. 2 пред-

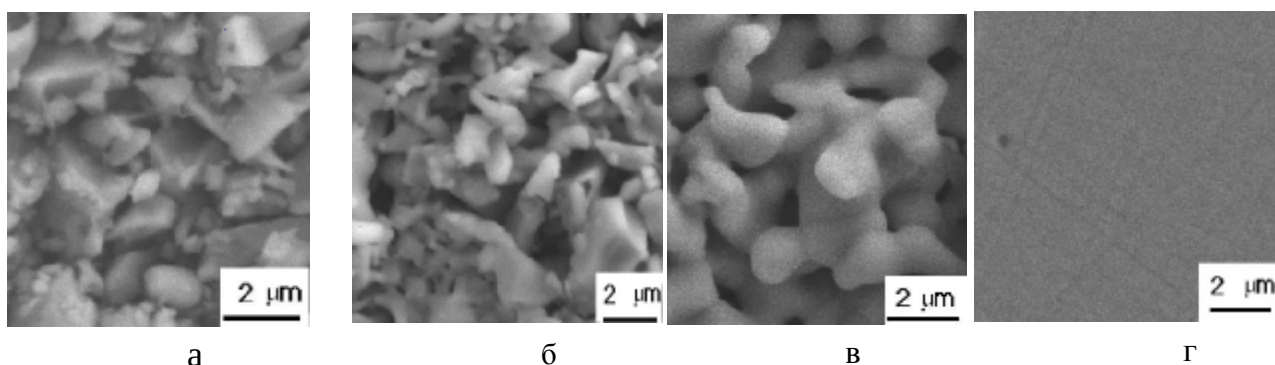


Рис. 2. Фотографии микроструктуры пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати с последующим обжигом при 1370 (а); 1440 (б); 1470 К (в) и пленки, полученной методом магнетронного напыления (г).

ставлены фотографии микроструктуры пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных трафаретной печатью и обожженных при разных температурах, а также пленки этого же состава, полученные методом магнетронного напыления. При обжиге пленки при температурах до 1320 К начинается взаимодействие между частицами (рис. 2, а). При температуре 1440 К частицы объединяются в более крупные, при этом изменяется соотношение границы и объема частиц в пленке. Пленки, полученные трафаретной печатью, имеют разные по размеру частицы в пределах 1–2 мкм, частицы меньшего размера заполняют пустоты между большими частицами (рис. 2, б). При более высоких температурах наблюдается начало плавления частиц, при этом образуются поры (рис. 2, в). Частицы пленок, полученных магнетронным напылением, плотно упакованы и располо-

жены на подложке в виде перпендикулярных к поверхности нанокристаллических столбиков с высотой 0.7 мкм и диаметром 100 нм, которые, как показали рентгеновские исследования, ориентированы в направлении 100. Размер зерен в пленке, полученной методом магнетронного напыления, практически не зависит от материала подложки и увеличивается с ростом температуры обжига.

На рис. 3 представлена температурная зависимость электросопротивления полученных пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. С повышением температуры обжига электросопротивление пленок, полученных методом трафаретной печати, падает, достигая минимума при 1440 К, что связано с процессом спекания частиц (см. рис. 2, б). Спекание частиц между собой приводит к снижению вклада в электросопротивление пленки межзеренных границ, где, согласно работам [10, 11], наблюдается структурная и магнитная разупорядоченность, а также отклонение химического состава от номинального и связанное с ним изменение соотношения $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. В работе [3] установлено, что изменение соотношения $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ при повышении температуры спекания керамических образцов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ влияет на положение точки Кюри, от которой зависит положение максимума на зависимости $R(T)$. Поэтому можно предположить, что сдвиг максимума $R(T)$ в пленках с различной температурой спекания, сопровождающий изменение электросопротивления пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (рис. 4), объясняется изменением соотношения $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. В отличие от пленки, полученной методом магнетронного напыления, пленки, полученные методом трафаретной печати, имеют более пористую структуру, что существенно влияет на соотношение $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и, соответственно, на положение точки Кюри.

Характер кривых $MR-T$ пленок, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления, типичен для манганитовых объемных поликристаллических образцов (рис. 5). На кривой $MR-T$ вблизи точки Кюри присутствует пик, который обусловлен ферромагнитным переходом [10, 11]. В пленках, полученных методом трафаретной печати, с ростом температуры обжига уменьшается доля межзеренной области в общем объеме, что влияет на спин-поляризационное тунелирование через границы зерен и на спин-зависимое рассеяние носителей заряда в межзеренной области. В результате с ростом температуры обжига пленок происходит смещение пика MR , при этом максимум (T_{max}) наблюдает-

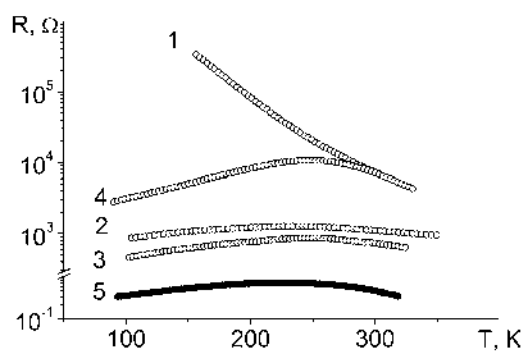


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати: $T_{\text{обж}} = 1370$ (1); 1420 (2); 1440 (3); 1470 К (4) и пленки, полученной методом магнетронного напыления (5).

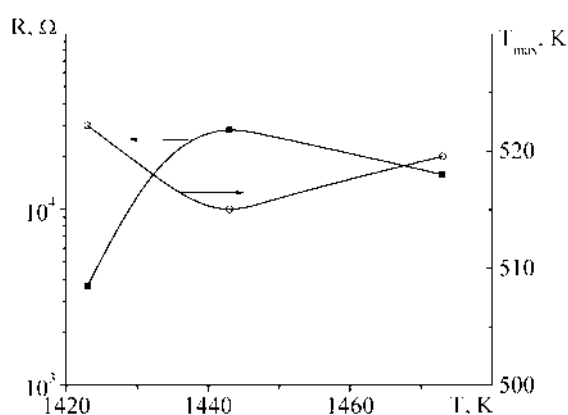


Рис. 4. Зависимость электросопротивления при комнатной температуре (R) и температуры максимума (T_{max}) от температуры обжига пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати.

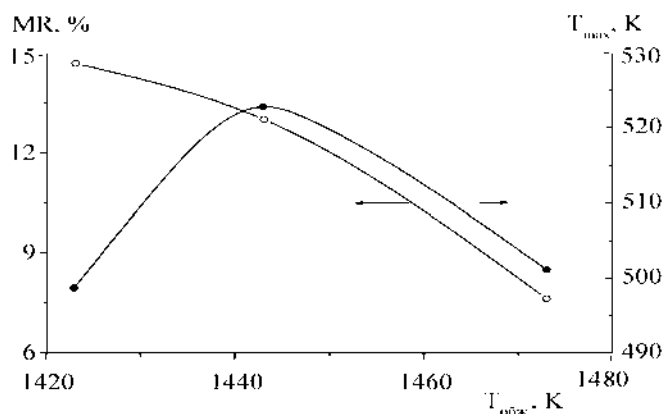
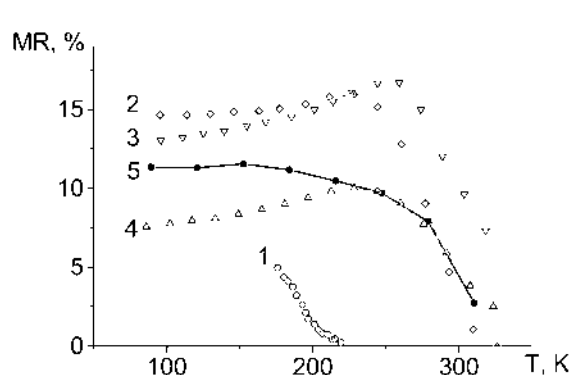


Рис. 5. Температурная зависимость магнитосопротивления пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати: $T_{\text{обж}}=1370$ (1); 1420 (2); 1440 (3); 1470 К (4) и пленки, полученной методом магнетронного напыления (5).

Рис. 6. Зависимость магнитосопротивления при комнатной температуре (MR) и температуры максимума (T_{max}) магнитосопротивления от температуры обжига пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати.

ся при 1440 К, который выше T_{max} пленки, полученной методом магнетронного напыления (рис. 6). Это связано с различием соотношения "граница—объем зерна" для разных методов получения пленок.

На рис. 7 показаны зависимости магнитосопротивления от величины магнитного поля при $T=300$ К и 77 К для пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления. Как видно из рис. 7, магниторезистивные свойства пленок, полученных методом трафаретной печати (1440 К) и методом магнетронного напыления близки. В табл. 2 приведены основные электрофизические характеристики пленок, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления. Как видно из приведенных данных, получение пленок методом трафаретной печати целесообразно проводить при температурах около 1440

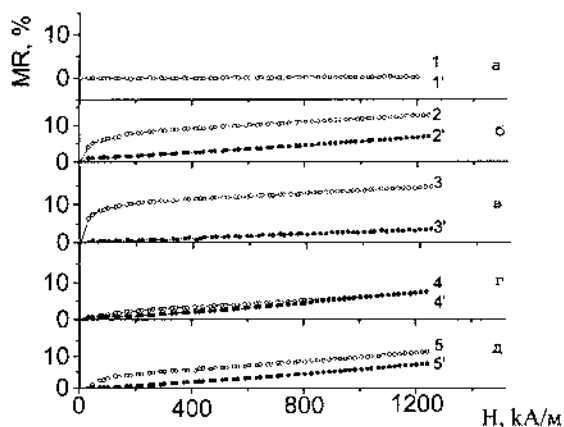


Рис. 7. Зависимость магнитосопротивления (MR) пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методом трафаретной печати (а—г) и магнетронного напыления (д) от величины приложенного магнитного поля: $T_{\text{обж}}=1370$ (а); 1420 (б); 1440 (в); 1470 К (г). Измерения проведены при 77 К (1—5); 300 К (1'—5')).

Т а б л и ц а 2

Электрофизические параметры пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученных методами трафаретной печати и магнетронного напыления

$T_{\text{обж}}, \text{ K}$	$H=0$		$H=1200 \text{ кА/м}$		$H=0$		$H=1200 \text{ кА/м}$	
	$T_{\text{max}}, \text{ K}$	R_{max}, Ω	$T_{\text{max}}, \text{ K}$	R_{max}, Ω	$T_{\text{max}}, \text{ K}$	$MR_{\text{max}}, \%$	$T_{\text{max}}, \text{ K}$	$MR_{\text{max}}, \%$
Метод трафаретной печати								
1420	508	974	500	818	498.7	14.7	—	12.54
1440	521	878	518	735	522.8	13.0	—	14.22
1470	517	10700	520	645	501.1	7.0	—	7.05
Метод магнетронного напыления								
	500	0.61	500	0.55	500	10.25	—	7.32

К, при этом пленка обладает оптимальными электрофизическими свойствами.

Таким образом, в работе показана возможность получения пленок манганитов состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методами трафаретной печати, которые по ряду электрофизических свойств не уступают пленкам, полученным методом магнетронного напыления. Определены температуры обжига, при которых пленки, полученные методом трафаретной печати, обладают оптимальными электрофизическими свойствами.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей плівок складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, одержаних методами трафаретного друку і магнетронного напылювання. Визначено температурні режими, при яких плівки, отримані методом трафаретного друку, мають оптимальні електрофізичні властивості. Було показано, що по деяким технічним параметрам отримані плівки не поступають плівкам, нанесеним за допомогою магнетронного напылювання.

SUMMARY. A comparative analysis of electrophysical properties of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ films, which were prepared by screen printing and magnetron sputtering, has been carried out. The temperature conditions, which ensure optimal electrophysical properties of the films obtained by screen printing, have been defined. Some technical

characteristics of synthesized films have been shown to compete with those obtained by magnetron sputtering.
Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

1. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
2. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mat. Sci. Lett. -2000. -№ 19. -Р. 31.
3. Белоус А. Г., Вьюнов О. И., Паикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
4. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // Appl. Phys. Lett. -**73**, № 3. -Р. 396—398.
5. Huang Y-H., Xu Z-G., Yan C-H. // Solid State Communications. -2000. -**114**. -Р. 43—47.
6. Товстолиткін О.І., Погорілий А.М., Лежненко І.В. та ін. // Металлофізика і новіші технології. -2003. -**25**, № 2. -С. 147—157.
7. Haghir-Gosnet A-M., Renard J-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**, № 8. -Р. R127—R150.
8. Ghosh B., Brar L.K., Jain H. // Ibid. -2004. -**37**. -Р. 1548—1553.
9. Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А. и др. // Тез. IV Международ. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". -Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ, 2004.
10. Gross R. A., Buchner B., Freitag B.H. et al. // J. Magn. Mat. -2000. -**211**, № 1-3. -Р. 150—159.
11. Hwang H., Cneong S., Ong N., Batlogg B. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**77**, № 10. -Р. 2041—2044.
12. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -Р. 54, 55.
13. Погорельий А.Н., Лежненко И.В., Товстолиткин А.И. и др. // Сб. тез. IV Международ. украинско-русского семинара "Нанофизика и нанoeлектро-ника". -2003. -С. 23, 24.

Поступила 14.02.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, Н.В. Стефанияк, С.Л. Василюк

ЗАРЯДСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН *

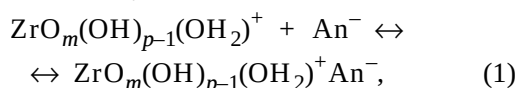
Синтезированы композиционные неорганические мембраны на основе оксидной керамики (инертный носитель) и гидратированного диоксида циркония (ионообменная составляющая). На основании результатов измерения мембранного потенциала показано, что полученные мембраны проявляют ионселективные свойства как в кислой (по отношению к анионам), так и в щелочной (к катионам) среде в интервале концентраций 0.01—0.1 М для 1-1 зарядного электролита. Установлено, что числа переноса противоионов возрастают при увеличении содержания ионообменной составляющей и достигают 0.92.

Технологические циклы многих промышленных отходов, в том числе и растворимых неорганических соединений. Для очистки слабokonцен-

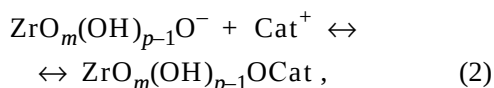
* Работа выполнена в рамках программы УНТЦ (грант № 1183).

трированных растворов от таких примесей перспективным является электродиализ, позволяющий осуществлять непрерывное извлечение как катионов, так и анионов с одновременным концентрированием извлекаемых компонентов [1—3]. Данный метод основан на использовании катионо- и анионообменных зарядселективных мембран, изготавливаемых, как правило, на основе органических полимеров. Однако наличие в растворах окислителей (таких, например, как хлор или хромат-ионы) может приводить к необратимому ухудшению свойств мембран, особенно анионселективных, вплоть до их полной деструкции. Цель настоящей работы — получение и исследование зарядселективных свойств мембран с повышенной устойчивостью по отношению к действию окислителей.

Известно, что высокой стабильностью в агрессивных средах характеризуются неорганические мембраны на основе оксидов и кислых солей многовалентных металлов [4]. Показано, что использование композиционных оксидных керамических мембран, содержащих гидрофосфат циркония — неорганический катионит, является достаточно эффективным в процессах электродиализа [5]. Гидратированные оксиды металлов IV группы, в частности Zr, в зависимости от pH среды обладают способностью к ионному обмену как по кислотному:



так и по щелочному механизму [6—8]:



здесь m и p — целые числа.

Это позволяет предположить возможность использования гидратированного диоксида циркония $\text{ZrO}_m(\text{OH})_p$ (ГДЦ) как ионообменного наполнителя для приготовления зарядселективных керамических мембран, характеризующихся амфотерными свойствами.

В настоящей работе в качестве носителя мембраны была использована инертная керамическая матрица, состоящая из Al_2O_3 (70 %) и ZrO_2 (30 %). Диаметр пор матрицы составлял 0.19 мкм при общей пористости 45 %, а удельная поверхность — 4.5—5 м²/г. Все мембраны имели форму трубок, внутренний диаметр которых достигал 1.5 см, толщина стенок — 1 мм.

Керамическую матрицу поэтапно заполняли гидратированным диоксидом циркония. Заполне-

ние осуществляли с использованием золь-гель метода путем непосредственного осаждения частиц ионообменной составляющей в объеме матрицы. Золь $\text{ZrO}_m(\text{OH})_p$ вводили в объем матрицы, последнюю обрабатывали раствором аммиака, промывали деионизированной водой и высушивали при 423 К. Для более полного заполнения пор матрицы ионообменную составляющую вводили многократно (до 7 раз).

Мембраны были исследованы методом ртутной порометрии при помощи порометра Promoter 2000. Образцы были предварительно высушены при температуре 435 К и выдержаны в эксикаторе над силикагелями.

Для определения полной анионообменной емкости по ионам Cl^- (A_{Cl^-}) навеску образца обрабатывали 0.1 М раствором HCl в статическом режиме на протяжении 24 ч. Мембраны промывали деионизированной водой до pH 6–7 и обрабатывали 50 см³ 0.1 М NaOH. Содержание Cl^- в элюате определяли по результатам потенциометрического титрования раствором AgNO_3 согласно методике [9]. Элюат предварительно подкисляли 0.1 М раствором HNO_3 . На основании полученных результатов рассчитывали полную анионообменную емкость мембран.

Полную катионообменную емкость мембран (A_{Na^+}) определяли следующим образом. Мембраны обрабатывали 0.1 М раствором NaOH 24 ч, промывали деионизированной водой до нейтральной реакции, обрабатывали 50 см³ 0.1 М HCl и анализировали элюат на содержание Na^+ посредством пламенного фотометра ПФМ-У 4.2.

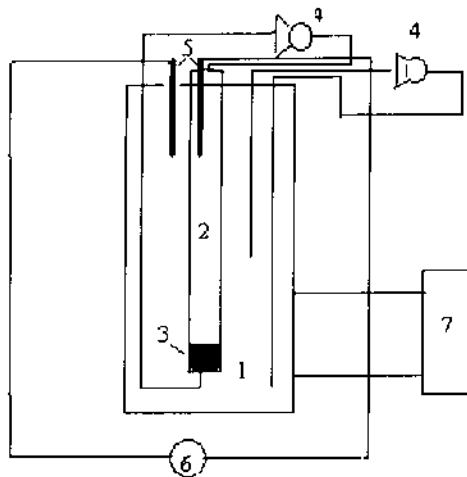


Рис. 1. Экспериментальная установка для измерения мембранного потенциала: сосуд (1); трубчатая мембрана (2); пробка (3); насосы (4); хлорсеребряные электроды (5); вольтметр (6); термостат (7).

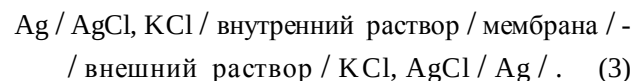
Числа переноса Cl^- и Na^+ , определенные потенциометрическим методом, оценивали на основе результатов измерения мембранного потенциала [10]. Работу проводили в экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. В стеклянный сосуд, который содержал раствор 1,1-зарядного электролита (внешний раствор) помещали исследуемую мембрану, заполненную раствором этого же электролита (внешний раствор). Одно из отверстий мембран было изолировано. Циркуляция внутреннего и внешнего растворов осуществлялась по двум независимым цепям с помощью перистальтического насоса Zalimp PP 2-15. Скорость циркуляции составляла $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Во внешнем и внутреннем растворах располагались хлорсеребряные электроды сравнения. Мембранный потенциал регистрировали с помощью высокоомного вольтметра В7-34А. В случае, когда использовались щелочные растворы, сосуд и мембрана были изолированы от внешней среды. Кроме того, через внешний раствор барботировали азот. Температуру на заданном уровне (298 K) поддерживали при помощи термостата UTU-2/77. В качестве электролита использовали растворы HCl или NaOH . Концентрация внешнего раствора (C_1) составляла 0.01 M , в то время как концентрацию внутреннего раствора (C_2) варьировали от 0.015 до 0.1 M . Соотношение объемов внутреннего и внешнего растворов составляло $1:25$.

Сорбционные эксперименты и измерения мембранных потенциалов проведены при температуре $298 \pm 0.5 \text{ K}$.

Полная анионообменная емкость мембран как функция числа заполнений матрицы ионообменной составляющей (n) представлена на рис. 2. Из рисунка следует, что уже исходная керамическая матрица содержит некоторое количество анионообменных групп. Величина A_{Cl^-} заметно возрастает по мере увеличения числа заполнения до 4. Дальнейшее введение ионита в объем мембраны не приводит к существенному увеличению ее анионообменной емкости. Зависимость $A_{\text{Na}^+} - n$ носит аналогичный характер. На основании порометрического анализа средний диаметр пор был оценен как 180 ($n=1$), 140 ($n=4$) и 83 ($n=7$) нм. Таким образом, введение ионообменной составляющей в матрицу приводит к уменьшению размеров пор последней.

Как и следовало ожидать, поэтапное введение ионообменной составляющей в матрицу мембраны оказывает влияние на зарядселективные свойства последней. Так, при измерении мембран-

ного потенциала во всех случаях зарегистрирована ЭДС, возникающая в цепи:



Для исходной матрицы начальная величина ЭДС составляла $\approx 10 \text{ мВ}$ и уменьшалась до 0 в течение $1-2$ мин, что свидетельствовало о выравнивании концентраций раствора электролита во внешнем и внутреннем растворе и, следовательно, об отсутствии зарядселективных свойств у исследуемой мембраны.

Для мембран, модифицированных $\text{ZrO}_m(\text{OH})_p$ ЭДС стабилизировалась на протяжении некоторого промежутка времени. Период стабилизации зависел как от числа заполнений ионообменной составляющей, так и от концентрации внутреннего раствора. При концентрации внутреннего раствора 0.015 M время стабилизации составляло примерно 30 мин для мембраны с однократным заполнением и уменьшалось до 5 мин для мембран с семикратным заполнением. В то же время при концентрации 0.1 M ЭДС стабилизировалась на протяжении 6 ($n=1$) и 3 ч ($n=7$). Таким образом, мембраны, содержащие ионообменную составляющую, представляют собой барьер, который практически не пропускает ионы того или иного знака заряда. В связи с этим выравнивание концентраций путем диффузии становится невозможным.

Полученные результаты дают основание полагать, что в данном случае исследованные мембраны проявляют зарядселективные свойства и

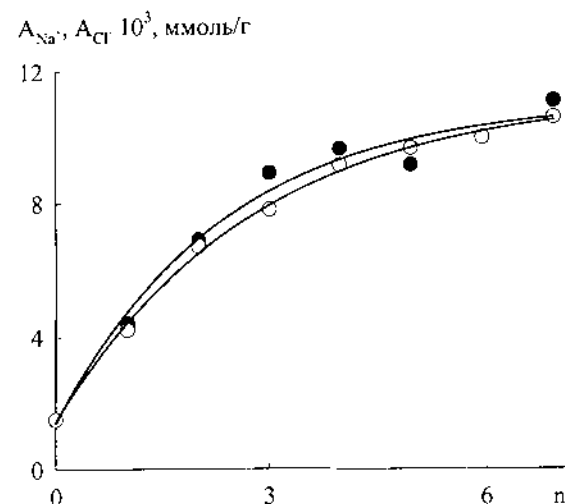


Рис. 2. Зависимость полной катионообменной (O) и анионообменной (O) емкостей керамических мембран от числа заполнений (n) ионообменной составляющей.

регистрируемая ЭДС соответствует мембранному потенциалу E_M .

Зависимости мембранного потенциала от $\log(C_{\text{Cl}^-,1}/C_{\text{Cl}^-,2})$, где $C_{\text{Cl}^-,1}$ и $C_{\text{Cl}^-,2}$ — концентрации внешнего и внутреннего растворов соответственно, приведены на рис. 3.

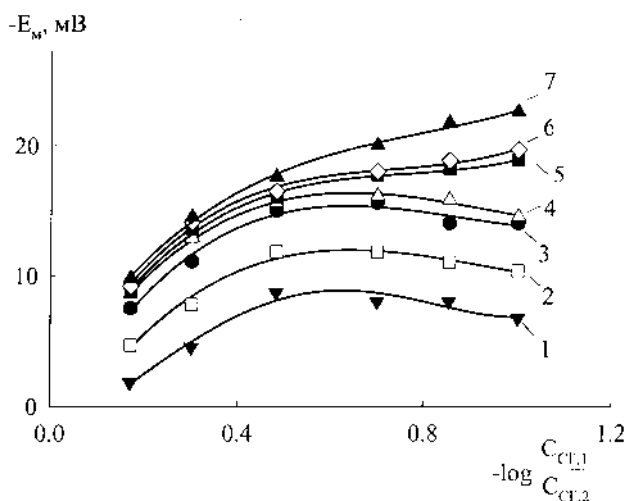


Рис. 3. Зависимость мембранного потенциала от $\log(C_{\text{Cl}^-,1}/C_{\text{Cl}^-,2})$ для мембран, содержащих 1 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 5 (5); 6 (6) и 7 (7) слоев ГДЦ.

Из рисунка следует, что данные зависимости не могут быть аппроксимированы линейными функциями. В случае мембран с малыми числами заполнения ионообменной составляющей ($n=1-4$) кривые $E_M - \log(C_{\text{Cl}^-,1}/C_{\text{Cl}^-,2})$ проходят через максимум, соответствующий концентрации внутреннего раствора 0.3 М. При более высоких числах заполнения величины мембранных потенциалов возрастают с увеличением концентрации внутреннего раствора от 0.015 до 0.1 М и представленные зависимости носят обратнoэкспоненциальный характер. Кривые $E_M - (C_{\text{Na}^+,1}/C_{\text{Na}^+,2})$ практически совпадают с таковыми, полученными для растворов HCl и поэтому не приводятся.

Отклонение E_M от теоретически рассчитанного значения обусловлено наличием доннановских потенциалов на границе фаз мембрана — раствор. В общем виде мембранный потенциал можно представить в виде суммы диффузионного ($E_{\text{диф}}$) и двух доннановских потенциалов ($E_{\text{дон}}$) [10], из которых доннановский потенциал, возникающий со стороны менее концентрированного раствора, берется с обратным знаком:

$$E_M = E_{\text{диф}} - E_{\text{дон},1} + E_{\text{дон},2}. \quad (4)$$

Известно, что уравнение, связывающее мем-

бранный потенциал и число переноса потенциалопределяющих ионов (t), имеет вид [10]:

$$E_M = \frac{RT}{zF} \left[\ln \frac{a_1}{a_2} \pm (z_+ - z_-) \int_1^2 (1-t) d \ln a_{\pm} \right], \quad (5)$$

где a_1 и a_2 — соответственно активности потенциалопределяющих ионов в менее и более концентрированных растворах, z — заряд потенциалопределяющих ионов, индексы "+" и "-" относятся соответственно к катионам и анионам, R — универсальная газовая константа, F — константа Фарадея, T — температура, z — заряд ионов, $a_{\pm}$ отвечает активности потенциалопределяющих и коионов в растворе, концентрация которого варьируется, интегрирование производится в пределах концентраций раствора, которые отвечают активностям потенциалопределяющих ионов от a_1 до a_2 . Предполагается, что $a_+ = a_-$. Для 1,1-зарядного электролита высокой концентрации это предположение является полностью справедливым. Кроме того, в этом случае величины активности потенциалопределяющих и коионов отвечают их концентрациям. Знак "+" перед интегральной частью уравнения (5) соответствует случаю, когда изменяется концентрация электролита в более концентрированном растворе. Если варьируется концентрация менее концентрированного раствора, знак перед интегралом изменяется на противоположный.

Как следует из равенства (5), в случае, когда потенциалопределяющими являются ионы Cl^- и изменяется содержание HCl в более концентрированном растворе, справедливо уравнение:

$$\frac{d \left(E_M - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-,1}}{C_{\text{Cl}^-,2}} \right)}{d \ln C_{\text{Cl}^-,2}} = 2 \frac{RT}{F} (1 - t_{\text{Cl}^-}). \quad (6)$$

Таким образом, числа переноса Cl^- могут быть найдены из производной функции, описывающей зависимость $E_M - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-,1}}{C_{\text{Cl}^-,2}}$ от $\ln C_{\text{Cl}^-,2}$.

В случае, если потенциалопределяющими являются ионы Na^+ , получаем:

$$\frac{d \left(E_M + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Na}^+,1}}{C_{\text{Na}^+,2}} \right)}{d \ln C_{\text{Na}^+,2}} = -2 \frac{RT}{F} (1 - t_{\text{Na}^+}), \quad (7)$$

откуда могут быть рассчитаны числа переноса Na^+ .

Зависимости величин $E_M - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-,1}}{C_{\text{Cl}^-,2}}$ от

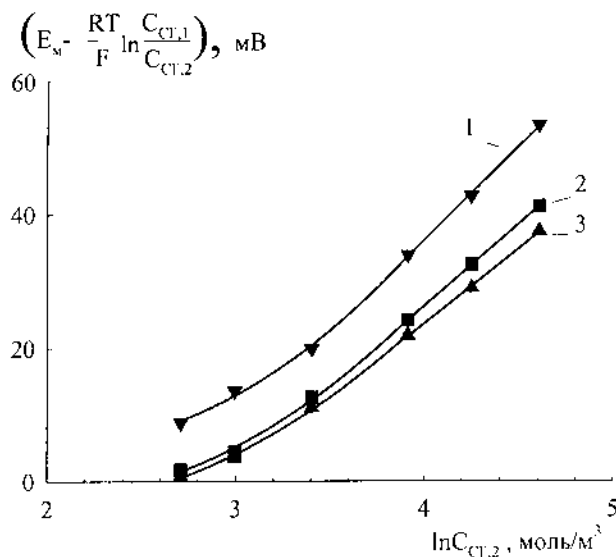


Рис. 4. Зависимость $E_m - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl^-,1}}{C_{Cl^-,2}}$ от $\ln C_{Cl^-,2}$ для мембран, содержащих 1 (1); 5 (2) и 7 (3) слоев ГДЦ.

$\ln C_{Cl^-,2}$ для некоторых мембран представлены на рис. 4. Видно, что во всех случаях существует отклонение E_m от теоретически рассчитанных значений диффузионного потенциала $\frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl^-,1}}{C_{Cl^-,2}}$, причем данное отклонение увеличивается с возрастанием концентрации внутреннего раствора.

Значения чисел переноса Cl^- были рассчитаны из углов наклона кривых $E_m - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl^-,1}}{C_{Cl^-,2}}$ —

$\ln C_{Cl^-,2}$ к осям абсцисс. Аналогичным образом получены числа переноса Na^+ . Величины t_{Cl^-} и t_{Na^+} как функции концентрации внутреннего раствора приведены на рис. 5. Видно, что во всех случаях возрастание концентрации раствора приводит к уменьшению величины t_{Cl^-} . Тем не менее поэтапное заполнение пор мембраны ионообменной составляющей приводит к увеличению чисел переноса Cl^- . Так, при однократном нанесении ионообменной составляющей на инертную керамическую подложку величина t_{Cl^-} уменьшается от 0.79 до 0.46 при изменении концентрации раствора HCl от 0.015 до 0.1 М. При этом для ионов Cl^- число переноса оказывается даже несколько меньшим, чем для H^+ , что свидетельствует о более высокой подвижности коионов по сравнению с таковой для противоионов. В этом случае последние являются по-

тенциалоопределяющими. Об этом свидетельствует изменение угла наклона к оси абсцисс кривой $E_m - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Cl^-,1}}{C_{Cl^-,2}}$ [8]. В то же время для мем-

браны с $n=7$ величина t_{Cl^-} составляет 0.57 при концентрации внутреннего раствора 0.1 М и достигает 0.92 при 0.015 М. Таким образом, t_{Cl^-} для мембран с высокой степенью заполнения ионообменной составляющей сопоставимы с числами переноса ионов для гетерогенных мембран на основе органических полимеров [11]. Возрастание чисел переноса при снижении концентрации раствора связано, очевидно, с увеличением толщины двойного слоя в порах мембраны. Результатом увеличения количества ионообменной составляющей в порах матрицы является уменьшение радиуса пор и увеличение плотности поверхностного заряда, что способствует улучшению зарядселективных свойств мембран. Между тем данные рис. 2 свидетельствуют о том, что использованная методика не позволяет ввести в матрицу ионообменную составляющую в таком количестве, которое обеспечивало бы идеальную селективность мембраны.

Таким образом, показано, что композиционные материалы на основе инертной керамической матрицы, содержащей амфотерный ионит $ZrO_m(OH)_p$, в зависимости от состава среды проявляют как катион-, так и анионселективные свойства в интервале концентраций 0.01—0.1 М для 1,1-зарядных кислот или щелочей. Повышение

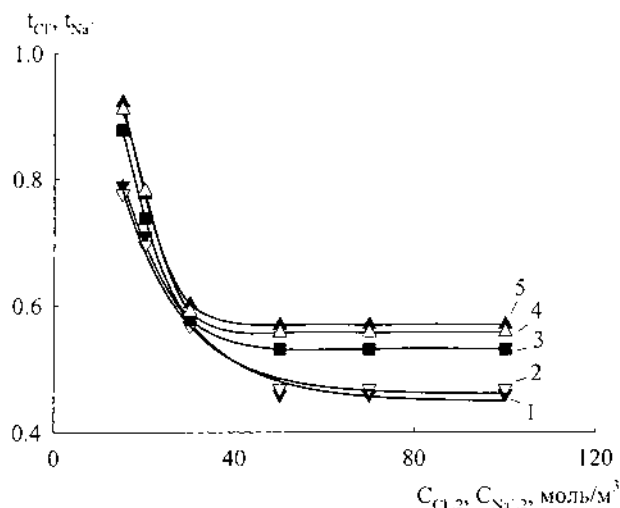


Рис. 5. Зависимость чисел переноса Cl^- (1, 3, 5) и Na^+ (2, 4) от концентрации внутреннего раствора для мембран, содержащих 1 (1, 2), 5 (3) и 7 (4, 5) слоев ГДЦ.

концентрации электролита приводит к снижению селективности мембран. Тем не менее выраженная тенденция к улучшению селективности по мере увеличения количества ионообменной составляющей в порах матрицы позволяет предположить возможность получения мембран, которые характеризовались бы значительной селективностью и в области высококонцентрированных растворов. Дальнейшее улучшение зарядовой селективности мембран возможно, очевидно, при совершенствовании методов их синтеза.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано композиційні неорганічні мембрани на основі оксидної кераміки (інертна підложка) та гідратованого діоксиду цирконію (іонообмінна складова). На основі результатів вимірювання мембранного потенціалу показано, що отримані мембрани виявляють йонселективні властивості як у кислому, так і в лужному середовищі в інтервалі концентрацій 1-1 зарядного електроліту 0.01—0.1 М. Встановлено, що числа переносу протийонів збільшуються при підвищенні вмісту іонообмінної складової та досягають 0.92.

SUMMARY. The composite inorganic membranes based on oxide ceramics (inert substrate) and hydrated zirconium dioxide (ion-exchange component) were synthesized.

The membrane potential measurements showed, that the obtained membranes demonstrate ion-selective properties both in acidic (towards anions) and alkaline (towards cations) media within the concentration interval of 0.01—0.1 M for 1:1 electrolyte. It was found, that transport numbers of counter ions increase with an increase in amount of ion-exchange component and reach 0.92.

1. Katz P. Ultrapure Water. -1999. -**16**, № 4. -P. 52—57.
2. Гребенюк В. Электродиализ. -Киев: Техника, 1976.
3. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering. -London: Alresford Press, 1993.
4. Koruta J. Ions, Electrodes and membranes. -Chichester, UK.: Wiley, 1991.
5. Linkov V.N., Belyakov V.N. // Sep. and Pur. Techn. -2001. -**25**, № 1—3. -P. 57—63.
6. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
7. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. -М.: Энергоатомиздат. 1987.
8. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Dover, 1995.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
10. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
11. Hale D.K., McCauley D.J. // Trans. Faraday Soc. -1961. -**57**, № 1. -P. 135—149.

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

Поступила 17.12.2004

УДК 661.183.1

С.С. Ставицкая, В.Е. Гоба, А.Н. Томашевская, Н.Т. Картель

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АЭРОГЕЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ САЖ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Установлено влияние строения и происхождения образцов технического углерода, а также условий их термообработки (температуры, природы газовой среды), предварительной пропитки активирующими добавками и других факторов на конечные характеристики углеродных аэрогелей — плотность, удельную поверхность, сорбционную способность.

Среди новых углеродных материалов (УМ), которые в зависимости от исходного материала и способов обработки могут обладать разнообразными формами, физико-механическими и химическими свойствами, существенный интерес представляют УМ аэрогельного типа с низкой плотностью.

Углеродные материалы с низкой плотностью — углеродные аэрогели (УА) как новый тип аэ-

рогелей впервые были получены в конце 80-х годов XX столетия [1, 2] пиролизом органических аэрогелей — резорцинол-формальдегидной смолы при температурах от 250 до 600 °С в токе азота с последующей высокотемпературной активацией углекислым газом при 900—1000 °С. Все последующие исследования посвящены синтезу и изучению структурных характеристик, адсорбционных и электрофизических свойств углерод-

© С.С. Ставицкая, В.Е. Гоба, А.Н. Томашевская, Н.Т. Картель, 2006

ных аэрогелей [4—8]. Подробно изучалось влияние соотношения исходных компонентов [4], термостабильности выбранных смол [5], растворителей (в основном спиртов) [6], наличия катализаторов в процессе полимеризации ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 [7]), сшивающих агентов, например меламина [8], на конечные свойства получаемых УА. Обычно для синтеза в качестве исходных использовали резорцинол-формальдегидную, фенол-фурфуроловую, меламин-формальдегидную, полиуретановую, фенол-формальдегидную, реже — поливинилхлоридную системы [9]. Известны случаи получения металл (медь)-содержащих УА [10] для улучшения электропроводящих и других свойств последних. В [11, 12], например, синтезированы углеродные материалы с низкой плотностью путем карбонизации полимерных соединений, в том числе и вспученных, с использованием разных обработок и неорганических добавок. Преимуществом такого типа УА перед другими является возможность получения формированных изделий уже на стадии синтеза, с заданной структурой. В качестве наполнителя был использован тонкодиспергированный NaCl . Возможность синтеза углеродсодержащих композитов с низкой плотностью — поликарбидов кремния, титана, бора, урана и алюминия была показана в [13].

Интерес к материалам аэрогельного типа обусловлен разнообразными возможностями их использования в химической технологии и электротехнике благодаря их высокой, уникальной пористости, электропроводности, коррозионной и кислотной устойчивости, биостабильности. Их применяют в качестве перспективных электродов в высокочастотных источниках тока, в топливных элементах, при разделении и выделении ионов тяжелых металлов и других ионов, адсорбции газов (в частности, в качестве "контейнеров" для хранения водорода и метана [7]), наполнителей хроматографических колонок, в качестве носителей катализаторов и самих катализаторов, теплоизоляторов и различных фильтров [3, 4, 7, 8, 10—14]. Можно также ожидать, что эти низкоплотные углеродные материалы, как правило, с однороднопористой структурой найдут свое применение также в биохимии и в медицине как поглотители токсичных и носители лечебных веществ и т.п.

Между тем, в литературе главное внимание уделялось способам получения УА, их свойствам и мало исследовались возможности направленного изменения пористой структуры, химической природы поверхности приготовленных УА, например, с помощью специальных обработок и на-

правленного модифицирования. Поэтому поиск новых путей синтеза и новых форм УА является весьма актуальным.

В настоящей работе в качестве исходного вещества для получения УА были использованы образцы тонкодисперсных саж (технического углерода) — П-701, которые готовят термическим разложением природного газа, и П-803, полученные термоокислительным разложением жидких углеводородов. Эти образцы различались исходной кажущейся плотностью (d) — 470 и 240 мг/см^3 соответственно, и степенью графитизации, которая для П-803 была значительно более высокой, чем для П-701. Предполагалось, что изменение (уменьшение) плотности этих веществ может быть достигнуто за счет образования пустот при выгорании внутренней области частиц сажи, представленных обычно так называемым "неорганизованным" углеродом, тогда как внешнюю обкладку, как правило, составляют более упорядоченные кристаллиты углерода [15]. На такой процесс, происходящий в окислительной атмосфере при действии высокой температуры, могут влиять температурный режим, длительность обработки, природа газовой атмосферы и др.

Особенности строения элементарной структуры технического углерода как наиболее тонкодисперсного материала дают основание считать, что при термической окислительно-деструктивной обработке его (как исходного вещества) можно получать углеродные аэрогели. Действительно, сажи характеризуются сильно развитой цепочной структурой; частицы сажи, как известно [15], состоят из большого числа псевдографитных кристаллитов углерода и аморфного ("неорганизованного") углерода. Отдельные элементарные частицы имеют приблизительно сферическую форму. Жесткие цепочки частиц, определяющие структурность сажи, состоят из частиц почти одинакового диаметра — от 100 до 2500 Å.

В окислительной атмосфере под действием высокой температуры внутренняя часть частиц должна выгорать значительно быстрее с образованием пустот. Реакционная способность и свойства технических саж в значительной мере определяются размерами первичных сажевых агрегатов, состоящих из элементарных частиц в виде жестких цепочек.

В настоящей работе были изучены условия получения углеродных материалов аэрогельного типа на основе технического углерода и установлено влияние природы исходного УМ, газовой атмосферы, температурного режима, длительно-

Т а б л и ц а 1

Воздействие γ -облучения и ультразвука на образцы технического углерода различной природы

Условия обработки	Сажа П-701		Сажа П-803	
	d , мг/см ³	W_s , см ³ /г	d , мг/см ³	W_s , см ³ /г
Исходный образец	470	0.026	240	0.047
γ -Облучение* (Рад)	различными дозами:			
50	750	0.015	220	0.050
300	510	0.018	240	0.032
500	750	0.017	230	0.044
Ультразвук:				
$\tau=30$ мин	750	0.013	240	0.045
$\tau=60$ мин	440	0.020	230	0.050

* Облучение осуществляли в вакуумированных ампулах (обычно по 0.5 г сорбента); τ — время обработки.

сти обработки и других факторов на конечные свойства синтезированных УА — кажущуюся плотность, степень обгара, сорбционную способность по парам бензола, которые определяли стандартными методами [16]. Изучалась также устойчивость названных образцов технического углерода к воздействию ультразвука и γ -облучения, а также возможность "химической" активации сажевых частиц. В последнем случае образцы предварительно обрабатывали веществами, которые могли бы при последующей термической обработке разлагаться на газообразные продукты непосредственно внутри частиц сажи, что должно было способствовать их разрыхлению и снижению плотности. С этой целью использовали пропитку образцов технического углерода растворами ацетата или бикарбоната аммония, или двухстадийную пропитку серной кислотой и бикарбонатом аммония. Термообработку проводили в атмосфере воздуха, уголекислоты, паров воды, водорода или аргона.

С целью увеличения степени дисперсности углеродные сажи разной природы подвергали действию ультразвука и γ -облучению. При этом было изучено влияние времени обработки, дозы облучения на изменение дисперсности сажи и их свойства (табл. 1).

Как оказалось, действие ультразвука (30 мин) на сажу П-701 похоже на воздействие вибрационного помола, при котором происходит распад цепочной структуры на отдельные фрагменты,

уменьшается пористость [15]. О повышении дисперсности системы свидетельствует и увеличение кажущейся плотности (d), то есть плотности упаковки (табл. 1), уменьшение пористости (сорбционной способности) по бензолу (W_s) [16].

Обработка жестким γ -облучением (50—500 Рад) также способствует повышению степени дисперсности. Изменение структурности обработанных образцов сажи П-701 было подтверждено и данными рентгеноструктурного анализа. Для сажи марки П-803 в аналогичных условиях названные характеристики не изменяются (табл. 1).

Существенная разница конечных характеристик получаемых материалов наблюдалась и при термообработке образцов П-701 и П-803 при температурах 600—900 °С в присутствии паров воды, уголекислоты, воздуха. Такую окислительно-деструктивную обработку — высокотемпературную активацию использовали для снижения плотности тонкодисперсных сажей с целью получения на их основе аэрогелей. При этом были изучены оптимальные условия получения УА, определены основные параметры активации, влияние различных факторов на конечные свойства углерода: температурный режим, время контакта образца с активирующим агентом, природа исходного материала и используемого окислителя. Контроль качества полученных образцов осуществляли по величинам их плотности d , степени обгара (m), сорбционной емкости по C_6H_6 (W_s). Полученные данные приведены в табл. 2 и рис. 1, 2.

Поскольку пористая структура (не путать со структурностью — степенью соединения сажевых частиц), под которой понимают внутреннее стро-

Т а б л и ц а 2

Характеристики образцов после термообработки сажи П-701 (исходная плотность $d=470$ мг/см³; сорбция бензола $W_s=0.026$ см³/г)

Газовая среда	T , °С	τ , ч	m , %	d , мг/см ³	W_s , см ³ /г
H ₂ O	600	30	45	460	0.126
H ₂ O	700	20	69	320	0.170
H ₂ O	900	3	90	160	1.100
CO ₂	800	50	30	270	0.440
CO ₂	900	40	54	80	0.730
Воздух+CO ₂	900	20	50	90	0.700

П р и м е ч а н и е. T — температура обработки образцов; τ — время обработки; m — обгар сажи.

ение частиц, проявляется в сажах только после их длительного, глубокого окисления атмосферным кислородом при 450 °С в течение 50 ч [15], в данной работе, где были использованы подобные условия только в исключительных случаях (табл. 2), не приводятся характеристики пористой структуры (объем пор определенного размера, распределение пор по радиусам, геометрическая поверхность пор и т.п.). Были получены величины удельной поверхности исходных образцов и наиболее перспективных материалов аэрогелевого типа [16]. Эти величины составляли для П-701 и П-803 25 и 21 м²/г соответственно, а для низкоплотных образцов с $d = 80\text{--}90$ мг/см³ — 86 и 91 м²/г.

Из данных табл. 2 и рис. 1, 2, на которых приведены типичные кривые изменения обгара и кажущейся плотности образцов, происходящие при их термообработке, видно, что для менее графитизированных образцов П-701 наряду с обгаром, вызванным образованием фазовых оксидов углерода, наблюдалось значительное увеличение сорбционной способности по бензолу и уменьшение кажущейся плотности. На процессы заметно влияет температура обработки (табл. 2, рис. 2). В определенных условиях (900 °С, обработка водяным паром или СО₂) могут быть получены образцы с кажущейся плотностью 160–90 мг/см³ — углеродные аэрогели. Была найдена существенная

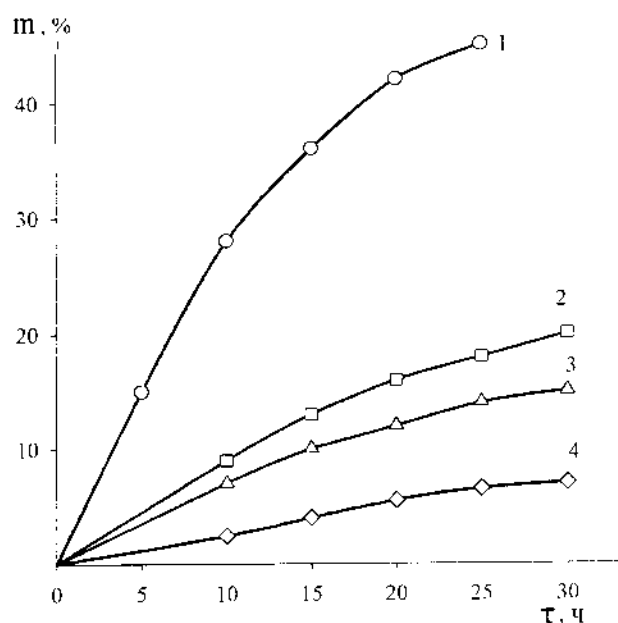


Рис. 1. Изменение обгара ($m, \%$) саж П-701 (1, 3) и П-803 (2, 4) в атмосфере СО₂ от времени в результате термообработки при 600 (3, 4) и 800 °С (1, 2).

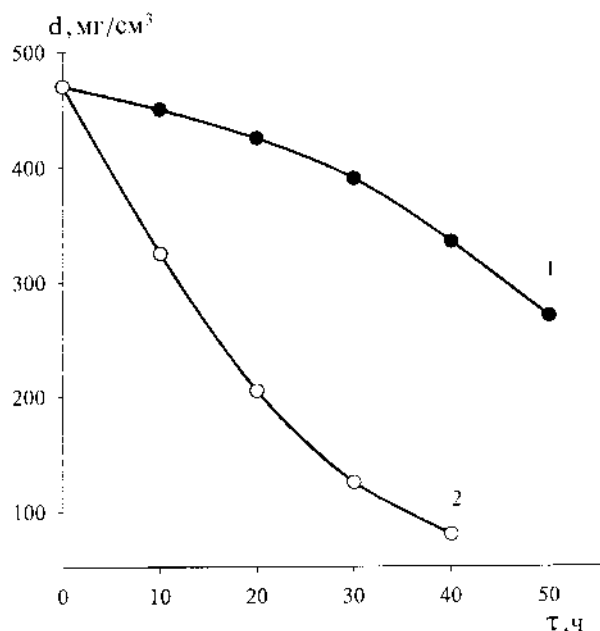


Рис. 2. Изменение кажущейся плотности при термической активации сажи П-701 в токе СО₂ при температуре 800 (1) и 900 °С (2) во времени.

разница в конечных характеристиках образцов, термообработанных в присутствии паров воды и углекислоты (табл. 2): характерная для аэрогелей низкая плотность в присутствии паров воды достигалась быстро, но при весьма высоких величинах обгара (до 90 %). Таким образом, использование паров воды для активации технического углерода с целью получения из него аэрогелей оказалось нецелесообразным, поскольку приводило к низкому выходу продукта. Значительно меньший обгар и более низкая плотность конечных образцов наблюдались при термообработке в атмосфере СО₂. Термообработка образцов П-803 не дала подобных результатов. Из данных рис. 1 видно, что в одинаковых условиях наблюдался существенно меньший обгар сажи П-803 по сравнению с П-701, при этом и кажущаяся плотность изменялась незначительно, например, при 50 %-м обгаре — с 240 до 225 мг/см³; в исследованных условиях образования аэрогелей не наблюдалось.

Более предпочтительным оказалось получение УА из сажи П-701 комбинированной обработкой — кислородом воздуха при 450 °С для разрушения упорядоченной внешней оболочки сажевых частиц с последующей обработкой в атмосфере СО₂ при 900 °С для удаления неорганизованного углерода внутренней структуры. При этом образцы с плотностью, соответствующей по-

нению "аэрогель" (80—90 мг/см³), были получены в значительно более короткое время (табл. 2). Следует отметить также, что полученные УА проявили намного большую, чем исходные, сорбционную способность по парам бензола (табл. 2).

Кроме того, было установлено, что дополнительная высокотемпературная (~1000 °С) обработка водородом газовой сажи, предварительно подвергнутой окислительной активации, приводит к получению сорбентов с очень высокой сорбционной емкостью (W_s) по бензолу — от 0.8 до 1.1 см³/г, что значительно превышает такой показатель для обычного активированного угля [16]. Однако при этом происходит значительное уменьшение степени дисперсности полученных образцов, по-видимому, за счет агрегирования их частиц из-за образования в таких условиях достаточно активных поверхностных радикалов [17].

Для синтеза веществ аэрогелевого типа из технического углерода был использован и метод химической активации. Насыщенные растворами ацетата или бикарбоната аммония либо после двухстадийной пропитки серной кислотой и бикарбонатом аммония образцы подвергали вначале термообработке в инертной атмосфере (Ar, H₂), а затем — действию окислителя.

Исследования показали (табл. 3), что при термообработке предварительно пропитанных различными веществами саж ("химической активации") сорбционная способность получаемых образцов увеличивалась, однако снижение кажущейся плотности для более реакционноспособной П-701 оказалось сравнительно небольшим, а для П-803 эта величина в ряде случаев даже увели-

чивалась. Данные по химической активации показали, что наиболее эффективным оказался способ двухстадийного насыщения в сочетании с термообработкой.

Таким образом, показана возможность получения углеродных материалов аэрогелевого типа из отдельных образцов тонкодисперсных саж с меньшей степенью графитизации при их термоокислительной обработке. Установлено влияние происхождения, реакционной способности, исходного углеродного продукта, газовой среды, температурного режима и других факторов на конечные свойства синтезированного продукта. Более предпочтительным оказалось получение УА (с плотностью 80—90 мг/см³) комбинированной обработкой кислородом воздуха при 450 °С с последующей обработкой в атмосфере СО₂ при 900 °С. Найдено, что более упорядоченные (графитизированные) образцы, устойчивые к физическим (ультразвуковое и радиационное облучение) и химическим воздействиям, не проявляют склонности и к изменению плотности полученного материала (образованию аэрогелей).

РЕЗЮМЕ. Встановлено вплив будови і походження зразків технічного вуглецю, а також умов їх термообробки (температура, природа газового середовища), попереднього насичування активними домішками та інших факторів на кінцеві характеристики вуглецевих аерогелів — щільність, питому поверхню, сорбційну здатність.

SUMMARY. Influence of structure and an origin of samples of technical carbon, as well as conditions of their heat treatment (temperatures, nature of the gas environment), preliminary impregnation of activating additives and other factors on final characteristics of carbon aerogels (density, specific surface, sorptive ability) is investigated.

Т а б л и ц а 3

Характеристики образцов саж после предварительной пропитки и термообработки (время термообработки — 1 ч, температура прокаливания 900—950 °С)

Обра- зец	Пропитывающий агент	Газовая среда термо- обработки	d , мг/см ³	W_s , см ³ /г
П-701				
1	NH ₄ HCO ₃ + H ₂ SO ₄	Воздух	360	0.04
2	H ₂ SO ₄ + NH ₄ HCO ₃	"	320	0.07
П-803				
1	H ₂ SO ₄ + NH ₄ HCO ₃	Аргон	180	0.02
2	CH ₃ COONH ₄	"	240	0.04
3	NH ₄ HCO ₃	"	350	0.07
4	CH ₃ COONH ₄	Водород	310	0.05
5	NH ₄ HCO ₃	"	340	0.07

1. *Pekala R.W.* // J. Mater. Sci. -1989. -**24**, № 9. -P. 3221—3231.
2. *Пат.476778 США, МКИ С 01 В 3/02.* Organic aerogels from the sol-gel polymerization of phenol-furfural mixtures.
3. *Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tran T.D.* // J. Non-Cryst Solids. -1998. -**225**, № 1. -P. 74—80.
4. *Petricic M., Glora M., Fricke J.* // Carbon. -2001. -**39**, № 6. -P. 857—867.
5. *Yamashita J., Ojima T., Hatori H., Yamada Y.* // Ibid. -2003. -**41**, № 2. -P. 285—295.
6. *Guotong Qin, Shucui Guo* // Ibid. -2001. -**39**, № 12. -P. 1935—1937.
7. *Thery A., Clinard C., Beguin F. et al.* // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15—20 sept. 2002. -Beijing,

- China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
8. Rui Zang, Zhihong Li, Yiao Xu et al. // Ibid.
 9. Thorikawa T., Ogawa K., Mizuno K. et al. // Carbon. -2003. -**41**, № 3. -P. 465—472.
 10. Petricevic R., Reichenauer G., Fricke J. // J. Non-Cryst. -1998. -**225**, -№.1. -P. 41—51.
 11. Gilow K.M., Shapovalova L.N. // Polym. Degrad. and Stab. -1992. -**38**, № 1. -P. 27—34.
 12. Митрофанов В.Д., Манаков А.И., Швейкин Г.П. Карбиды и материалы на их основе. -Киев: АН УССР. Ин-т проблем материаловедения, 1991.
 13. Noriko Yoshizawa, Yasushi Soneda, Hiroaki Hatori, Yohko Hanzawa // Proc of Intern. Conf. on Carbon, 6—10 July, 2003. -Oviedo, Spain. CD-ROM JSBN 0-9674971-2-49674972.
 14. Li W.C., Lu A.H. Guo S.C. // Carbon. -2001. -**39**, № 12. -P. 1989—1994.
 15. Самойлов В.С., Сенин Н.Д., Смирнов В.Н. Производство и свойства углеродных саж. -Омск., 1980.
 16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
 17. Кураков Ю.И., Глухоманюк А.М., Ильенков В.К. Электрохимические и плазмохимические процессы в химической технологии. -Л., 1990.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 18.01.2005

УДК 553.611.6:549.02:541:18:621.315.615

И.И. Марцин, П.А. Косоруков, Л.Г. Надел, Е.А. Соловьева, В.А. Михайлик, М.А. Пластинина

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА БЕНТОНИТА ВАРВАРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Методами РФА, ДТА, ИК-спектроскопии исследован минеральный состав бентонитовой породы нового месторождения Украины — с. Варваровка, Хмельницкой обл. Установлено, что глинистый минерал представляет собой Al-Fe-монтмориллонит. Кислотная активация приводит к частичному разрушению структуры монтмориллонита с образованием аморфного кремнезема, выщелачиванию компонентов структуры. При обработке серной кислоты 10—20 %-м раствором степень разрушения глинистого минерала составляет 55 и 70 % соответственно, удельная поверхность увеличивается от 58 до 168 м²/г. Отсутствие токсичных элементов и концентрации элементов-примесей в глинистом минерале указывает на возможность использования варваровского монтмориллонита для получения сорбентов.

В Славутском районе (Хмельницкая обл.) в районе участка Варваровки для нужд сельского хозяйства добывался верхний слой, состоящий в основном из известняка. Очищенная от известняка толща состоит из минерала, который по предварительным данным может быть отнесен к бентонитовым глинам. Согласно литологическому разрезу, покрывающий слой Варваровского месторождения представлен известняками, известковистыми песчаниками — до 0.6 м, затем следует слой сероватой бентонитовой породы мощностью 4.5—6 м, слой кремнистых пород — до 1—1.5 м и сапонитовый слой — до 70—80 м. Добыча монтмориллонита может выполняться с поверхности, с зачисткой 0.2—0.6 м покрывающего слоя [1].

Цель настоящей работы — исследование минерального, химического и микроэлементного составов бентонитовой породы Варваровского месторождения, идентификация порообразующего глинистого минерала и изучение влияния кислотной активации на степень разрушения мине-

рала и изменение удельной поверхности при получении сорбентов для очистки масел на основе модифицированных дисперсных минералов.

Объекты исследования — пробы бентонитовой породы Варваровского месторождения, ориентированные препараты катионзамещенных форм глинистого минерала, а также образцы отмученного бентонита фракции <1 мкм и активированного H₂SO₄ 10—20 %-й концентрации в течение 6 ч при 98 °С и соотношении твердая фаза : раствор кислоты = 1:4.

Рентгенофазовый анализ (РФА) бентонитовой породы, катионзамещенных форм глинистого минерала и кислотно-активированных образцов отмученного бентонита фракции <1 мкм осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным CoK_α-излучением при скорости съемки 1°/мин. Точность определения количественного состава фаз составляет ± 5 %. Минеральный состав идентифицировали в соответствии с карто-

текой ASTM [2] и работами [3, 4]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 в диапазоне 20—1000 °С. Скорость нагревания печи составляла 10 °С/мин. Обменную емкость катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} природного и отмученного бентонита фракции <1 мкм определяли на атомно-абсорбционном спектрометре S-115 после вытеснения обменных катионов 1 М раствором NH_4Cl . Точность определения составляет ± 1 мг-экв/100 г минерала. Химический анализ образцов проводили на спектрометре СРМ 20, точность определения — ± 0.05 %. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10. Удельную поверхность изучаемых образцов определяли методом адсорбции воды и гексана на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра.

Методом РФА исследован минеральный состав проб бентонитовой породы Варваровского месторождения, образцов отмученного (фракции <1 мкм) и кислотно-активированного бентонита. Минеральный состав, характерные дифракционные отражения и количественный состав породообразующего и ассоциированных минералов в исследуемых образцах представлены в табл. 1.

Анализ минерального состава бентонитовой породы месторождения указывает, что основным породообразующим минералом продуктивного бентонитового слоя является смектитовый минерал (характерные дифракционные отражения 1.539, 0.498, 0.447, 0.256 нм и т.д.), содержание которого в породе — 50—55 % [3—4]. Наблюдаемое на рентгенограммах бентонитовой породы четкое дифракционное отражение 060, равное 0.149 нм, указывает на диоктаэдрический характер смектита [5]. В виде примесей в породе присутствуют слюда (рефлексы 1.00, 0.257 нм), каолинит (0.714, 0.356 нм), полевые шпаты (0.325 нм) в количестве от 3 до 10 % [2—4]. Характерным для проб бентонитовой породы является высокое содержание кварца — порядка 30—40 %. После отмучивания (фракции <1 мкм) содержание смектитового минерала в пробе составляет 75 % и кварца ~10 %, а при тщательном отмучивании бентонитовой породы содержание глинистого минерала в пробе — до 80—85 %, а кварца — до 3—5 %.

Проведены рентгенографические исследования ориентированных препаратов катионзамещенных форм отмученного глинистого минерала бентонитового слоя: воздушно-сухих, насыщен-

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав природного, отмученного и активированных 10—20 %-й H_2SO_4 образцов бентонитовой породы Варваровского месторождения по данным рентгенофазового анализа

Исследуемые образцы	Минеральный состав	Содержание фаз, %	Межплоскостные отражения, $d\alpha$, нм
Бентонитовая порода	Смектит	50—55	1.539; 0.498; 0.447; 0.256; 0.149
	Кварц	35—40	0.426; 0.334; 0.246; 0.224; 0.181
	Слюда	5	1.00
	Каолинит	3—5	0.717; 0.356
	Полевые шпаты	5—10	0.325
Отмученный бентонит, фракция <1 мкм	Смектит	75	1.567; 0.503; 0.447; 0.256; 0.149
	Слюда	5	1.00
	Каолинит	3—5	0.714; 0.356
	Кварц	10	0.426; 0.334
	Полевые шпаты	5	0.324; 0.313
Активация бентонита при 98 °С, 6 ч 10 %-й H_2SO_4	Смектит		1.667; 0.503
	Кварц	40	0.426; 0.334; 0.246; 0.224; 0.182
	Слюда	3	1.004
	Каолинит	Следы	0.723
	Полевые шпаты	"	0.322
20 %-й H_2SO_4	Смектит		1.667; 0.503
	Кварц	45	0.426; 0.334; 0.246; 0.228; 0.224
	Слюда	3	1.004
	Каолинит	Следы	0.723
	Полевые шпаты	"	0.322

ных этиленгликолем (65 °С, 7 сут), глицерином (110 °С, 6 сут) и прогретых при 250 °С в течение 2 сут. Первые базальные отражения на рентгенограммах воздушно-сухих ориентированных препаратов природной и Са-, Mg-, Na-, Li-форм при 1.483, 1.524, 1.534, 1.245, 1.224 нм в случае насыщения этиленгликолем смещаются до 1.699, 1.726, 1.733, 1.699, 1.712 нм соответственно, что связано с образованием двухслойных комплексов глинистого минерала с этиленгликолем. При насыщении изучаемых препаратов глицерином наблюдается смещение первого базального рефлекса до 1.788—1.822 нм. Прогревание образцов при 250 °С в течение 2 сут приводит к удалению воды из межслоевого пространства — на рентгенограммах регистрируются целочисленные серии рефлексов 00l с межплоскостными расстояниями, равными 0.95—1.01 нм в зависимости от обменного катиона.

Сжатие кристаллической решетки вдоль оси C до ~1.0 нм при прогревании, смещение первого базального отражения к 1.699—1.732 и 1.788—1.822 нм при насыщении этиленгликолем и глицерином соответственно и положение линии (060), равное 0.149 нм, позволяют утверждать, что в исследуемой бентонитовой породе Варваровского месторождения основным породообразующим глинистым минералом является диоктаэдрический смектит [3, 5]. На рентгенограммах ориентированных препаратов Li-форм варваровского смектита, прогретых при 250 °С (48 ч) и затем насыщенных глицерином в течение 4 сут, первое базальное отражение и рациональная серия 001 рефлексов наблюдаются при 0.96 нм. В соответствии с тестом Грин–Келли [6] это указывает на принадлежность глинистого минерала к группе монтмориллонита.

Емкость катионного обмена определяет количественный и качественный состав катионов поверхности минерала, которые могут замещаться на другие катионы, присутствующие в водной среде. Катионная обменная емкость бентонитовой породы и отмученного бентонита фракции <1 мкм составляет 27 и 46 мг-экв/100 г минерала соответственно. Результаты химического анализа образцов отмученного бентонита (фракция <1 мкм) представлены в табл. 2.

На основе результатов РФА, идентификации по тесту Грин–Келли, данных химического анализа и катионной обменной емкости глинистый

Т а б л и ц а 2

Химический состав отмученного бентонита и расчеты степени разрушения глинистого минерала Варваровского месторождения серной кислотой различной концентрации (соотношение твердая фаза : раствор кислоты = 1:4)

Компоненты	Отмученный бентонит, % (фракция <1 мкм, общий анализ)	Отмученный бентонит, активированный H ₂ SO ₄			
		10 %-й		20 %-й	
		общий анализ	расчет	общий анализ	расчет
SiO ₂	60.00	79.74	60.00	84.47	60.00
TiO ₂	1.12	0.98	0.74	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	17.66	11.99	9.02	8.29	5.89
Fe ₂ O ₃	4.50	1.55	1.17	1.08	0.77
MnO	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01
MgO	1.19	0.55	0.41	0.47	0.33
CaO	1.17	0.05	0.04	0.02	0.01
Na ₂ O	0.19	0.10	0.08	0.13	0.09
K ₂ O	2.32	1.39	1.05	1.32	0.94
P ₂ O ₅	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01
S	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
П.п.п.	11.77	3.20	2.41	3.76	2.67
Σ	100.01	99.61	74.98	99.6	70.75
Σ _{RmOn}	23.38		10.62		7.0
K	2.566		2.566		2.566
SiO ₂ связ	60.00		27.25		17.96
SiO ₂ своб	—		32.75		42.04
C (степень разрушения), %	0		54.58		70.01

минерал Варваровского месторождения бентонитов может быть отнесен к группе Al–Fe-монтмориллонита, согласно классификации [5].

В табл. 2 приведен химический состав отмученного бентонита фракции <1 мкм, активированного 10—20 %-й серной кислотой, а также степень разрушения глинистого минерала Варваровского месторождения при кислотной активации. В соответствии с данными РФА эта фракция бентонита полиминеральна и состоит из монтмориллонита (70—75 %) и высокодисперсных частиц кварца, полевых шпатов, слюды и каолинита (табл. 1). Соотношение $K = \text{SiO}_2 : R_m\text{O}_n = 2.57$, где $R_m\text{O}_n$ — сумма оксидов Al, Fe, Mg и Mn, входящих в состав алюмосиликатного слоя, близко к теоретическому для идеального монтмориллонита — $\text{Na}_{0.35}\text{Al}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($K = 2.63$). Расчетная степень разрушения варваровского бентонита (фракция <1 мкм) при кислот-

ной активации 10 и 20 %-й серной кислотой при 98 °С в течение 6 ч составляет 55 и 70 % соответственно (табл. 2). Расчеты произведены в предположении, что конечным продуктом кислотного разрушения монтмориллонита является рентгеноаморфный диоксид кремния, так как на порошковых рентгенограммах кислотно-активированных образцов регистрируются дифракционные линии лишь породообразующих минералов — кварца, полевых шпатов, слюды и каолинита (табл. 1). Характерное дифракционное отражение смектита при 1.4—1.5 нм при активации 10 %-м раствором H_2SO_4 приобретает характер плавного гало и совсем исчезает при обработке 20 %-м раствором кислоты.

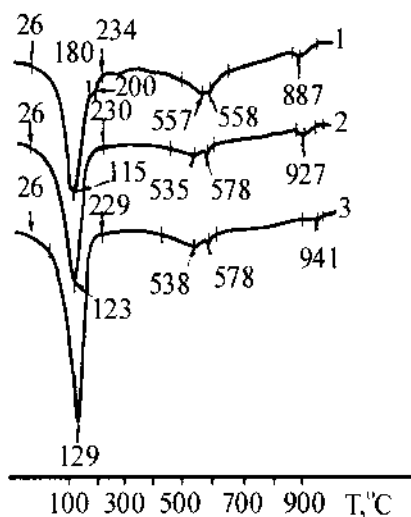


Рис. 1. ДТА-кривые отмученного варваровского бентонита (фракция <1 мкм): 1 — природного; 2–3 — активированного 10- и 20 %-й серной кислотой соответственно.

На ДТА-кривой образца отмученного бентонита (фракция <1 мкм) наблюдаются три эндотермических эффекта (рис. 1). Первый термический эффект при 27—245 °С с максимумом при 115 °С связан с удалением свободной и межслоевой воды; второй — при 478—640 °С с максимумом при 557 °С обусловлен удалением структурной (гидроксильной воды) при разрушении алюмосиликатных слоев минерала. Небольшой эндотермический эффект при 823—941 °С с максимумом при 887 °С связан со структурной перестройкой глинистого минерала с образованием шпинелей. Наличие описанных выше термических эффектов характерно для монтмориллонитов [7]. На кривых ДТА и ДТГ низкотемпературного эн-

дотермического эффекта на восходящих участках кривых наблюдается перегиб в интервале температур 180—230 °С, что обусловлено присутствием обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обработка бентонита 10 и 20 %-й серной кислотой приводит к постепенному разрушению структуры глинистого минерала, что на ДТА-кривых отражается уменьшением интенсивности и сужением температурных интервалов всех трех эндотермических эффектов с максимумами при 123 и 129 °С, 535 и 538 °С, 927 и 941 °С соответственно. Наблюдаемый на термограммах эндоэффект при 573—578 °С обусловлен $\alpha > \beta$ -переходом присутствующего в изучаемых образцах кварца и кислотная активация не приводит к его разрушению.

Активация глинистого минерала H_2SO_4 приводит к изменению химического состава и адсорбционной способности минерала, что подтверждается количеством воды, выделенной при первом термическом эффекте. В образце отмученного бентонита количество выделенной воды — 81.5 % мас. от массы всей удаленной воды, а после обработки 10 и 20 %-м раствором H_2SO_4 количество воды, выделенной при первом термическом эффекте, составляет 87.8 и 89.2 % мас. соответственно.

Удельная поверхность образцов, определенная по адсорбции воды, в зависимости от концентрации H_2SO_4 , по мере разрушения минерала уменьшается от 184 м²/г для отмученного бентонита (фракция <1 мкм), до 170 и 161 м²/г при активации 10 и 20 %-й серной кислотой соответственно (табл. 3). В то же время удельная поверхность, измеренная по адсорбции гексана, увеличивается почти в 3 раза, со значения 58 м²/г для отмученного бентонита до 134 и 168 м²/г для образцов, активированных 10 и 20 %-й H_2SO_4 соот-

Т а б л и ц а 3

Изменение удельной поверхности S , определенной методом адсорбции воды и гексана, варваровского бентонита при кислотной активации

Образец	S , м ² /г	
	по воде	по гексану
Отмученный бентонит, фракция <1 мкм	184 ± 1	58 ± 1
Активированный бентонит, 98 °С, 6 ч:		
10 %-й H_2SO_4	170 ± 2	134 ± 2
20 %-й H_2SO_4	161 ± 2	168 ± 2

ветственно. При разрушении минерала кислотой с увеличением диаметра пор увеличивается и поверхность, доступная для гексана, а при разрушении монтмориллонита на 70 % практически вся поверхность становится доступной для гексана, о чем свидетельствуют близкие значения величин удельной поверхности по воде и по гексану (рис. 2). Площадь, расположенная между кривыми изменения удельной поверхности по воде и по гексану и осью ординат, ограничивает зону стер-

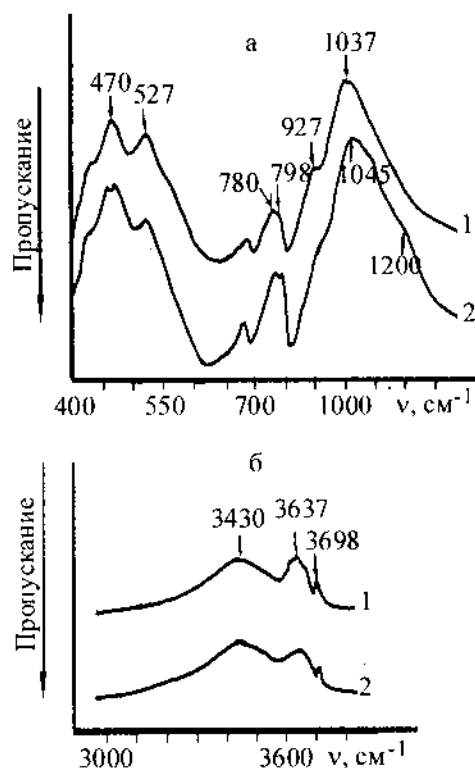


Рис. 2. ИК-спектры поглощения отмученного (1) и активированного 20 %-й H_2SO_4 (2) образцов варваровского бентонита (фракция <1 мкм) в области 400—2000 см^{-1} (а) и 3000—4000 см^{-1} (б). Навеска образцов — 3 мг на 500 мг КВг.

ческой недоступности поверхности минерала для паров гексана и других неполярных молекул с размерами, равными или большими молекулы гексана. Установление связи между степенью разрушения и изменением удельной поверхности дает возможность установить оптимальную степень разрушения минерала, при которой адсорбент будет проявлять максимальные адсорбционные свойства к адсорбату.

Расчет распределения пор по эффективным радиусам показал, что для отмученного бентони-

та (фракция <1 мкм) характерны значения эффективных радиусов пор 1.5 и 4.0 нм. Воздействие 10 %-й кислоты сохраняет поры с радиусами 4 нм, однако больший объем принадлежит порам 6 нм. При активации 20 %-й H_2SO_4 основное количество пор имеет средний радиус в пределах 9—11 нм при небольшом количестве пор 4 нм. Это подтверждает изменения удельной поверхности по гексану доступностью вскрытых пор для молекул органического адсорбата.

На ИК-спектре отмученного варваровского бентонита (рис. 2, а, б), кроме спектров поглощения, характерных для монтмориллонита и равных 470, 527, 927, 1037, 3637 см^{-1} (3630 см^{-1} для образца, приготовленного на CaF_2 -пластине), наблюдаются полосы, присущие примесным минералам, таким, как кварц (полосы поглощения при 780 и 798 см^{-1}) и, возможно, оксидам железа (повышенный фон в области 500—900 см^{-1}). Кроме того, на ИК-спектре отмученного бентонита наблюдается нехарактерная для диоктаэдрических монтмориллонитов полоса валентных колебаний при 3698 см^{-1} , которая может быть обусловлена присутствием небольшого количества каолинитовой фазы. С учетом данных РФА ее следует отнести к высокочастотному валентному колебанию структурных гидроксильных групп каолинита.

В кислотно-активированном образце наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения с максимумом при 527 см^{-1} (деформационные колебания Si-O-M , где М — октаэдрический катион), 927, 3642 см^{-1} (деформационные и валентные колебания структурных гидроксильных групп), что свидетельствует о выщелачивании октаэдрических катионов. Регистрируется плечо в области 1200 см^{-1} — валентные колебания Si-O-Si связей с углом Si-O-Si , равным примерно 180 °С [8], принадлежащие аморфному кремнезему, образованному в результате частичного разрушения структуры монтмориллонита. Полоса поглощения валентных колебаний кремний-кислородных связей при 1037 см^{-1} при активации отмученного бентонита 10 и 20 %-м раствором H_2SO_4 смещается до 1042 и 1045 см^{-1} соответственно, что согласовывается с работой [9]. Полосы поглощения примесных фаз кварца и каолинита практически не изменяются в результате кислотной обработки образцов.

Микроэлементный состав бентонитовой глины Варваровского месторождения показал, что содержание обнаруженных микроэлементов не превышает кларковых величин элементов в осадочных породах (глинах и сланцах) [10] и состав

ляет, $\cdot 10^{-3} \%$: Cr<20, Ni<10, Cu<2.0, Zn – 6.2, Sb<10, Rb – 11.1, Sr – 8.8, Pb – 1.6, Zr – 9.9, Ba – 46.9, La – 2.0, Ce – 6.0, Cs<2.0, Hg<3.0. Мышьяк, кадмий, торий, уран и другие токсичные и радиоактивные элементы не фиксируются в исследуемых образцах. Отсутствие большинства микро- и токсичных элементов в глинистом минерале указывает на возможность использования варваровского монтмориллонита в промышленности.

Таким образом, исследован глинистый минерал нового бентонитового месторождения Украины — с. Варваровка Хмельницкой обл. На основе данных РФА, ДТА, ИК-спектроскопии, химического анализа и катионной обменной емкости установлено, что глинистый минерал бентонитовой породы представляет собой Al-Fe-монтмориллонит (содержание в породе 50—55 %). Исследовано влияние кислотной обработки на степень разрушения структуры минерала и изменение удельной поверхности с целью использования глинистого минерала в качестве сорбента для очистки масел. Установлено, что при обработке 10—20 %-й серной кислотой степень разрушения глинистого минерала составляет 55 и 70 % соответственно, удельная поверхность увеличивается от 58 до 168 м²/г. Методами РФА, ИК-спектроскопии и химического анализа установлено, что кислотная активация 10—20 %-м раствором H₂SO₄ приводит к частичному разрушению структуры монтмориллонита с образованием аморфного кремнезема и выщелачиванию компонентов.

Данные микроэлементного состава бентонитовой породы Варваровского месторождения свидетельствует об экологической чистоте глинистого минерала как минерального сырья для использования в качестве сорбентов для очистки масел, приготовления окатышей и буровых растворов.

Выражаем глубокую признательность академику РАЕН, профессору Н.В. Перцову за помощь в выполнении работы и участие при обсуждении результатов.

РЕЗЮМЕ. Методами РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопії досліджено мінеральний склад бентонітової породи нового родовища України — с. Варварівка, Хмельницької області. Встановлено, що глинистий мінерал являє

собой Al-Fe-монтмориллоніт. Кислотна активація веде до часткового руйнування структури монтмориллоніту із виникненням аморфного кремнезему, вилужування компонентів структури. При обробці 10—20 %-м розчином сірчаної кислоти концентрації ступінь руйнування глинистого мінерала складає 55 та 70 % відповідно, питома поверхня збільшується від 58 до 168 м²/г. Відсутність токсичних елементів і концентрації елементів-домішок у глинистому мінералі дозволяє використання варварівського монтмориллоніту для отримання сорбентів.

SUMMARY. The mineral composition of bentonite rock from new Ukrainian deposit in Varvarovka, Chmelnytsky region, was investigated by X-ray phase, differential thermal, infrared and atomic absorptive spectroscopy methods. This clay mineral is Al-Fe montmorillonite, as shows our investigations. The acid activation results in partial destruction of montmorillonite structure with amorphous silica formation and structural components lixiviation. The sulphuric acid treatment with 10—20 % concentration changes destructiveness from 55 to 70 % accordingly and increase specific surface from 58 to 168 m²/g. Varvarovka's montmorillonite can be used for sorbents industry, pellets and drilling fluid preparation, as it is free from toxic elements and admixtures.

1. Грицьук В.Е. // Тез. докл. респ. научн.-техн. совещания., г. Берегово, Закарпатской обл., 20—21 сентября. -Киев, 1987. -С. 38—41.
2. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. -Swartmore, Penselvania, USA, 1977.
3. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. -Ленинград: Недра, 1983.
4. Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. -London: Miner. soc., 1980.
5. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. -Москва: Наука, 1990.
6. Green-Kelly R. // J. Soil. Sci. -1953. -4, № 2. -Р. 233—237.
7. Иванов В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. -Ленинград: Недра, 1974.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
9. Palkova H., Madejova J., Righi D. // Clays and Clay Minerals. -2003. -51, № 2. -Р. 133—142.
10. Перельман А.И. Геохимия. -Москва: Высш. шк., 1979.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев
Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

Поступила 27.10.2004

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добриян, В.В. Даценко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА МН19 В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Электрохимическими методами изучено анодное растворение сплава МН19 в кислых хлоридных растворах. Показано, что процесс растворения контролируется массопереносом и реакцией в области активного растворения. Кинетика растворения сплава аналогична кинетике растворения чистой меди. В области предельного тока на поверхности сплава осаждается слой CuCl . Показано, что реакция в области предельного тока контролируется массопереносом. Предложены механизмы процессов активного растворения, осаждения и растворения пленки CuCl .

Медно-никелевые сплавы широко используются в различных отраслях техники, так как они устойчивы к коррозии в растворах солей. Растворение Cu-Ni сплавов в хлоридных растворах и их пассивация изучены в работах [1—5]. Авторами работы [1] измерены парциальные токи растворения Cu и Ni из медно-никелевых сплавов в зависимости от концентрации Cl^- -ионов и величины анодного потенциала. В работах [2, 3] изучена кинетика растворения сплава 90 % Cu —10 % Ni и отмечено, что кинетика растворения сплава подобна таковой для меди. Однако авторы работ [1—3] не предложили конкретного механизма растворения сплавов.

В работе [5] исследовано коррозионное и анодное растворение сплавов Cu-Ni с различным содержанием Ni . Сплавы с содержанием Ni до 29 % мас. активно растворяются в хлоридной среде: контролируется скорость растворением меди. При более высоком содержании Ni электрохимическое растворение сплавов определяется ионизацией Ni . Авторами определена природа пассивирующего соединения на сплавах в хлоридных растворах — CuCl .

Изучению электрохимического растворения меди в растворах HCl посвящены работы [6—10]. В них показано, что поляризационная j, E -кривая для меди в растворе HCl имеет три области: активного растворения, предельного тока и увеличения тока в результате ионизации до Cu(II) . В области активного растворения скорость процесса контролируется как самой реакцией ионизации меди, так и диффузией ионов CuCl_2^- от поверхности сплава. Наклон $\lg j, E$ -зависимости в тафелевской области равен 60 мВ; скорость рас-

творения пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^2$ и $\omega^{0.5}$, где ω — скорость вращения дискового электрода. В области предельного тока скорость процесса контролируется диффузией Cl^- -ионов к поверхности электрода через пористый слой CuCl . Скорость процесса пропорциональна C_{Cl^-} и $\omega^{0.5}$.

Относительно растворения чистого никеля существуют противоречивые мнения. В работе [1] рассчитан наклон тафелевского участка зависимости $\lg j, E$, равный 105 мВ, а в работе [11] — 75 мВ. Причем при малых концентрациях Cl^- -ионов скорость растворения пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^2$, а при высоких — C_{Cl^-} [11].

Цель данной работы — изучение электрохимического растворения сплава МН19 (81 % Cu , 18 % Ni , 1 % Co) и разработка моделей механизмов процессов в области активного растворения и предельного тока. Состав сплава был проверен методом атомной абсорбционной спектрофотометрии после его предварительного растворения (концентрации металлов в % мас.). Поведение легирующего компонента Co не изучалось.

В качестве экспериментальных методов были выбраны ВДЭК и потенциодинамический. Диск изготавливался из сплава МН19, а кольцо — из платины. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены против стандартного водородного электрода.

Поляризационные j, E -кривые снимали на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в режиме временного изменения потенциала ($1.8 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) при вращении электрода. Измерения проводились при 25 °С. На рис. 1, а, б приведены

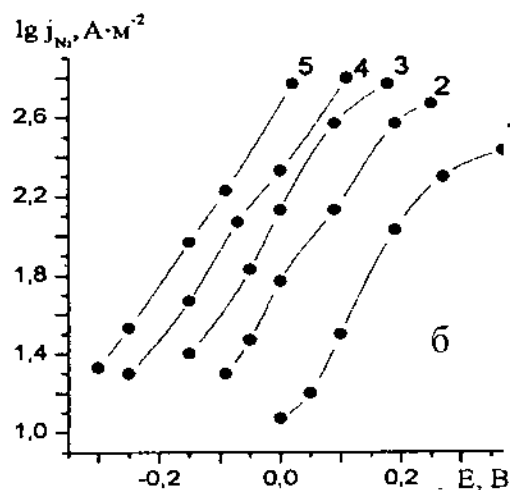
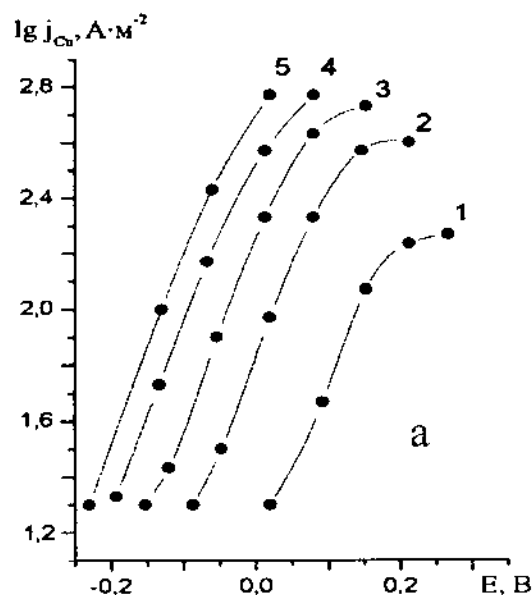


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые растворения меди (а) и никеля (б), снятые на сплаве МН19 в растворах НСl концентрации, моль·л⁻¹: 1 — 0.1; 2 — 0.3; 3 — 0.5; 4 — 0.75; 5 — 1.0 (при $\omega = 25$ об·с⁻¹).

парциальные поляризационные кривые, соответственно, для Cu и Ni в зависимости от концентрации НСl. Согласно рис. 1 $\lg j, E$ -кривая растворения меди имеет наклон в области активного растворения (55—60) мВ, а растворения никеля — (75—100) мВ. Парциальные токи зависят от C_{Cl^-} (табл. 1). Парциальный ток за счет растворения меди (j_{Cu}) пропорционален $C_{Cl^-}^{2.2}$, а $j_{Ni} \sim C_{Cl^-}^{1.1}$. Величина j_{Cu} существенно зависит от условий перемешивания, что иллюстрируют данные табл. 2. В этом смысле поведение сплава подобно поведению чистой меди: значение j_{Cu} пропорционально $\omega^{0.4}$. Величина j_{Ni} практически не зависит от ω (табл. 2).

Результаты поляризационных измерений показывают, что величина парциального тока раст-

Т а б л и ц а 2

Значения парциальных токов растворения меди (j_{Cu}) и никеля (j_{Ni}) при растворении сплава МН19 в зависимости от скорости вращения электрода (ω) ($C_{HCl} = 1.0$ моль·л⁻¹; $E = -0.15$ В)

$\lg \omega, \text{об} \cdot \text{с}^{-1}$	$\lg j_{Cu}$	$\lg j_{Ni}$
	$A \cdot M^{-2}$	
0.3	1.4	2.10
0.6	1.6	1.90
0.8	1.9	2.15
1.1	2.05	2.10
1.5	2.2	1.89

Т а б л и ц а 1

Значения парциальных токов растворения меди (j_{Cu}) и никеля (j_{Ni}) при растворении сплава МН19 в зависимости от концентрации НСl ($E = -0.15$ В; $\omega = 25$ об·с⁻¹)

$C_{HCl}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\lg j_{Cu}$	$\lg j_{Ni}$
	$A \cdot M^{-2}$	
0.1	0.5	1.1
0.3	1.0	1.3
0.5	1.7	1.5
0.75	2.5	1.8
1.0	3.4	2.2

ворения меди определяется как скоростью реакции, так и диффузией в тафелевской области, в то время как j_{Ni} зависит от кинетики реакции в этой же области потенциалов. Кинетические параметры, полученные для каждого компонента [1, 2, 5], аналогичны параметрам растворения индивидуальных металлов [1, 6, 11], что может свидетельствовать о протекании независимого растворения компонентов сплава МН19.

Смешанная кинетика растворения меди из сплава удовлетворительно описывается уравнением:

$$\frac{1}{j} = \frac{a}{\omega^{0.5}} + \frac{1}{j^{\infty}}, \quad (1)$$

где a — коэффициент, зависящий от параметров кинетики реакции и массопереноса; j — плотность тока при $\omega \rightarrow \infty$, когда влияние массопереноса пренебрежимо мало. Отсюда можно определить влияние массопереноса и получить параметры, определяющие кинетику реакции.

Влияние скорости вращения электрода и C_{Cl^-} на j_{Cu} и j_{Ni} при постоянном потенциале иллюстрируют данные табл. 3, из которых видно, что растворение каждого компонента из сплава подчиняется уравнению (1), кроме того, скорость растворения сильно зависит от C_{Cl^-} .

Зависимости j^∞ и a от концентрации HCl приведены на рис. 2, а. Для Cu и Ni данные параметры аналогично коррелируют с C_{Cl^-} , а именно: j_{Cu}^∞ пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^{1.52}$, $j_{\text{Ni}}^\infty \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.46}$; $a_{\text{Cu}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.9}$; $a_{\text{Ni}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.92}$. Влияние потенциала электрода на величину j^∞ и a представлено данными рис. 2, б.

Т а б л и ц а 3

Влияние скорости вращения электрода из сплава МН19 и C_{Cl^-} на парциальные токи j_{Cu} и j_{Ni} ($E = -0.15$ В)

$\omega^{-1/2}$, (об·с ⁻¹) ^{-1/2}	$1/j_{\text{Cu}}, \text{ м}^2 \cdot \text{А}^{-1}$				$1/j_{\text{Ni}}, \text{ м}^2 \cdot \text{А}^{-1}$			
	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$							
	0.3	0.5	0.75	1.0	0.3	0.5	0.75	1.0
0.1	2.1	1.05	0.36	0.33	4.9	2.5	1.05	0.9
0.12	2.2	1.1	0.38	0.39	5.0	2.7	1.2	1.0
0.18	2.25	1.15	0.4	0.42	6.0	3.0	1.5	1.1
0.5	3.2	1.5	0.64	0.56	9.4	5.4	2.2	2.0
0.7	3.4	1.65	0.8	0.75	11.5	6.7	2.8	2.4

Наклоны соответствующих прямых равны: для $\lg j_{\text{Cu}}^\infty - E$ 117 мВ, $\lg j_{\text{Ni}}^\infty - E$ 113 мВ; $a_{\text{Cu}} - E$ (-64) мВ, $a_{\text{Ni}} - E$ (-59) мВ. Полученные результаты показывают, что растворение Cu и Ni из сплава подчиняется одним и тем же кинетическим закономерностям, то есть компоненты сплава не могут растворяться независимо друг от друга. Это противоречит первоначальному заключению.

Таким образом, в области активного растворения кинетики растворения Cu и Ni из сплава подобны друг другу и подобны кинетике растворения чистой меди. Если компоненты сплава растворяются в соотношении, не соответствующем стехиометрическому, то на поверхности сплава может образоваться новая фаза, что было показано в работе [1] для сплавов $\text{Cu}-\text{Ni}$ с содержанием Cu 65 % и выше. Никель, как менее благородный металл, растворяется в избыточном количестве, поверхностный слой обогащается медью.

Скорость растворения сплава лимитируется растворением данного слоя.

На рис. 3 приведены результаты исследования растворения сплава МН19 в области предельного тока. Данные рис. 3, а показывают, что j_{Cu} пропорциональна C_{Cl^-} , $j_{\text{Ni}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{0.5}$. Из рис. 3, б следует, что при $j_{\text{Cu}} \sim \omega^{0.5}$, $j_{\text{Ni}} \sim \omega^{0.2}$. Отсюда можно сделать вывод, что растворение каждого компонента из сплава подчиняется кинетике растворения чистых Cu и Ni при низких C_{Cl^-} . А именно: парциальный ток за счет растворения Cu из сплава, как и для меди индивидуально, пропорционален $C_{\text{Cl}^-} \cdot \omega^{0.5}$.

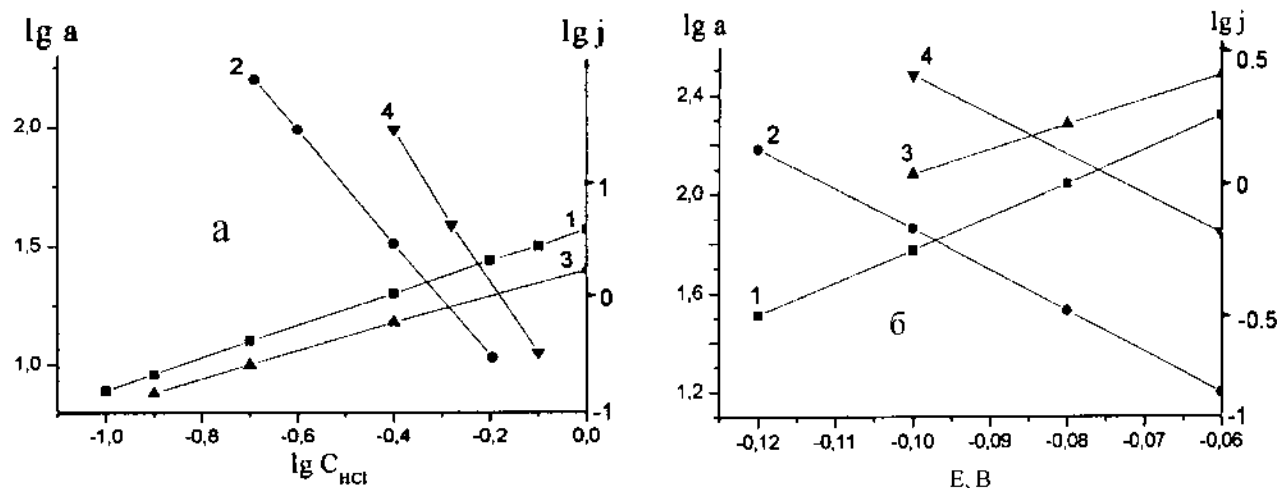


Рис. 2. Зависимость парциальных параметров j^∞ и a от концентрации HCl (а) и потенциала электрода (б) для компонентов сплава МН19: 1, 2 — Cu ; 3, 4 — Ni .

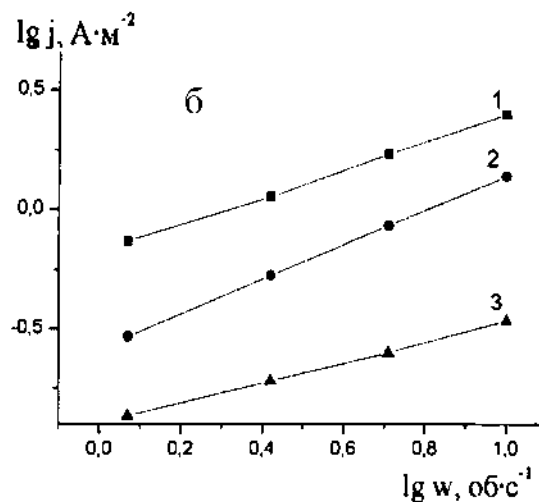
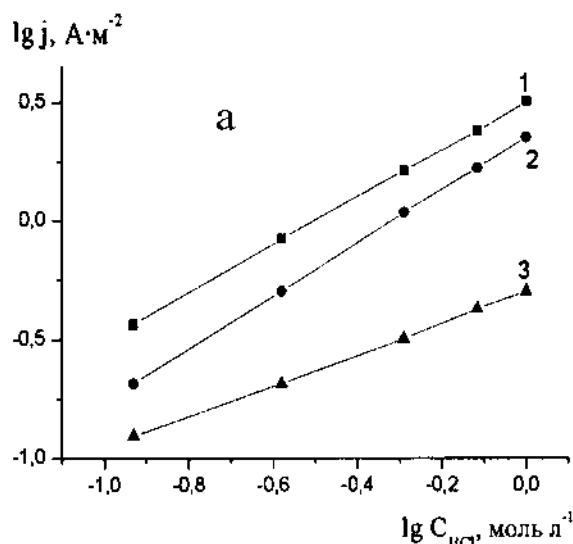


Рис. 3. Зависимость общего тока растворения (1) и парциальных токов растворения Cu (2) и Ni (3) из сплава МН19: а — от концентрации HCl ($E = 0.05$ В, $\omega = 10$ об·с⁻¹); б — от скорости вращения электрода ($E = 0.05$ В, $C_{\text{HCl}} = 0.5$ моль·л⁻¹).

Парциальный ток растворения Ni пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{0.5}$ и не зависит от условий перемешивания. В области предельного тока кинетики растворения компонентов сплава не подобны друг другу, поэтому осуществляется независимое растворение компонентов сплава. На поверхности сплава в данном случае не формируется фаза с измененным составом.

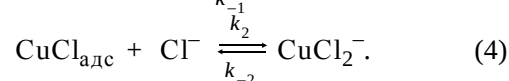
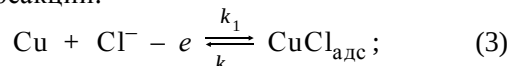
Полученные экспериментальные данные позволяют предложить модели механизма растворения сплава МН19 при различных анодных поляризациях. Поскольку в области активного растворения кинетические параметры растворения компонентов сплава совпадают с таковыми для меди, то будут аналогичны и кинетические уравнения. В работе [12] нами предложен механизм растворения меди в хлоридных растворах и выведено кинетическое уравнение области активного растворения, которое применимо для растворения сплава МН19:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k'_1 C_b \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k'_{-1}}{k'_1 k_2 C_b^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} + \frac{k'_{-1} k_{-3} t \omega^{-1/2}}{k'_{-1} k_{-2} C_b^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}, \quad (2)$$

где $t = 1.805 D_1^{-2/3} \cdot \nu^{1/6}$; D_1 — коэффициент диффузии ионов CuCl_2^- ; ν — вязкость раствора; C_b — концентрация Cl^- -ионов в объеме раствора;

$$\alpha = \frac{d \ln j_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF}, \quad k_1 = k'_1 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right); \quad k_{-1} = k'_{-1} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right);$$

величины k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} — кинетические константы для реакций:

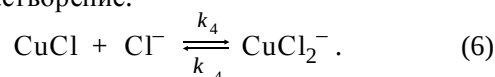


Если уравнение (2) выразить в виде, подобном уравнению (1), то станет ясно, что j^∞ пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^x$, где $1 < x < 2$, а зависимость $\lg j^\infty - E$ должна иметь наклон от 60 до 120 мВ. Кроме того, коэффициент a должен быть пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{-2}$, его зависимость от потенциала должна иметь наклон (–60) мВ. Приведенные выше экспериментальные данные согласуются с уравнением (2).

В области предельного тока на поверхности сплава образуется кристаллический слой CuCl :



Процесс растворения контролируется диффузией Cl^- -ионов через поры слоя [13]. На границе осадка, обращенной к раствору, возможно его растворение:



Простейшая модель растворения сплава Cu—Ni в области предельного тока основывается на том, что внутри слоя CuCl поток ионов CuCl_2^- равен нулю, то есть достигается насыщение по их концентрации, поэтому ионы CuCl_2^- , регистрируемые на кольце, могут образовываться только по реакции (6) на границе пленка—раствор. Отсюда следует, что кинетика растворения сплава подобна кинетике растворения меди. Основные закономерности растворения меди и механизм этого процесса для области предельного тока рассмотрены в работе [13], согласно которой скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ подчиняется уравнению материального баланса:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j}{F} - k_3\Theta, \quad (7)$$

где Θ — доля площади поверхности сплава, покрытая слоем $\text{CuCl}_{\text{адс}}$

Образование и растворение пористого слоя CuCl описывается уравнением:

$$\rho_{\text{CuCl}}(1-\varepsilon)\frac{d\delta_{\text{пл}}}{d\tau} = k_3\Theta - k^4C_b + k_{-4}C_1'(O), \quad (8)$$

где ε — пористость слоя CuCl; $\delta_{\text{пл}}$ — толщина; ρ — плотность CuCl; $C_1'(O)$ — концентрация ионов CuCl_2^- в слое раствора у поверхности осадка CuCl.

В предложенной модели сделан ряд предположений, а именно: кристаллический слой CuCl не проводит электрический ток, поэтому электрохимическая реакция протекает только на поверхности сплава, не защищенной осадком; реакция (3) протекает только в прямом направлении. Толщина кристаллического слоя CuCl рассчитывается по уравнению:

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta k_{-4}}{D_1'k_4} - \frac{1}{k_1}, \quad (9)$$

где δ — толщина диффузионного слоя возле поверхности CuCl; D_2 — коэффициент диффузии Cl^- -ионов; D_1' — коэффициент диффузии ионов CuCl_2^- внутри слоя δ .

Предельный ток растворения сплава определяется выражением:

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D_1' C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}}. \quad (10)$$

Соответствие данного уравнения кинетике

изучаемого процесса в области предельного тока подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 3.

РЕЗЮМЕ. Электрохімічними методами вивчено анодне розчинення сплаву 81 % Cu—18 % Ni у кислих хлоридних розчинах. Вивчено вплив різних факторів на електрохімічне розчинення сплаву та процеси пасивації хлоридом міді (I). Показано, що процес розчинення сплаву в області активного розчинення контролюється масопереносом і реакцією йонізації, а в області граничного струму — масопереносом Cl^- -йонів через шар CuCl. Запропоновано моделі механізмів процесів активного розчинення, осадження шару CuCl і його розчинення.

SUMMARY. The anodic dissolution of 81 % Cu—18 % Ni alloy in acidic chloride solutions have been studied by the means of electrochemical methods. The influence of different factors on electrochemical dissolution of alloy and its passivation by CuCl was investigated. It was shown that process of alloy's dissolution in the Tafel region is controlled by mass transfer and reaction of ionization, and in the limiting-current region — by mass transfer of Cl^- -ions through the CuCl layer. The models of the mechanisms which describes the process of active dissolution, precipitation of CuCl layer and its dissolution were proposed.

1. Bockris J. O'M., Rubin B.T., Despic A., Lovrecher B. // *Electrochim. Acta.* -1972. -**17**, № 5. -P. 973—999.
2. Walton M.E., Brook P.A. // *Corros. Sci.* -1977. -**17**, № 2. -P. 317—321.
3. Walton M.E., Brook P.A. // *Ibid.* -1977. -**17**, № 4. -P. 593—597.
4. North R.F., Pryor M.J. // *Ibid.* -1970. -**10**, № 1. -P. 297—302.
5. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добриян М.А. // *Укр. хим. журн.* -2002. -**68**, № 5—6. -С. 32—35.
6. Lee H.P., Nobe K. // *J. Electrochem. Soc.* -1986. -**133**, № 10. -P. 2035—2043.
7. Smyrl W.H. // *Ibid.* -1985. -**132**, № 6. -P. 1555—1564.
8. Moreau A., Frayret J.P., Derley F., Pointeau R. // *Electrochim. Acta.* -1982. -**27**, № 4. -P. 1281—1289.
9. Lee H.P., Nobe K., Pearlstein A. // *J. Electrochem. Soc.* -1985. -**132**, № 3. -P. 1031—1038.
10. Pearlstein A., Lee H.P., Nobe K. // *Ibid.* -1985. -**132**, № 11. -P. 2159—2170.
11. Bengali A., Nobe K. // *Ibid.* -1979. -**126**, № 4. -P. 1118—2043.
12. Ларин В.И., Хоботова Е.Б., Пишенична С.В., Бородин А.О. // *Вісн. Харк. нац. ун-ту.* -2002. -№ 549. -С. 172—175.
13. Ларин В.И., Хоботова Е.Б., Пишенична С.В., Бородин А.О. // Там же. -2002. -№ 573. -С. 215—220.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖИ, АКТИВИРОВАННОЙ NiCo_2O_4

Установлены оптимальные параметры формирования катодов для ХИТ на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью. Показано, что использование носителя — ацетиленовой сажи — позволяет значительно уменьшить содержание никель-кобальтовой шпинели на 1 см^2 активных слоев, что снижает вес и стоимость электродов при сохранении высокой электрохимической активности. В элементе цинк—воздух при напряжении 1 В получена плотность тока 220 мА/см^2 при комнатной температуре.

Многочисленные исследования оксидных катализаторов свидетельствуют о том, что никель-кобальтовая шпинель является перспективным катализатором процесса электровосстановления кислорода [1—4]. Однако широкое использование никель-кобальтовой шпинели для производства катодов химических источников тока ограничено из-за высокой стоимости кобальта. Использование композиции сажа—оксид может значительно повысить эффективность воздушных (кислородных) катодов, а также снизить их стоимость. С этой целью предложен способ активации углеродного носителя (ацетиленовая сажа) никель-кобальтовой шпинелью совместным осаждением гидроксидов никеля и кобальта непосредственно на поверхности ацетиленовой сажи с дальнейшей термообработкой на воздухе при температуре $220\text{—}250^\circ\text{C}$ до образования шпинели в порах углеродного носителя.

Из смеси 0.5 М растворов азотнокислых солей никеля и кобальта и определенной навески ацетиленовой сажи приготавливали суспензию. С помощью 10% -го гидроксида аммония осаждали гидроксиды никеля и кобальта в водной суспензии на поверхности ацетиленовой сажи. Полученный осадок промывали, отфильтровывали и высушивали до постоянного веса. Затем гидроксиды никеля и кобальта, соосажденные в порах углеродного носителя, термообработывали на воздухе.

Цель настоящего исследования — изучить влияние технологических факторов при формировании электродов для химических источников тока на их электрохимическую активность. Объектами исследований служили газодиффузионные электроды, активная масса которых содержала ацетиленовую сажу и никель-кобальтовую шпинель. Для определения электрохимической активности катализатора, содержащего ацетиленовую сажу и никель-кобальтовую шпинель в определенных со-

отношениях, изготавливали и испытывали двухслойные газодиффузионные электроды. Для этого в электродную массу вводили гидрофобизатор (водная суспензия фторопласта Ф-4Д) с массовой долей $5\text{—}25\%$ по сухому веществу и порообразователь (бикарбонат аммония) с массовой долей 20% . Электроды прессовали на никелевой армирующей сетке (400 мкм) под давлением $3.5\cdot 10^5\text{ кПа}$. После удаления порообразователя на одну из сторон электрода наносили гидрофобный слой, состоящий из разбавленной $1:5$ фторопластовой суспензии Ф-4Д. Термообработку электродов проводили в течение 10 мин при температуре $200\text{—}250^\circ\text{C}$. С целью установления оптимальных количеств никель-кобальтовой шпинели, вводимой в ацетиленовую сажу для повышения электрохимической активности, изготавливали каталитические массы, содержащие $5, 10, 20, 35, 50, 75\%$ мас. никель-кобальтовой шпинели на поверхности ацетиленовой сажи. Удельную поверхность каталитических масс с различным содержанием никель-кобальтовой шпинели определяли хроматографическим методом по низкотемпературной адсорбции азота. Контрольные испытания катодов, изготовленных из разных каталитических масс, проводили снятием поляризационных кривых в полужелатинных ячейках из органического стекла в щелочном электролите (30% мас. КОН) при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовался окисно-ртутный электрод (ОРЭС). Таким же образом для выбора катодов оптимального состава снимали вольт-амперные разрядные характеристики цинк-воздушных элементов до напряжения 1 В .

Результаты электрофизических измерений (удельной поверхности, электропроводности) и электрохимических испытаний представлены в таблице. Как следует из приведенных данных, при содержании в каталитической массе менее 20% мас. никель-кобальтовой шпинели токовые характе-

Характеристики каталитических масс из ацетиленовой сажи с никель-кобальтовой шпинелью

NiCo ₂ O ₄ , % мас.	Темпера- тура прокали- вания гидрокси- дов, °C	Электро- провод- ность, См	Удельная поверх- ность, м ² /г	Воздушно-цинковый элемент	
				Плотность тока <i>i</i> , мА/см ² (<i>U</i> =1.0 В)	Пиковая мощность, мВт/см ² (<i>U</i> =0.7 В)
5	235	18—20	185—190	70	105
10	235	18—23	190—200	160	230
20	235	20—25	210—220	220	300
35	235	22—30	210—220	280	350
50	235	20—25	190—200	250	320
75	235	15—20	160—170	240	310
100	360	2—3	40—50	150	210

ристики воздушных катодов остаются низкими.

Рост электропроводности, удельной поверхности и электрохимической активности наблюдается при повышении содержания NiCo₂O₄ до 30 % мас., что свидетельствует о проявлении в значительной мере оксидной компоненты в данной каталитической массе. Дальнейшее повышение содержания NiCo₂O₄ в каталитической массе не улучшает токовые характеристики электрода. Снижение активности наблюдается при содержании никель-кобальтовой шпинели в каталитической массе более 35 % мас., что обусловлено, по-видимому, увеличением сопротивления каталитической массы. Исследовано влияние количества

гидрофобного связующего на электрохимические свойства воздушных (кислородных) электродов. Результаты испытания воздушных катодов с разным содержанием фторопласта Ф-4Д представлены на рис. 1. Максимум активности наблюдается при содержании фторопласта в каталитической электродной массе 10—15 % мас. При введении фторопласта менее 10 % мас. снижается механическая прочность электрода и его токовые характеристики. Увеличение количества фторопластового связующего более чем до 15 % мас. повышает механическую прочность электрода, однако снижает его электрохимическую ак-

тивность в реакции ионизации кислорода, вероятно, вследствие уменьшения общего количества гидрофильно-гидрофобных участков границы трех фаз (газ, электрод, электролит).

Изучено влияние количества каталитической массы на токовые характеристики воздушных электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью (рис. 2). При содержании каталитической массы менее 30 мг/см² активность катодов уменьшается, а дальнейшее увеличение количества каталитической массы до 50—60 мг/см² не приводит к заметному росту активности электрода.

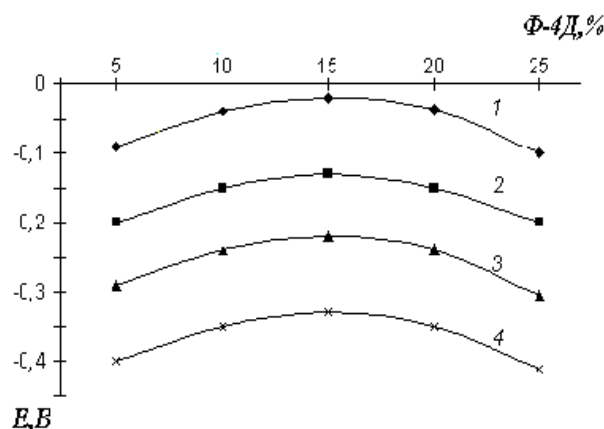


Рис. 1. Зависимость токовых характеристик воздушных электродов от содержания фторопласта в каталитической массе при разных плотностях тока, мА/см²: 1 — 50; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600.

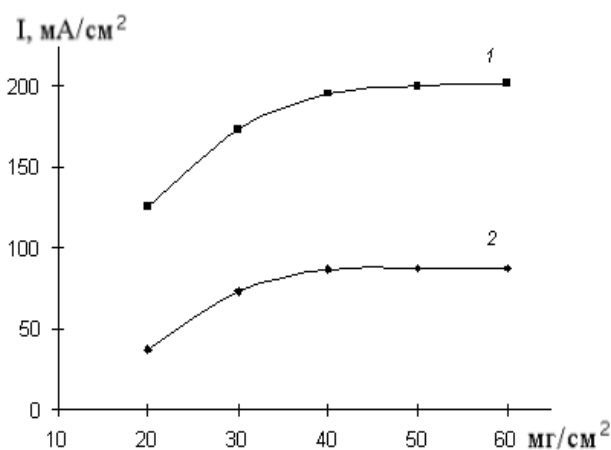


Рис. 2. Зависимость электрохимической активности воздушных электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной никель-кобальтовой шпинелью, от количества каталитической массы при поляризации электрода, В: 1 — 0.2; 2 — 0.15.

Каталитическая масса, содержащая никель-кобальтовую шпинель на высокодисперсной ацетиленовой саже, обладает низкой насыпной плотностью и высокой удельной поверхностью. Благодаря этому значительно снижается расход активной массы на единицу поверхности. Так, если для изготовления катодов из чистой никель-кобальтовой шпинели расходуется 75—80 мг/см², то для электродов из ацетиленовой сажи, активированной NiCo₂O₄, необходимо 30—40 мг/см². Такие электроды обеспечивают на воздухе плотность тока 200 мА/см² при поляризации 0.2 В.

Разработанные электроды с оптимальными электрохимическими характеристиками были испытаны в цинк-воздушных элементах. В качестве анода использовали перфорированный цинк. Испытания проводили в 30 %-м растворе КОН при температуре 25 °С. Напряжение разомкнутой цепи элемента равнялось 1.5 В. При поляризации элемента до 1.0 В плотность тока составляла 220 мА/см². Таким образом, в результате исследования установлены оптимальные параметры формирования электродов на основе ацетиленовой сажи, активированной NiCo₂O₄, для химических источников тока.

РЕЗЮМЕ. Встановлено оптимальні параметри формування катодів для хімічних джерел струму з ацети-

ленової сажі, активованої нікель-кобальтовою шпінеллю. Показано, що використання носія — ацетиленової сажі — дозволяє значно знизити вміст шпінелі на 1 см² активних шарів, що зменшує вагу та вартість електродів при збереженні високої електрохімічної активності. В елементі Zn—повітря при напрузі 1 В отримано 220 мА/см² при кімнатній температурі.

SUMMARY. Optimal parameters of forming cathodes from acetylene black with nickel-cobalt spinel for chemical current sources were determined. Using as a carrier for Ni-Co spinel acetylene black significantly decrease electrodes weight and costing characteristics at conservation of electrochemical activity. In Zn—air element at 1 V was received 220 mA/cm² at room temperature.

1. Уминский М.В., Вереникина Н.Н., Трунов А.М., Преснов В.А. // Электрохимия. -1971. -7, № 4.-С. 554—557.
2. А.с. 458324 СССР, МКИ В 07 11/50 / М.В. Уминский, А.И. Коцербуба, А.М. Трунов, В.А. Преснов. -Опубл. 07.10.75; Бюл. № 4.
3. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Ткаченко Н.М., Макордей Р.И. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 10. -С. 83—85.
4. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Иванова Т.И., Ткаченко Н.М. // Там же. -1997. -63, № 6. -С. 118—122.
5. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Хитрич В.Ф. // Вестн. Одесского национ. ун-та. Химия. -2000. -5, вып. 2. -С. 99—104.

УДК 547.789.3 + 547.818 + 547.825

А.М. Борисевич, В.М. Брицун, В.В. Пироженко, М.О. Лозинський

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦІЯ N-АРИЛ-3-ОКСО-3-R-ПРОПАНТІОАМІДІВ ІЗ СПОЛУКАМИ, ЩО МІСТЯТЬ АКТИВОВАНИЙ КРАТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3-Оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди легко реагують зі сполуками, що містять активований подвійний чи потрійний зв'язок, при цьому утворюються як п'яти-, так і шестичленні гетероцикли — тіазолідини, 2,3-дигідро-4H-тіопіран-4-они та 6-тіоксопіперидин-2-они.

Раніше нами було показано, що 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди є амбідентними нуклеофілами і перспективними сполуками для синтезу різноманітних гетероциклів — піразолів [1], тіазолів [2], 1,2,4-дитіазолідинів [3], а їх 2-феніламінометилідензаміщеним похідним властива рістрегулююча, а також цитокхінінова та гетероауксинова активності [4]. Крім того, 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди широко вивчалися як комплексоутворювачі, що здатні утворювати хелати з йонами важких металів (ртуті, цинку, міді, кадмію) [5, 6]. Тому дослідження хімічних властивостей 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів у теоретичному та практичному плані є актуальним.

Як ми повідомляли раніше [7], N-феніл-3-оксобутантіоамід (I а) при сплавленні з малеїновим ангідридом (II) перетворюється в [2-(2-метил-2-оксоетиліден)-4-оксо-3-фенілтіазолідин-5-іл]оцтову кислоту (III а). Продовжуючи дослідження, ми розширили коло 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів (I б–е), що вступають в реакцію з малеїновим ангідридом, а також дослідили їх взаємодію з діетил-2-бутіндіоатом (IV) та цинамоїлхлоридом (VII).

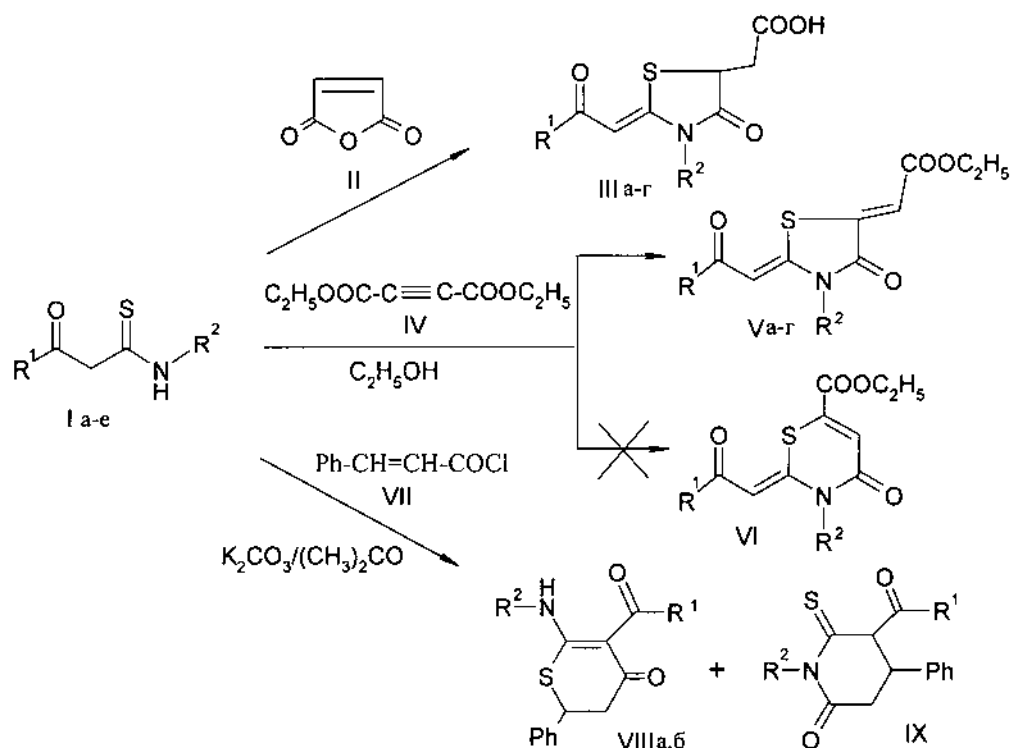
Встановлено, що реакція 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів (I б, д, е) з малеїновим ангідридом (II) є загальним методом синтезу [2-(2-оксо-2-R¹-етиліден)-4-оксо-3-R²-тіазолідин-5-іл]оцтових кислот (III а–г), які утворюються з виходом 61—71 % (схема).

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, а ЯМР ¹H та ІЧ-спектри — в табл. 2. У спектрах ЯМР ¹H 4-оксотіазолідинів (III а–г) характеристичними є синглетні сигнали протонів груп O=C–CH= та мультиплетні сигнали протонів груп CH–CH₂ (відповідно 5.44—6.92 м.ч. і

2.85—3.05, 4.21—4.35 м.ч.). В ІЧ-спектрах характеристичними є смуги поглинання груп C=O (1630—1660 та 1740—1760 см⁻¹).

Відомо, що реакція тіоамідів з ацетилендикарбоновим естером (IV), в залежності від природи розчинника, може відбуватися як [3+2] або [3+3]циклоконденсація з утворенням тіазолів і 1,3-тіазинів [8—10]. Нами встановлено, що продуктами реакції 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів (I а–г) з ацетилендикарбоновим естером і в етанолі, і в ацетонітрилі є один і той же тип гетероциклічних сполук. Щоб однозначно з'ясувати, які гетероцикли — 4-оксотіазолідини (V а–г) чи 4-оксо-3,4-дигідро-2H-1,3-тіазини (VI а–г) — синтезовано за цією реакцією, було записано спектр ЯМР ¹³C без подавлення спин-спінової взаємодії з протонами продукту взаємодії тіоаміду I а з ацетилендикарбоновим естером (IV). Аналіз форми сигналів цього спектру підтверджує утворення п'ятичленного тіазольного циклу (Va), тому що сигнали карбонільних атомів вуглецю O=C–N (164.0 м.ч.) та COO (165.6 м.ч.) проявляються, відповідно, у формі дублету (J=5.0 Гц) та триплету (J=3.0 Гц) внаслідок спин-спінової взаємодії з протонами фрагментів C=CH і OCH₂. У спектрах ЯМР ¹H етил[2-(2-оксо-2-R¹-етиліден)-3-R²-5-метиліден-4-оксотіазолідин]карбоксилатів (V а–г) спостерігаються характеристичні синглетні сигнали протонів груп O=C–CH= та =CH–COO (відповідно 5.69—6.71 і 6.73—7.17 м.ч.). В ІЧ-спектрах характеристичними є смуги поглинання карбонільних груп (1630—1740 см⁻¹).

Найкращими умовами для реакції 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів (I а, в) з цинамоїлхлоридом (VII) є короткочасне кип'ятіння розчину реагентів в ацетоні в присутності K₂CO₃. Ця взаємодія (типу [3+3]циклоконденсації) може від-



Ia, IIIa, Va, VIIIa, IX: R¹ = CH₃, R² = C₆H₅; Iб, IIIб, Vб: R¹ = C₆H₅, R² = CH₃; Ib, Vb, VIIIб: R¹ = R² = C₆H₅; Iг, Vг: R¹ = CH₃, R² = *n*-FC₆H₄; Id, IIIв: R¹ = CH₃, R² = *n*-C₂H₅OC₆H₄; Ie, IIIг: R¹ = *n*-CH₃OC₆H₄, R² = CH₃.

Т а б л и ц я 1

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Вихід, %	$T_{пл}, ^\circ C$	Знайдено, %			Бруто-формула	Розраховано, %		
			C	H	N		C	H	N
III а	73	228–230*	58.01	4.39	5.08	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ S	57.72	4.50	4.81
б	68	183–185	57.63	4.75	4.65	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ S	57.72	4.50	4.81
в	61	220–222	57.19	5.34	3.94	C ₁₆ H ₁₇ NO ₅ S	57.30	5.11	4.18
г	64	194–196	57.56	4.99	4.38	C ₁₆ H ₁₇ NO ₅ S	57.30	5.11	4.18
V а	84	207–209	61.14	5.01	4.18	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ S	60.56	4.76	4.41
б	90	138–140	60.39	4.48	4.55	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ S	60.56	4.76	4.41
в	76	210–212	66.70	4.35	3.87	C ₂₁ H ₁₇ NO ₄ S	66.48	4.52	3.69
г	82	195–197	57.47	4.46	4.34	C ₁₆ H ₁₄ FO ₄ S	57.31	4.21	4.18
VIII а	40	140–142**	70.82	5.05	4.52	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ S	70.56	5.30	4.33
б	72	180–183	75.03	4.98	3.74	C ₂₄ H ₁₉ NO ₂ S	74.78	4.97	3.63
IX	44	153–154	70.28	5.56	4.09	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ S	70.56	5.30	4.33

* $T_{пл}$ 222–223 °C [7]; ** 145–146 °C [11].

буватися за кількома напрямками і приводити до утворення 4*H*-1,3-тіазин-4-онів, 6*H*-1,3-тіазин-6-онів, 4*H*-тіопіран-4-онів, 2*H*-тіопіран-2-онів, 4*H*-піперидин-4-онів і 6-тіоксопіперидин-2-онів. Вста-

новлено, що продуктами взаємодії *N*-феніл-3-оксобутантіоаміду (I а) з цинамоїлхлоридом (VII) є дві сполуки, що мають однаковий елементний склад, але одна розчиняється у водному розчині

Т а б л и ц я 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO}-d_6$, TMC)	ІЧ-спектр
III а*	1.97 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.05 м (2H, CH_2), 4.35 м (1H, H-5), 5.44 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 7.33 м (2H, C_6H_5), 7.60 м (3H, C_6H_5), 12.21 уш.с (1H, COOH)	3200, 3000, 1740, 1630, 1520, 1430
б	2.87–3.06 м (2H, CH_2), 3.27 с (3H, NCH_3), 4.27 м (1H, H-5), 6.92 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 7.52 м (3H, C_6H_5), 8.05 м (2H, C_6H_5), 12.32 уш.с (1H, COOH)	3300–2900, 1740, 1650, 1550, 1460, 1430
в	1.36 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$ Гц), 1.97 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.01 м (2H, CH_2), 4.10 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$ Гц), 4.31 м (1H, H-5), 5.46 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 7.11 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.5$ Гц), 7.20 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.5$ Гц), 12.84 уш.с (1H, COOH)	3100, 1760, 1660, 1550, 1420, 1300
г	2.85–3.02 м (2H, CH_2), 3.26 с (3H, NCH_3), 3.84 с (3H, CH_3O), 4.21 м (1H, H-5), 6.89 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 7.03 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=7.9$ Гц), 8.04 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=7.9$ Гц), 12.62 уш.с (1H, COOH)	3200–2900, 1740, 1650, 1560, 1420
V а**	1.31 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$ Гц), 2.10 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 4.30 д (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$ Гц), 5.69 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 6.74 с (1H, $=\text{CHCOO}$), 7.46 м (2H, C_6H_5), 7.60 м (3H, C_6H_5)	3100–3000, 1740, 1700, 1680, 1630, 1570, 1520, 1400
б	1.29 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$ Гц), 3.42 с (3H, NCH_3), 4.28 д (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$ Гц), 6.71 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 7.17 с (1H, $=\text{CHCOO}$), 7.58 м (3H, C_6H_5), 8.13 м (3H, C_6H_5)	3000, 1740, 1660, 1560, 1430, 1370, 1330
в	1.30 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 4.32 д (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 6.35 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 6.78 с (1H, $=\text{CHCOO}$), 7.44–7.75 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$)	3100–3000, 1740, 1710, 1630, 1540, 1470
г	1.29 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$ Гц), 2.05 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 4.30 д (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$ Гц), 5.72 с (1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 6.73 с (1H, $=\text{CHCOO}$), 7.41–7.60 м (4H, $n\text{-FC}_6\text{H}_4$)	3100–3000, 1740, 1690, 1630, 1570, 1530, 1400, 1380
VIII б	2.82–3.04 м (2H, CH_2), 5.12 м (1H, H-2), 7.03–7.60 м (15H, Ar), 12.15 уш. с (1H, NH)	3050–3000, 1650, 1610, 1540, 1470
IX***	2.11 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.29 м (2H, CH_2), 4.66 м (1H, H-4), 7.27–7.53 м (10H, Ar), 16.09 с (1H, OH)	3400, 3000, 1720, 1560, 1500, 1460

* Спектр ЯМР ^{13}C сполуки III а (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 29.8 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 36.4 (CHCH_2), 41.0 (CHCH_2), 99.5 (C-2), 128.1, 129.3, 129.9, 135.5 (C_6H_5), 159.2 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 171.7 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$), 174.3 (COOH), 194.9 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$).

** Спектр ЯМР ^{13}C сполуки V а (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 14.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 30.3 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 61.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 102.3 (C-2), 116.2 ($=\text{CH}-\text{COO}$), 128.2, 129.5, 130.1, 134.6 (C_6H_5), 143.3 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 152.4 (C-5), 164.0 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$), 165.6 (COO), 196.3 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$). *** Спектр ЯМР ^{13}C сполуки IX (75 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.1 (CH_3), 38.1 (C-4), 39.6 (C-3), 109.8 (C-6), 126.6, 127.7, 128.5, 128.8, 129.1, 129.8, 138.5, 139.8 (Ar), 167.8 (C-2), 180.5 (C-5), 194.3 (C=O).

NaOH, друга — не розчиняється. У випадку реакції 3-оксо-N,3-дифенілпропантіоаміду (I в) з цинамоїлхлоридом (VII) утворюється тільки одна сполука, яка не розчиняється у водному розчині NaOH. Аналіз і порівняння ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ІЧ-спектрів і даних елементного аналізу синтезованих сполук свідчать, що при взаємодії N-феніл-3-оксобутантіоаміду (I а) з цинамоїлхлоридом (VII) утворюються 5-ацетил-2-феніл-6-феніламіно-2,3-дигідро-4H-тіопіран-4-он (VIII а) та 5-ацетил-1,4-дифеніл-6-тіоксопіперидин-2-он (IX) з виходом, відповідно, 40 і 44 %, а при реакції

3-оксо-N,3-дифенілпропантіоаміду (I в) з цинамоїлхлоридом (VII) утворюється 5-бензоїл-2-феніл-6-феніламіно-2,3-дигідро-4H-тіопіран-4-он (VIII б) з виходом 72 %. Слід зазначити, що 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди (I а, в) у відсутності K_2CO_3 не реагують з цинамоїлхлоридом (VII). Отримані результати свідчать, що 3-оксо-N,3-дифенілпропантіоамід (I в), метиленова група якого під дією акцепторного замісника (бензоїлу) в присутності K_2CO_3 швидко генерує карбаніон, ацилюється винятково по положенню C-2 (з подальшою циклізацією в 4H-тіопіран-4-он (VIII б)),

тоді як у випадку N-феніл-3-оксобутантіоаміду (I а) протікають дві конкурентні реакції — ацилювання по активній метиленовій і по NH-групі (з подальшою циклізацією відповідно в 4H-тіопіран-4-он (VIII а) та тіоксопіперидин-2-он (IX)). Таким чином, напрямок циклоконденсації 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів з цинамоїлхлоридом суттєво залежить від будови 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів.

В спектрах ЯМР ¹H характеристичними є сигнали протонів NH-груп 4H-тіопіран-4-онів (VIII а,б) (12.15—14.13 м.д.) і OH(SH)-груп 6-тіоксопіперидин-2-ону (IX) (16.09 м.д.). 6-Тіоксопіперидин-2-он (IX) є β-тіоксокарбонільною сполукою і може існувати в кетонній, енольній і ентіольній формах [12], що і пояснює такий сильний зсув сигналів в область слабого поля. В ІЧ-спектрах характеристичними є смуги поглинання карбонільних груп 4H-тіопіран-4-онів (VIII а,б) (1640—1650 см⁻¹) і 6-тіоксопіперидин-2-ону (IX) (1720 см⁻¹).

Спектри ЯМР ¹H записано на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц), ІЧ-спектри — на приладі UR-20 в таблетках KBr.

[2-(2-Оксо-2-R¹-етиліден)-4-оксо-3-R²-тіазолідин-5-іл]оцтові кислоти (III а-г). Суміш 0.01 моль 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміду (I а,б,д,е) і 0.01 моль малеїнового ангідриду (II) витримували 10 хв при 130 °С, охолоджували і розчиняли в 5 мл етанолу. При затиранні з розчину виділявся кристалічний осад (III), який відфільтровували, сушили і перекристалізовували з оцтової кислоти.

Етил[2-(2-оксо-2-R¹-етиліден)-3-R²-5-метиліден-4-оксотіазолідин]карбоксилати (V а-г). До розчину 0.01 моль 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміду (I а-г) в 10 мл етанолу додавали по краплях 0.01 моль ацетилендикарбонового естеру (IV). Розчин кип'ятили із зворотнім холодильником 10 хв, охолоджували, відфільтровували осад (V), сушили і перекристалізовували його з оцтової кислоти.

2-Арил-5-ацетил-6-феніламіно-2,3-дигідро-4H-тіопіран-4-они (VIII а,б) і 5-ацетил-1,4-дифеніл-6-тіоксопіперидин-2-они (IX). До розчину 0.01 моль 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміду (I а) в 15 мл безводного ацетону, що містить 0.03 моль суспендованого сухого K₂CO₃, при енергійному пере-

мішуванні при 20 °С додавали розчин 0.01 моль цинамоїлхлориду (VII) в 10 мл ацетону. Перемішували 0.5 г при 20 °С і 0.5 г при 56 °С, охолоджували, відфільтровували реакційну масу від суспензії гідрокарбонату і хлориду калію. Фільтрат випаровували, кристалічний осад розтирали з 10 мл 10 %-го водного розчину NaOH. 4H-Тіопіран-4-он (VIII а,б) відфільтровували, сушили і перекристалізовували з суміші етанол : вода = 2:1. Лужний фільтрат підкислювали 20 %-м водним розчином HCl, відфільтровували 6-тіоксопіперидин-2-он (IX), сушили і перекристалізовували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. 3-Оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамиди легко реагують з соединениями, содержащими активированную кратную связь, при этом образуются как пяти-, так и шестичленные гетероциклы — тиазолидины, 2,3-дигидро-4H-тиопиран-4-оны и 6-тиоксопиперидин-2-оны.

SUMMARY. 3-Oxo-3-R¹-N-R²-propanthioamides easily react with the compounds, containing activated multiple bond. The reaction results in five- and six-membered heterocycles — thiazolidines, 2,3-dihydro-4H-thiopyran-4-ones and 6-thioxopiperidin-2-ones.

1. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1965. -**1**. -С. 1052—1054.
2. Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -**71**. -С. 1866—1869.
3. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1979. -**11**. -С. 1479—1481.
4. Борисевич А.Н., Карабанов Ю.В., Борисенко В.И. // Сб. Физиологически активные вещества. -1992. -№ 24. -С. 49—53.
5. Pal T., Das. J. // Chem. Anal. -1984. -№ 29. -Р. 177—183.
6. Roebisch G., Banske W., Ludwig E., Uhleman E. // Anal. Chim. Acta. -1983. -**151**. -Р. 255—260.
7. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1971. -**7**. -С. 1001—1002.
8. Wade J.J. // J. Org. Chem. -1979. -**44**. -Р. 1816—1819.
9. Nagarajan K., Nair M.D., Desai J.A. // Tetrahedron Lett. -1979. -**1**. -Р. 53—56.
10. Acheson R.M., Wallis J.D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. -1981. -**2**. -Р. 415—422.
11. Becher J., Nissen H., Varma K.S. // Lieb. Ann. -1986. -**6**. -Р. 1109—1113.
12. Duus F. // J. Amer. Chem. Soc. -1986. -**108**. -Р. 638.

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

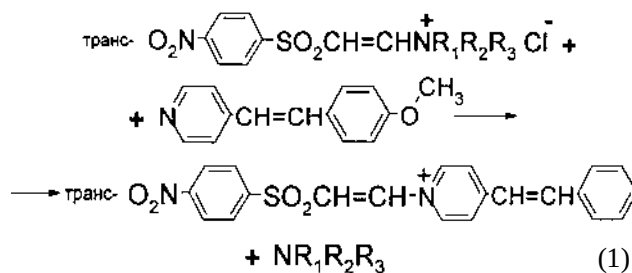
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ ГРУПП НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО ФРАГМЕНТАРНОГО ОБМЕНА В ВИНИЛОНИЕВЫХ СОЛЯХ

Изучено влияние структуры уходящих триалкиламмониевых групп в арилсульфонилвинилтриалкиламмониевых солях на скорость их реакций с 4-[(метокси)стирил]пиридином в ацетонитриле при 25 °С. Найдено, что скорость процесса несимметричного фрагментарного обмена закономерно уменьшается с увеличением степени экранирования реакционного центра — винильного β-углеродного атома — объемными алкильными заместителями в уходящей группе. Сделан вывод о реализации двухстадийного механизма $S_N\text{Vin}$ -замещения в изученных реакциях с лимитирующей скоростью стадией нуклеофильной атаки амином на винильный β-углеродный атом.

В отличие от обстоятельно изученных межмолекулярных обменных реакций переноса ацильных групп с катионов солей ациламмония на молекулы органических оснований [1, 2], аналогичные процессы переноса винильной группы в винилониевых солях исследованы в значительно меньшей степени [3]. Так, в литературе практически отсутствуют как количественные данные по реакционной способности триалкилвиниламмониевых солей в реакциях с пиридиниевыми основаниями, так и сведения о механизмах этих процессов.

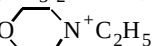
В продолжение работ по исследованию механизма реакций межмолекулярного переноса винильных групп с катионов триалкиламмониевых солей на молекулы органических оснований [3] представляло интерес оценить влияние структуры уходящих триалкиламмониевых групп в четвертичных виниламмониевых солях на скорость их реакций с пиридиниевыми основаниями.

С указанной целью в этой работе исследована кинетика реакций транс-β-(4-нитрофенилсульфонил)винилтриалкиламмоний хлоридов с 4-[(4-метокси)стирил]пиридином в ацетонитриле при 25 °С:



Полученные константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) для исследованных реакций (таблица) свидетельствуют о том, что введение в уходящую группу

Константы скорости реакций транс-β-(4-нитрофенилсульфонил)винилтриалкиламмоний хлоридов (4-NO₂C₆H₄SO₂CH=CHN⁺R₁R₂R₃Cl⁻) с 4-[(4-метокси)стирил]пиридином (ацетонитрил, 25 °С)

$\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_N [4]
(CH ₃) ₃ N ⁺	233 ± 18	-1.54
(CH ₃) ₂ N ⁺ C ₂ H ₅	76 ± 13	-2.1
(CH ₃) ₂ N ⁺ CH ₂ Ph	74 ± 9	-2.2
(CH ₃) ₂ N ⁺ CH(CH ₃) ₂	19.6 ± 2.2	-2.9
 N ⁺ C ₂ H ₅	10.6 ± 1.2	-3.5
(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺	9.76 ± 1.12	-3.8
(C ₃ H ₇) ₃ N ⁺	6.46 ± 0.64	-4.1
(C ₄ H ₉) ₃ N ⁺	4.90 ± 0.31	-4.5

$\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ объемных алкильных заместителей существенно замедляет скорость процесса. На основании близости значений $\Sigma\sigma^*$ [5], характеризующих индукционное влияние алкильных заместителей у атома азота в аммониевой группе $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+$, можно предположить, что в данном наборе уходящих групп индукционный эффект будет влиять на их активность незначительно и различия в реакционной способности указанных субстратов будут обусловлены в первую очередь разной стерической доступностью реакционного центра — винильного β-углеродного атома.

Действительно, константы скорости процесса закономерно уменьшаются с увеличением величин E_N , количественно характеризующих пространственное экранирование триалкиламмониевой группировкой реакционного центра.

Для количественной оценки этого экранирования триалкиламмониевыми группами можно воспользоваться уравнением:

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E_N. \quad (2)$$

Полученные статистические характеристики (уравнение (3)) свидетельствуют, что действительно активность исследованных солей определяется только пространственным влиянием соответствующей аммониевой группировки:

$$\lg k = -(0.91 \pm 0.13) + (0.56 \pm 0.04)E_N, \quad (3)$$

$$s=0.11; r=0.985; n=8.$$

Закономерное уменьшение константы скорости с увеличением степени экранирования реакционного центра свидетельствует в пользу стадийного протекания реакций переноса винильных групп с катионов триалкилвиниламмониевых солей на молекулы пиридиниевого основания с лимитирующей скоростью стадией нуклеофильной атаки амином на винильный β -углеродный атом. В случае, если бы скорость процесса определялась отрывом уходящей группы, характер изменения реакционной способности в исследованном ряду четвертичных триалкилвиниламмониевых солей был бы противоположен экспериментально наблюдаемому, поскольку нуклеофугность уходящей триалкиламмониевой группы $N^+R_1R_2R_3$, а следовательно, и скорость реакции в этом случае должна была бы возрастать симбатно с увеличением степени разветвленности алкильных радикалов R_1, R_2, R_3 [6].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о протекании реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях с участием пиридиниевых оснований по двухстадийному механизму S_NVin -замещения с лимитирующей скоростью стадией присоединения нуклеофила к β -углеродному атому винильной системы.

Скорость исследуемых реакций определяли спектрофотометрическим методом, используя различие в спектрах поглощения исходного вещества и продуктов реакции. И использованный в работе ацетонитрил и амины очищали обычными способами [7]. Четвертичные триалкилвиниламмониевые соли были получены по методике, описанной ранее [8]. 4-[(4-Метокси)-стирил]пиридин синтезировали по описанной в литературе методике [9]. ПРМ-спектры сняты на спектрометре Gemini-200. Внутренний стандарт — ГМДС.

*Транс- β -(*n*-нитрофенилсульфонил)винил-4-[(4-*

метокси)стирил]пиридиний хлорид. К раствору 1.5 г *транс- β -(*n*-нитрофенилсульфонил)винилхлорида* в 20 мл ацетонитрила прибавляли раствор 1.3 г 4-[(4-метокси)стирил]пиридина в 15 мл ацетонитрила. Выпавший красный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 1.9 г (74.3 %), $T_{пл}$ 210—212 °C.

Найдено, %: C 62.05; H 4.32; S 7.51; N 6.52. Вычислено, %: C 62.41; H 4.49; S 7.57; N 6.62.

Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.) 9.22–9.18 д (2H, Ph), 8.55–8.51 д (2H, Ph), 8.43–8.36 д (2H, CH=CH, $J = 14$ Гц), 8.30–8.26 д (2H, Ph), 8.26–8.22 д (2H, Ph), 7.80–7.76 д (2H, Ph), 7.51–7.43 д (2H, CH=CH, $J = 16$ Гц), 7.12–7.08 д (2H, Ph), 3.81 с (3H, MeO).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив структури відхідних триалкіламонієвих груп в арилсульфонілвінілтриалкіламонієвих солях на швидкість їх реакцій з 4-[(4-метокси)стирил]піридином в ацетонітрилі при 25 °C. Знайдено, що швидкість процесу несиметричного фрагментарного обміну закономірно зменшується зі збільшенням ступеня екранування реакційного центру — вінільного β -вуглецевого атома — об'ємними алкільними замісниками у відхідній групі. Зроблено висновок про реалізацію двостадійного механізму S_NVin -заміщення у вивчених реакціях зі стадією, що лімітує швидкість нуклеофільної атаки аміном на вінільний β -вуглецевий атом.

SUMMARY. The influence of trialkylammonium leaving groups structure in the arylsulphonylvinyltrialkylammonium salts upon the rate of their reactions with 4-[4-(methoxy)styrene]pyridine in acetonitrile at 25 °C has been studied. The rate of the process of asymmetrical fragmentary exchange has been normally found to decrease with the increasing of degree of the reaction center shading — vinyl β -carbon — bulky alkyl substituent in leaving group. Realization of two-stage mechanism S_NVin -substitution in the reactions has been concluded, and nucleophilic attack of amine on vinylic β -carbon as a limiting stage.

1. Шредер Г., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю. и др. // Журн. общ. химии. -2003. -73, № 3. -С. 486—493.
2. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю. и др. // Там же. -1998. -68, № 1. -С. 120—125.
3. Кравченко В.В., Котенко А.А., Попов А.Ф. Журн. орган. химии. -1992. -28, № 10. -С. 2007—2010.
4. Богатков С.В., Белова Н.А., Медведь С.С. // Реакц. способн. орган. соединений. -1975. -12, № 1 (43). -С. 267—273.
5. Литвиненко Л.М., Попов А.Ф., Гельбина Ж.П. // Докл. АН СССР. -1972. -203, № 2. -С. 343—346.
6. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Костенко Л.И. и др. Журн. орган. химии. -1986. -22, № 10. -С. 2135—2138.
7. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984.

8. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. Журн. орган. химии. -1988. -24, № 7. -С. 1480—1485.

9. Katritzky A.R., Short D.J., Boulton A.J. // J. Chem. Society -1960. -№ 4. -Р. 1516—1518.

Институт физико-органической химии и углехимии
НАН Украины, Донецк

Поступила 23.01.2005

УДК 547.856.1

К.В. Зябров, А.Я. Ильченко, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИФТОР-1,3,2-ДИОКСАБОРИНОВОГО КОМПЛЕКСА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ 2-АЦЕТИЛДИМЕДОНА

Синтезированы симметричные и несимметричные полиметиновые красители на основе 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинового комплекса, полученного из 2-ацетилдимедона и трехфтористого бора. Изучено распределение электронной плотности в полиметиновых цепях бориновых красителей и показано, что оно такое же, как и в обычных катионных цианиновых красителях. Найдено, что введение карбонильной группы в хромофор красителя с 2,2-дифтор-1,3,2-диоксабориновой группировкой углубляет его окраску вопреки правилу Ферстера–Дьюара–Нотта. Количественно определена электронодонорность бориновых гетероостатков. Показано, что синтезированные красители проявляют значительную устойчивость в спиртовых и водно-спиртовых растворах.

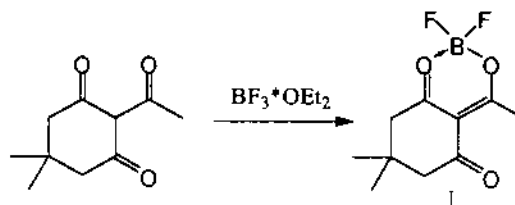
Известно, что β -дикетоны способны конденсироваться с трехфтористым бором с образованием замещенных 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинов [1]. Эти комплексы обладают высокой реакционной способностью содержащихся в них метильных групп по отношению к электрофильным реагентам. Благодаря этому на их основе могут быть получены полиметиновые красители (ПК) как симметричного, так и несимметричного строения [2].

Красители данного типа характеризуются, как правило, интенсивной флуоресценцией. Они также запатентованы как оптические сенсibilizаторы электрофотографических материалов [3], обладают нелинейно-оптическими свойствами [4]. Однако для них характерна, как правило, низкая стабильность по отношению к основаниям.

Хотя описано значительное число ПК такого типа, влияние функциональных групп на их спектральные и химические свойства исследовано мало. В работе [5] отмечается, что строение 3-ацетил-4-гидроксикумарина выражается только кетонными формами, и полученные на его основе борные хелаты и ПК отличаются высокой стабильностью. Повышение стабильности и одновременно высокой активности метильной группы следует ожидать и от других хелатных комплексов бора, содержащих карбонильную группу.

В настоящей работе исследовано образова-

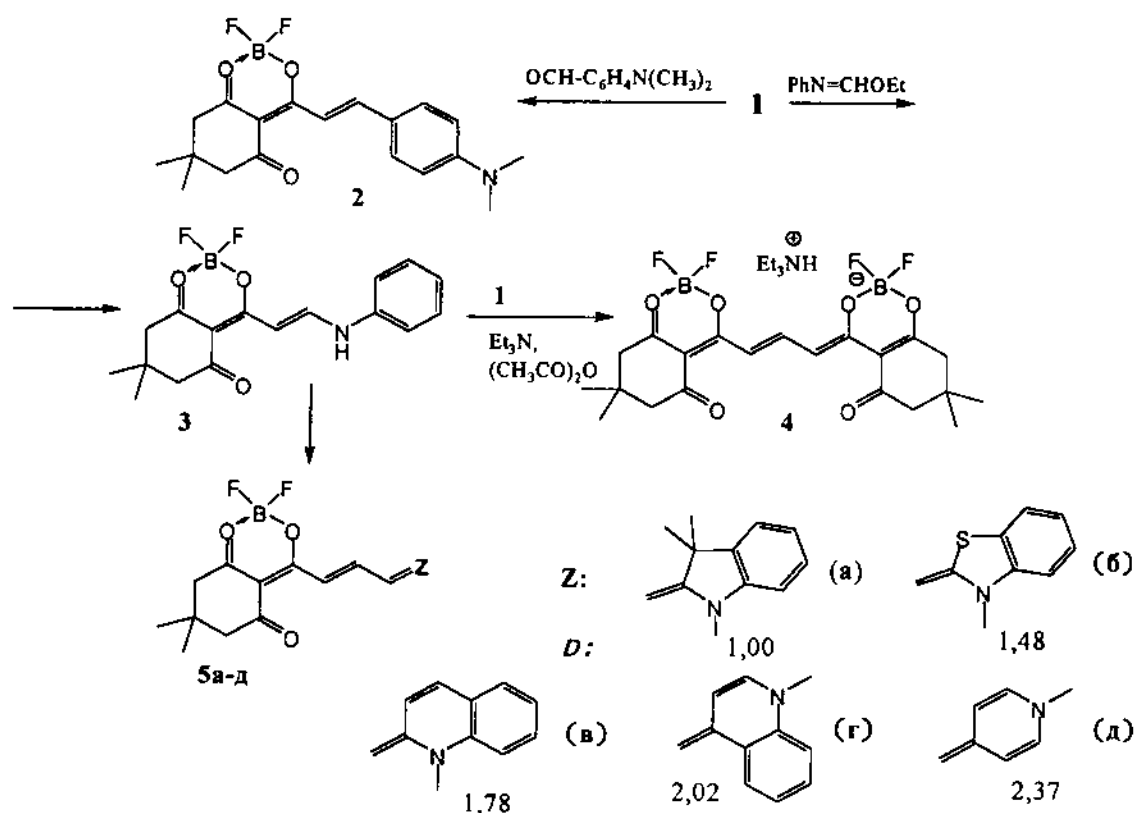
ние 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборина исходя из 2-ацетил-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона (2-ацетилдимедона) и ПК на его основе. 4,7,7-Триметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (1) получен по схеме:



Метильная группа в положении 4 борного комплекса 1 оказывается активной по отношению к электрофильным реагентам. Можно было ожидать также прохождения реакций по метиленовой группе в положении 8, на что указывало большее значение химического сдвига ($\delta=2.91$ м.д.) в спектре ЯМР ^1H , чем значение химического сдвига метильной группы ($\delta=2.78$ м.д.).

Но оказалось, что реакции проходят только по метильной группе, возможно, из-за стерических затруднений, создаваемых двумя метильными группами в положении 7.

Используя стандартные пути превращений, применяемые в синтезах ПК, из соединения 1 получены краситель-стирил 2, β -анилиновинильное производное 3, а из последнего — симметричный



краситель 4 и несимметричные красители 5 а–д.

Симметричный триметинцианин 4 может быть получен также конденсацией комплекса 1 с триэтил-*o*-формиатом, но выход при этом ниже.

Для сравнения спектральных и химических свойств получены также красители симметричного (7) и несимметричного строения (8 а,б) из комплекса ацетилацетона и трехфтористого бора (схема ниже).

Краситель 7 получен только качественно для оценки его максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}=519$ нм в ацетонитриле).

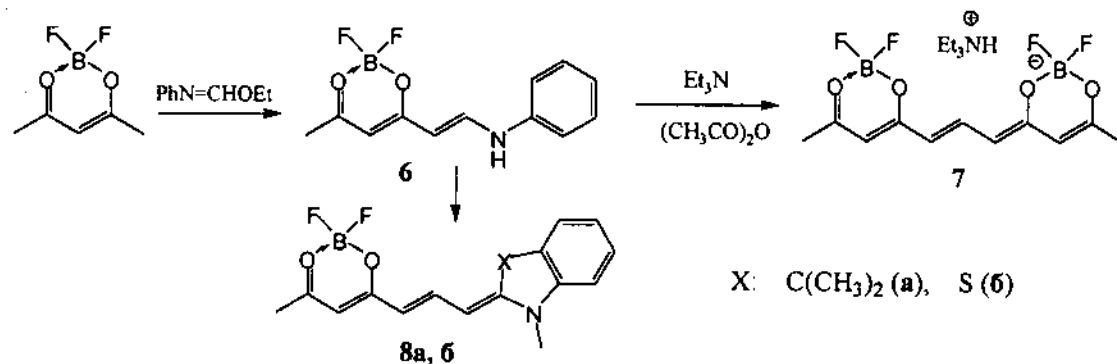
В табл. 1 приведены максимумы поглощения полученных полиметиновых красителей в различных по полярности растворителях и де-

виации несимметричных красителей.

Девииции несимметричных красителей для растворов в ацетонитриле позволяют оценить электронодонорность D гетероциклических остатков в шкале, предложенной в работе [6]. На схеме получения красителей 5 а–д приведены взятые из работы [6] значения D для содержащих в них остатков азотсодержащихся гетероциклов. Для *n*-диметиламинофенильного остатка $D=0$. Девииции несимметричных красителей находятся в следующей зависимости от разности электронодонорности двух концевых групп [6]:

$$\Delta\lambda = 36(\Delta D)^2 - 6(\Delta D)^3.$$

По девиациям, приведенным в табл. 1, мож-

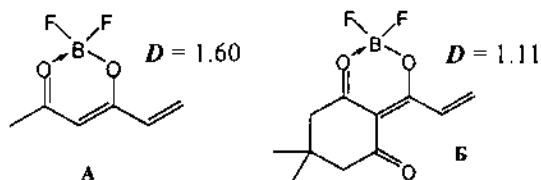


Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики красителей 2—8

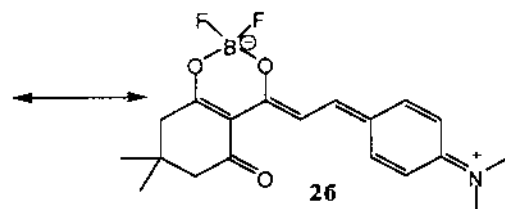
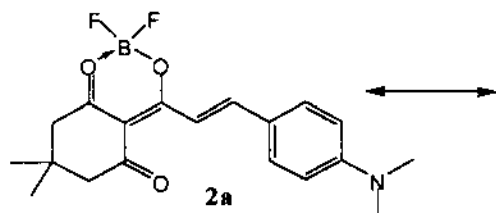
Краситель	$\lambda_{\max}$, нм (lgε)				Девияция $\Delta\lambda_{\max}$, нм
	CH ₃ CN	EtOH	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	
2	535 (4.85)	535	534	525	30
3	407 (4.66)	—	—	—	
4	520 (5.24)	519	525	530	
5 а	532 (5.06)	532	534	531	0
5 б	538 (4.99)	540	545	546	1
5 в	551 (4.98)	554	565	575	12
5 г	591 (4.90)	596	616	628	18
5 д	507 (4.89)	508	552	572	47
6	402 (4.84)				
7	519				
8 а	518 (5.05)	518	518	509	14
8 б	536 (5.01)	536	537	530	2

но найти, что дифтордиоксaborиновые остатки имеют следующие электронодонорности:

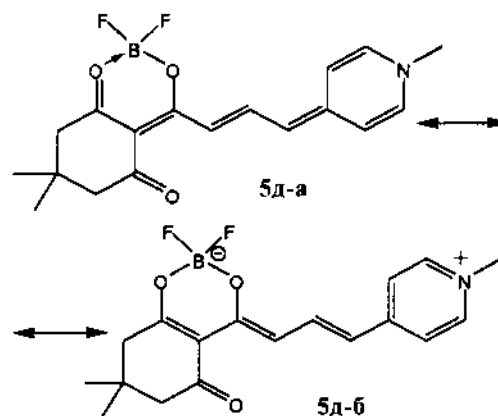


Следовательно, концевой остаток А ($D=1.60$) в красителях 8 а,б является более электронодонорным, чем бензотиазольный остаток ($D=1.48$) и менее электронодонорный, чем 2-хинолиновый ($D=1.78$). Остаток Б ($D=1.11$) в красителях 2 и 5 а–д является более электронодонорным, чем индолиновый ($D=1.00$) и менее электронодонорным, чем бензотиазольный ($D=1.48$).

Вычисленные значения D для дифтордиоксaborиниевых остатков А и Б объясняют характер сольватохромии полученных на их основе ПК несимметричного строения (табл. 1). Так, в красителе-стириле 2 из двух граничных структур преобладает структура 2 а вследствие большей электронодонорности борсодержащего остатка Б ($D=1.11$) по сравнению с диметиламинофенильным ($D=$



В более полярных растворителях (ацетонитрил, этанол) увеличивается вклад граничной структуры 2 б с разделенными зарядами, электронная симметрия молекулы возрастает, поэтому окраска красителя 2 углубляется (положительная сольватохромия). Для красителя 5 д из-за большей электронодонорности пиридиновой группы ($D=2.30$) характерно преобладание структуры 5 д–б с разделением зарядов:

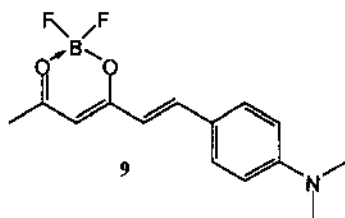


В полярных растворителях доля этой структуры еще больше увеличивается, электронная симметрия еще больше нарушается и окраска красителя становится более коротковолновой (отрицательная сольватохромия). В индолиновом производном 5 а, когда электронодонорности концевых групп близки (D 1.11 и 1.00), максимум поглощения является наиболее длинноволновым в растворителе средней полярности — хлористом метиле ($\lambda_{\max}=534$ нм) и становится более коротковолновым при переходе к растворителю с меньшей полярностью — бензолу ($\lambda_{\max}=531$ нм) и к растворителю с большей полярностью — ацетонитрилу ($\lambda_{\max}=532$ нм). Аналогичной является сольватохромия красителя 8 б, но уже с бензотиазольным остатком, так как основности концевых групп только в этом случае являются близкими (D 1.60 и 1.78), а в индолиновом производном 8 а наблюдается положительная сольватохромия.

Для более глубокой интерпретации спектров поглощения и электронной структуры полученных красителей нами проведены квантово-химические расчеты методом Паризера–Парра–Попла

(ППП) с новыми параметрами, принятыми в работах [7, 8]. Для несимметричных красителей приняты среднее из двух интегралов (γ_{CC}), а также уменьшенные потенциалы (I_O) и увеличенные потенциалы (I_N), учитывающие различия в электронодонорностях концевых групп [8]. В табл. 2 приведены принятые для расчета параметры атомов (γ), потенциалы ионизации (I_p), одноцентровые интегралы электронного отталкивания (γ_{rr}), экспериментальные и рассчитанные максимумы поглощения, силы осцилляторов (f).

Для сравнения приведены также результаты расчета молекулы красителя 9:



Из табл. 2 видно, что рассчитанные максимумы поглощения близки к экспериментальным. Сравнение данных, относящихся к красителям 7 и 4, 9 и 2, 8 а и 5 а, показывает, что введение карбонильной группы как заместителя в хромофор углубляет окраску, вопреки правилу Ферстера—Дьюара—Нотта [9—11]. По-видимому, ее влияние следует объяснить созданием нового хромофора с участием этой группы, а не просто возмущением основного хромофора.

Нами сопоставлены расчетные данные также с данными ПМР-спектров. Рассчитанные π -заряды на атомах углерода метиновых групп полиметиновой цепи q_α , q_β , q_γ в красителях 4, 5 а и 8 а согласуются с величинами химических сдвигов для протонов этих групп. В наиболее слабом поле (при 8.43—9.04 м.д.) наблюдаются триплетные сигналы протонов в β -положении, в которых, согласно расчетам, найдены наибольшие положительные π -заряды на атомах углерода ($q_\beta=0.206$ —0.231); в α - и γ -положениях наблюдаются дублетные сигналы протонов (6.00—7.44 м.д.), а π -заряды на атомах углерода в этих положениях равны (–0.037)–(–0.101). Константы спин-спиновых расщеплений протонов в цепи ($^3J_{H,H}=13.5$ —13.8 Гц) указывают на транс-транс положения протонов. В табл. 3 сопоставлены π -заряды атомов углерода

Т а б л и ц а 2

Параметры и результаты расчетов молекул красителей методом ППП

Краситель	Параметры I_p и γ_{rr} , эВ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эксп}}$, нм (CH ₃ CN)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{расч}}$, нм (f)
7	$I_C=11.16$; $I_O=34.12$; $\gamma_{CC}=7.80$; $\gamma_{OO}=10.00$	519	519.3 (0.948)
4	$I_{=O}=13.60$; $\gamma_{=O,=O}=8.00$	520	525.5 (0.854)
9	$I_O=32.12$; $I_N=21.20$; $\gamma_{CC}=7.00$	496	498.6 (0.722)
2	$I_O=32.75$; $I_N=19.94$; $\gamma_{CC}=7.00$	535	532.6 (0.424)
8 а	$I_O=33.12$; $I_N=21.30$; $\gamma_{CC}=7.00$; $\gamma_{NN}=7.20$	518	517.0 (0.691)
5 а	$I_O=33.62$; $I_N=20.30$; $\gamma_{CC}=7.00$; $\gamma_{NN}=7.20$	532	534.2 (0.739)

Т а б л и ц а 3

Величины химических сдвигов β -протонов и заряды на β -углеродных атомах полиметиновой цепи

Краситель	δH_β , м.д.	q_β
4	9.041	0.231
5 а	8.576	0.206
8 а	8.432	0.210
Индокарбоцианин	8.450 [12]	0.175
Оксакарбоцианин	8.300 [13]	0.189
Тиакробоцианин	7.790 [13]	0.134

да и химические сдвиги протонов в β -положении трехметиновых красителей 4, 5 а, 8 а и симметричных трехметиновцианинов с ядрами индоленина, бензоксазола, бензтиазола.

Из данных табл. 3 видна тенденция увеличения химических сдвигов протонов δH_β по мере увеличения положительного заряда на атомах углерода в β -положении полиметиновой цепи: минимальные химсдвиги и заряды в тиакробоцианине и максимальные — в красителе 4. Таким образом, можно сказать, что результаты расчета электронной структуры и спектров поглощения методом ППП с принятыми нами параметрами согласуются с данными как электронных спектров, так и спектров ПМР.

Из рассчитанных данных и данных ПМР спектров можно прийти к выводу, что хотя симметричные красители, производные 2,2-дифтор-1,3,2(2Н)-диоксаборина, формально являются анионными, а несимметричные — внутриионидными, электронное строение их полиметиновых цепей такое же, как и в обычных катионных цианиновых красителях.

Некоторые синтезированные красители проявляют в бензольных растворах интенсивную флуоресценцию. В табл. 4 приведены максимумы флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{ф}}$) и величины стоксовых сдвигов (S) красителей 2, 4, 5 а, 5 б.

Увеличение значений стоксового сдвига в ряду соединений 4–5 б–5 а–2 происходит, как и в случае катионных несимметричных ПК [14], симбатно увеличению электронной асимметрии их молекул, что также соответствует росту девиаций в этой же последовательности.

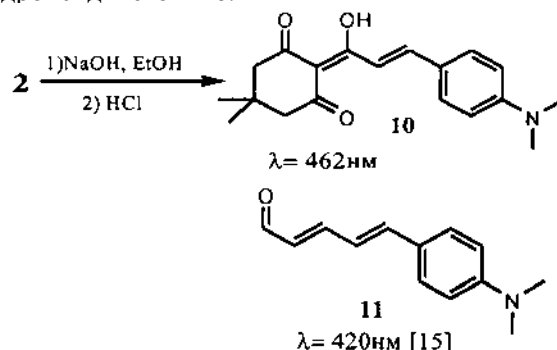
Т а б л и ц а 4

Флуоресцентные характеристики красителей

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ф}}$, нм (C_6H_6)	S , см ⁻¹
2	562	1254
5 а	546	517
5 б	556	329
4	538	281

Важной характеристикой красителей, применяемых в качестве флуоресцентных меток в биологических исследованиях, является их стабильность в растворах. Нами проведено исследование стабильности красителей 5 б, 8 б и 2 в метаноле и водном метаноле (10 % воды) в темноте и при рассеянном дневном свете (концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ г/л). Оказалось, что растворы красителя 5 б в темноте не изменяют интенсивности своей окраски в течение 48 ч. На свету за то же время интенсивность уменьшается на 2.1 и 1.0 % соответственно в метаноле и водном метаноле. Аналогичные растворы красителя 8 б менее стабильны: интенсивность их окраски в темноте за 48 ч снижается в метаноле на 1.3 %, в водном метаноле — на 1.0 %, а при рассеянном дневном свете — соответственно, на 6.0 и 3.6 %. Наименее стабильным оказался краситель-стирил 2: интенсивность окраски в темноте снижается соответственно на 12.7 и 14.7 %, а при рассеянном дневном свете — на 41.0 и 63.0 %. Разрушение, очевидно, связано с расщеплением диоксаборинового кольца. Наибольшая легкость гидролиза красителя-стирила 2 объясняется тем, что на атомах углерода его бороинового цикла сосредоточен больший положительный заряд по сравнению с другими красителями вследствие того, что *n*-диметиламинофенильный остаток является наименее электронодонорным. Действительно, процесс сопровождается появле-

нием поглощения в области 430–470 нм. При количественном гидролизе красителя 2 выделен гидроксидикетон 10:



Такое строение продукта гидролиза следует из данных его элементного анализа, спектра ЯМР ^1H , электронной спектроскопии. Если бы продукт имел изомерное строение с енольной гидроксильной группой в 6-звенном цикле, соединение должно было бы поглощать выше, а не глубже, чем аминокальдегид 11, так как обладает более короткой цепью сопряжения.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, кварцевая кювета 1×1 см, спектры люминесценции на флуориметре Cary Eclipse, кварцевая кювета 1×1 см. Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 1–10 приведены в табл. 5, 6.

2-Ацетил-5,5-диметил-1,3-циклогександион (2-ацетилдимедон) получен описанным ранее способом [16].

4,6-Диметил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин получен, как было описано ранее [17].

4,7,7-Триметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (1). Смесь 18.22 г (0.1 моль) 2-ацетилдимедона и 13.9 мл эфира трехфтористого бора нагревали до 60 °С в течение 4 ч, охлаждали и затвердевшую массу растирали с эфиром, кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром. Получали 13.8 г достаточно чистого продукта, пригодного для дальнейших превращений. Для анализа соединение перекристаллизовывали.

4-[2-(4-Диметиламинофенил)-винил]-7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (2). Смесь 1.38 г (6 ммоль) (1) и 0.75 г (5 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида и 3 мл уксусного ангидрида нагревали до 75 °С в течение 45 мин, охлаждали, добавляли к ней

Т а б л и ц а 5

Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 1—5

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Вычислено, %				Найдено, %				Данные ЯМР ^1H
			C	H	F	N(S)	C	H	F	N(S)	
1	113 (<i>i</i> -PrOH)	60	52.22	5.70	16.52		52.32 52.30	5.50 5.70	16.33 16.48		Ацетон- d_6 : 1.13 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.53 (с, 6-CH_2); 2.78 (с, 8-CH_2)
2	201 (<i>i</i> -PrOH)	76	62.83	6.66	10.46	3.86	63.00 63.10	6.70 6.80	10.34 10.42	3.89 3.91	Ацетон- d_6 : 1.13 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.51 (с, CH_2); 2.79 (с, CH_2); 3.20 (с, $2\text{CH}_3\text{N}$); 6.84–6.93 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 7.74–7.80 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 8.17 (д, H_{α} , $^3J_{\text{HH}}=14.5$ Гц); 8.34 (д, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=14.5$ Гц)
3	198 (EtOH)	59	61.29	5.45	11.41	4.20	61.35 61.15	5.20 5.30	11.42 11.28	4.22 4.23	Ацетон- d_6 : 1.09 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.42 (с, CH_2); 2.67 (с, CH_2); 7.26–7.58 (м, H_{α} , $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.89–9.03 (м, H_{β}); 10.92–10.98 (уш.д, NH)
4	205 (<i>i</i> -PrOH)	45	56.77	6.88	13.30		56.76 56.96	6.98 7.00	13.20 13.43		Ацетон- d_6 : 1.08 (с, $4\text{CH}_3\text{C}$); 1.43 (т, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.37 (с, 2CH_2); 2.58 (с, 2CH_2); 3.48 (к, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.36–7.42 (д, H_{α} , H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц); 9.041 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
5 а	264 (<i>i</i> -PrOH)	93	66.52	6.80	9.15	3.37	66.36 66.56	6.66 6.78	9.04 9.08	3.43 3.45	ДМСО- d_6 : 1.02 (с, 2CH_3); 1.62 (с, 2CH_3); 2.36 (с, CH_2); 2.61 (с, CH_2); 3.65 (с, CH_3N); 6.38–6.42 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц); 7.27–7.61 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); 8.58 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.2$ Гц)
5 б	286 (AcOH)	70	59.57	5.00	9.42	3.47 (7.95)	60.08 60.12	5.07 5.11	9.49 9.54	3.62 3.61 (7.95)	ДМСО- d_6 : 1.00 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.32 (с, CH_2); 2.55 (с, CH_2); 3.94 (с, CH_3N); 6.79 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=14.1$ Гц); 7.16–8.06 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); 8.24 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=12.6$ Гц)
5 в	287 (AcOH)	75	66.52	5.58	9.57	3.53	66.50 66.60	5.60 5.41	9.48 9.69	3.53 3.64	ДМСО- d_6 : 1.00 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.31 (с, CH_2); 2.51 (с, CH_2); 4.12 (с, CH_3N); 6.67 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=14.4$ Гц); 7.17–8.33 (м, $6\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); 8.47 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
5 г	277 (AcOH)	93	66.52	5.58	9.57	3.53	66.60 66.40	5.66 5.77	9.74 9.84	3.37 3.30	ДМСО- d_6 : 1.02 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.06 (с, CH_2); 2.31 (с, CH_2); 4.23 (с, CH_3N); 7.11–8.65 (м, H_{γ} , $6\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α} , H_{β})
5 д	260 (CH_3CN)	56	62.27	5.81	10.94	4.03	62.03 62.13	5.62 5.80	11.05 11.02	4.03 4.07	ДМСО- d_6 : 0.98 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.25 (с, CH_2); 2.42 (с, CH_2); 4.03 (с, CH_3N); 6.25–8.36 (м, H_{γ} , $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α} , H_{β})

25 мл охлажденного до -20°C изопропанола и выдерживали 12 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным изопропанолом и перекристаллизовывали с активированным углем. Получали 1.65 г продукта.

4-(2-Анилиновинил)-7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (3). Смесь 4.6 г (20 ммоль) (1) и 3.3 г (22 ммоль) этилового эфира *N*-фенил иминомурвьиной кислоты (этилизоформанилида) нагревали до 60°C в течение 3.5 ч, охлаждали, полученную массу растирали с эфиром, осадок отфильт-

ровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали. Получали 3.93 г продукта.

Триэтиламмоний 7,7-диметил-4-[3-(7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборинат (4). Смесь 0.33 г (1 ммоль) (3) и 0.23 г (1 ммоль) (1) растворяли в 1.5 мл уксусного ангидрида при нагревании до $40\text{--}45^\circ\text{C}$ и прикапывали к ней 0.2 мл триэтиламина. Смесь нагревали при 60°C в течение 20 мин, охлаждали и добавляли к ней 40 мл воды. Смесь выдержива-

Т а б л и ц а 6

Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 6, 8, 10

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Вычислено, %				Найдено, %				Данные ЯМР ^1H
			C	H	F	N(S)	C	H	F	N(S)	
6	173 (<i>i</i> -PrOH)	50	57.41	4.82	15.13	5.58	57.03 57.18	4.80 4.95	15.11 15.09	5.56 5.59	Ацетон- d_6 : 2.08 (с, CH_3C); 5.61 (д, H_γ , $^3J_{\text{HH}}=12.3$ Гц); 7.21–7.50 (м, $6\text{H}_{\text{аром}}$); 8.61 (м, H_β); 10.21 (уш.д, NH)
8 а	196 (<i>i</i> -PrOH)	45	65.28	6.09	11.47	4.23	65.00 65.10	6.10 6.12	11.34 11.42	4.19 4.21	Ацетон- d_6 : 1.66 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.12 (с, CH_3C); 3.50 (с, CH_3N); 5.84–5.88 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 6.00 (д, H_γ); 7.14–7.50 (м, $3\text{H}_{\text{аром}}$, H_α); 8.43 (т, H_β , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
8 б	227 (<i>i</i> -PrOH)	60	56.10	4.39	11.83	4.36 (9.98)	56.02 56.22	4.27 4.28	11.82 11.78	4.36 4.42 (10.51) (10.68)	Ацетон- d_6 : 2.06 (с, CH_3C); 3.81 (с, CH_3N); 5.71 (м, $\text{H}_{\text{аром}}$, H_γ); 6.22 (д, H_α); 7.32–7.85 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$); 8.1 (т, H_β , $^3J_{\text{HH}}=13.2$ Гц)
10	148 (<i>i</i> -PrOH)	75	72.82	7.40		4.47	72.92 72.95	7.26 7.30		4.54 4.56	Бензол- d_6 : 0.66 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.13 (с, CH_2); 2.18 (с, CH_2); 2.29 (с, CH_3N); 6.21 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}=9$ Гц); 7.51 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}=9$ Гц); 8.39 (д, H_α , $^3J_{\text{HH}}=15.9$ Гц); 8.95 (д, H_β , $^3J_{\text{HH}}=15.3$ Гц); 19.46 (с, HO)

ли 24 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали. Получали 0.26 г продукта.

7,7-Диметил-4-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 а). Смесь 0.33 г (1 ммоль) (3) и 0.26 г (1 ммоль) тетрафторбората 1,2,3,3-тетраметил-(3H)-индолия раствора при нагревании в 1.5 мл уксусного ангидрида и прикапывали к ней 0.2 мл триэтиламина. Смесь нагревали до 100°C в течение 20 мин, охлаждали и к реакционной массе добавляли 30 мл эфира. Смесь выдерживали 2–3 ч. Эфирный раствор декантировали, остаток промывали 2×20 мл эфиром и растирали с 10 мл изопропанола для кристаллизации. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали изопропанолом и перекристаллизовывали. Получали 0.39 г продукта.

7,7-Диметил-4-[3-(3-метил-(3H)-бензотиазол-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 б), 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-(1H)-хинолин-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 в), 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-(1H)-хинолин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 г) и 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-

(1H)-пиридин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 д) были получены аналогично 5 а соответственно из толуолсульфоната 2,3-диметилбензотиазолия, толуолсульфоната 1,2-диметилхинолиния, толуолсульфоната 1,4-диметилхинолиния и иодида 1,4-диметилпиридиния.

4-(2-Анилиновинил)-6-метил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин (6). Смесь 1.63 г (11 ммоль) 4,6-диметил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборина и 1.49 г этилизоформанилида нагревали до 60°C в течение 3 ч, охлаждали, растирали с эфиром и осадок отфильтровывали. Соединение перекристаллизовывали с углем. Получали 1.25 г продукта.

6-Метил-4-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-пропенил]-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин (8 а). Смесь 0.5 г (2 ммоль) (6), 0.5 г (1.9 ммоль) тетрафторбората 1,2,3,3-тетраметил-(3H)-индолия, 0.49 г (6 ммоль) безводного ацетата натрия и 2.5 мл уксусного ангидрида нагревали до 80°C в течение 1 ч, охлаждали и добавляли к ней 45 мл воды, выдерживали 12 ч, отфильтровывали образовавшийся осадок, который промывали водой. Соединение перекристаллизовывали с углем. Получали 0.29 г продукта.

6-Метил-4-[3-(3-метил-(3H)-бензотиазол-2-илиден)-пропенил]-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диокса-

борин (8 б) получали аналогічно соединению 8 а из толуолсульфоната 2,3-диметилбензотиазолия.

2-[3-(4-Диметиламинофенил)-1-гидроксиаллилен]-5,5-диметил-1,3-циклогександион (10). К раствору 0.2 г (5 ммоль) гидроксида натрия в 20 мл изопропанола добавляли 0.36 г (1 ммоль) соединения 2 и смесь кипятили в течение 4 ч, охлаждаючи, изопропанол удаляли в вакууме. К остатку добавляли 20 мл воды, осадок отфильтровывали и фильтрат подкисляли до pH 6 5%-й соляной кислотой. Отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали водой. Получали 0.23 г аналитически чистого продукта.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано симетричні та несиметричні поліметинові барвники на основі 2,2-дифторо-1,3,2-діоксaborинового комплексу, отриманого з 2-ацетилдимедона та трифториду бора. Досліджено розподілення електронної густини в поліметинових ланцюгах боринових барвників і показано, що воно таке ж саме, як і в звичайних катіонних ціанінових барвниках. Знайдено, що введення карбонільної групи у хромофор боринового барвника поглиблює його забарвлення всупереч правилу Фьорстера-Д'юара-Нотта. Кількісно визначена електронодонорність боринових гетерозалишків. Показано, що синтезовані барвники проявляють значну стійкість у спиртових та водно-спиртових розчинах.

SUMMARY. Symmetrical and unsymmetrical polymethine dyes have been synthesized, based on 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine complex formed from 2-acetyldimedone and BF_3 . Distribution of electron density in polymethine chains of borine dyes has been investigated and shown to be the same in usual cationic cyanine dyes. It has been found that putting a carbonyl group into the chromophoric system of borine dyes shifts absorption

peaks towards the long-wavelength region against the Forster-Dewar-Knott's rule. The electron donority of boron heteroresidues has been quantitatively estimated. Synthesized dyes shown to have significant stability in alcohol and aqueous-alcohol mediums.

1. Van Allan J.A., Reynolds G.A. // J. Heterocycl. Chem. -1969. -**6**. -P. 29—35.
2. Маркин В.С., Абраменко П.И., Бойко И.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1984. -**29**, № 4. -С. 457—459.
3. Заявка № 3593284/12 СССР / В.С. Маркин, И.И. Бойко, П.И. Абраменко и др. -Опубл. 07.02.84.
4. Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, № 6. -P. 945—947.
5. Traven V.F., Chibisova T.A., Manaev A.V. // Dyes and Pigments. -2003. -**58**. -P. 41—46.
6. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -1976. -**42**, № 2. -С. 160—163.
7. Ильченко А.Я. // Журн. орган. фарм. химии. -2004. -**2**, № 1. -С. 45—47.
8. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 103—107.
9. Forster Th. // Z. Phys.Chem. -1940. -**48**. -S. 12—31.
10. Dewar M.J.S. // J. Chem. Soc. -1950. -P. 2329—2334.
11. Knott E.B. // Ibid. -1951. -P. 1024—1028.
12. Комаров И.В., Туров А.В., Корнилов М.Ю. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -**59**. -С. 2356—2361.
13. Dahne S., Ranft J. // Angew. Chem. -1963. -**75**. -S. 1175.
14. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. -Киев: Наук. думка, 1994.
15. Konig W., Schramek W., Rosch G. // Ber. -1928. -**61**. -S. 2074—2080.
16. Dieckmann W., Stein R. // Ibid. -1904. -**37**. -S. 3370—3384.
17. Контева Т.С., Медведева В.Г., Родионов А.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1978. -**48**. -С. 1587—1590.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2004