

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 78
июнь
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ДЗЯЗЬКО Ю.С., РУДЕНКО О.С., ЮХІН Ю.М., ЦИБА М.М., БЕЛЯКОВ В.М. Неорганічні мембрани, модифіковані наноккомпозитом гідратованого діоксиду цирконію і оксинітрату вісмуту ГУСЕВ О.М., ШУЛЬГІН В.Ф., НИЩИМЕНКО Г.О., КІРІЯК Г.В., МЕШКОВА С.Б. Спейсеровані похідні 5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолу як додаткові ліганди для дибензоїлметанатів Eu(III) і Sm(III) 67
- РОІК О.С., КАЗІМІРОВ В.П., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е. Застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні локальної структури потрійних металічних розплавів 73
- СОЛОВІОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Квантово-хімічна оцінка альтернативних шляхів катіон-аніонної взаємодії в ніобійвмісних розплавах 78
- ГОРБІДУК М.П. Термодинамічні властивості силіцидів рідкісноземельних металів RSi_{2-x} при високих температурах 86
- ШЕВЧЕНКО М.О., КУДІН В.Г., КОБИЛІНСЬКА Н.Г., СУДАВЦОВА В.С. Термодинамічні властивості сплавів і діаграма стану системи Ce—Si 91

Електрохімія

- КАЗДОБІН К.О., ПЕРШИНА К.Д. Роль процесів механохімічного утворення пероксиду водню в екології водоймища 103
- ЕГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Е.Б., ЛАРІН В.І., ЮРЧЕНКО О.І. Електрохімічна іонізація та пасивація латуні Л-62 у хлоридних розчинах 118

Органічна хімія

- МАРКОВ В.І., ФАРАТ О.К. Реакції каркасних основ Манніха на базі 5',6',7',8'-тетрагідрол'H-спіро[циклогексан-1,2'-хіназолін]-4'(3'H)-ону 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ДЗЯЗЬКО Ю.С., РУДЕНКО А.С., ЮХИН Ю.М., ЦИБА Н.П., БЕЛЯКОВ В.И. Неорганические мембраны, модифицированные наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута 67
- ГУСЕВ А.Н., ШУЛЬГИН В.Ф., НИЩИМЕНКО Г.А., КИРИЯК А.В., МЕШКОВА С.Б. Спейсерированные производные 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазола как дополнительные лиганды для дибензоилметанатов Eu(III) и Sm(III) 73

РОИК А.С., КАЗИМИРОВ В.П., СОКОЛЬСКИЙ В.Э. Использование псевдо-бинарного приближения при исследовании локальной структуры тройных металлических расплавов	78
СОЛОВЬЕВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.А. Квантово-химическая оценка альтернативных путей катион-анионного взаимодействия в ниобийсодержащих расплавах	86
ГОРБАЧУК Н.П. Термодинамические свойства силицидов редкоземельных металлов RSi_{2-x} при высоких температурах	91
ШЕВЧЕНКО М.А., КУДИН В.Г., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., СУДАВЦОВА В.С. Термодинамические свойства сплавов и диаграмма состояния системы Ce—Si	96

Электрохимия

КАЗДОБИН К.А., ПЕРШИНА Е.Д. Роль процессов механохимического образования пероксида водорода в экологии водоема	103
ЕГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Э.Б., ЛАРИН В.И., ЮРЧЕНКО О.И. Электрохимическая ионизация и пассивация латуни Л-62 в хлоридных растворах	118

Органическая химия

МАРКОВ В.И., ФАРАТ О.К. Реакции каркасных оснований Манниха на основе 5',6',7',8'-тетрагидро-1' <i>H</i> -спиро[циклогексан-1,2'-хиназолин]-4'(3' <i>H</i>)-она	124
--	-----

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

DZYAZKO Yu.S., RUDENKO A.S., YUKHIN Yu.M., TSIBA N.N., BELYAKOV V.N. Inorganic membranes modified with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate	67
GUSEV A.N., SHULGIN V.F., NISHCHIMENKO G.A., KIRIYAK A.V., MESHKOVA S.B. Spacer-armed derivatives of 5-pyridine-2-yl-1,2,4-triazole as additional ligands for Eu(III) and Sm(III) dibenzoylmethanates	73
ROIK A.S., KAZIMIROV V.P., SOKOL'SKII V.E. The use of pseudo-binary approach in studying the short-range order of a liquid ternary alloys	78
SOLOVIEV V.V., CHERNENKO L.A. Quantum-chemical estimation of the alternative ways cation-anionic interaction in the melts containing niobium	86
GORBACHUK N.P. Thermodynamic properties of rare-earth RSi_{2-x} silicides at high temperatures	91
SHIEVCHENKO V.A., KUDIN V.G., KOBYLINSKAJA N.G., SUDAVTSOVA V.S. Thermodynamical properties and diagram state of Ce—Si system	96

Electrochemistry

KAZDOBIN K.A., PERSHINA Ye.D. The role of processes of mechanochemical formation of hydrogen peroxide in the ecology of natural basin	103
EGOROVA L.M., KHOBOOTOVA E.B., LARIN V.I., YURCHENKO O.I. The electrochemical ionization and passivation of Cu-62Zn brass in chloride solution	118

Organic Chemistry

MARKOV V.I., FARAT O.K. Reactions of skeleton of the Mannich's bases on base 5',6',7',8'-tetrahydro-1' <i>H</i> -spiro[cyclohexane-1,2'-quinazolin]-4'(3' <i>H</i>)-one	124
--	-----

УДК 544.726+661.887"043'08+666.291.762

Ю.С.Дзязько, А.С.Руденко, Ю.М.Юхин, Н.Н.Циба, В.Н.Беляков

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРАТА ВИСМУТА

Модифицированием макропористой керамической матрицы наноккомпозитом гидратированного диоксида циркония и оксинитрата висмута основного синтезированы неорганические мембраны. Полученные мембраны исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии, а также порометрического и потенциометрического методов. Найдено, что в интервале концентраций HCl 10—100 моль·м⁻³ мембраны проявляют зарядовую селективность — потенциометрические числа переноса противоионов Cl^- достигают 0.97. Радиус пор, определяющих зарядовую селективность, оценен как 3—6 нм.

ВВЕДЕНИЕ. Как известно, неорганические мембраны характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью, что выгодно отличает их от полимерных [1]. Это позволяет использовать их в некоторых мембранных процессах разделения, недоступных для полимерных мембран [2—4], а также в высокотемпературных топливных элементах [5]. К перспективной сфере применения неорганических мембран можно было бы отнести и мембранный электролиз [6], однако известные способы синтеза неорганических мембран, как правило, включают высокотемпературную термообработку [1], которая сводит к минимуму их ионообменную способность и приводит к крайне низкой плотности заряда, исключающей зарядовую селективность [7, 8]. Мембраны остаются проницаемыми по отношению как к катионам, так и к анионам.

В Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины разработаны методы синтеза композиционных неорганических ионообменных мембран на основе жесткой керамической матрицы [9]. В поры матрицы вводится слой неорганического ионита гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) [10—15], функциональные группы которого ($-\text{OH}$) обеспечивают фиксированный заряд, компенсируемый эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионов. Поры, определяющие функциональные свойства композиционных мембран, формируются за счет агре-

гатов наночастиц ионита, максимальный размер которых оценивается как 25—50 нм [14, 15], а зарядовая селективность обеспечивается сужением этих пор. Можно предположить возможность формирования более узких пор при использовании в качестве модификатора не индивидуального, а наноккомпозиционного ионита. Цель данной работы заключалась в разработке метода синтеза неорганических мембран, модифицированных наноккомпозитом, и оценка их зарядовой селективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для приготовления неорганических мембран была выбрана трубчатая керамическая матрица, в состав которой входят Al_2O_3 (70 %), ZrO_2 (29 %) и Y_2O_3 (1 %). Ее модифицировали введением наноккомпозита, содержащего ГДЦ и оксинитрат висмута основного (ОНВ). Синтез этого ионита осуществляли согласно методике, разработанной в Институте химии твердого тела и механохимии РАН [16]. Состав материала, полученного по данной методике, отвечал $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]-(\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Синтез мембран включал приготовление золь ГДЦ путем постепенного добавления 1 М раствора NH_4OH к 1 М ZrOCl_2 при перемешивании с последующим кипячением в течение 48 ч. Затем в золь вводили ОНВ при массовом соотношении ОНВ : Zr 0.5:1. Полученную суспензию совместно с мембранами активировали ультразвуком 5 мин при 30 кГц с помощью ультразвукового диспергатора Bandelin. После этого мем-

браны выдерживали в суспензии 24 ч, промывали дистиллированной водой, обрабатывали 1 М раствором NH_4OH и подвергали термообработке при 420 К. Процедуру модифицирования проводили несколько раз, нумерация образцов соответствовала числу циклов модифицирования. После каждого цикла слой ионита, осажденный на внешней поверхности мембраны, удаляли ультразвуком. Для сравнения свойств осаждением из суспензии аммиачным раствором был синтезирован гранулированный ионит. Химический анализ гранулированного материала заключался в фотометрическом определении Zr и Bi, после растворения в HClO_4 [17].

Анионообменную емкость по ионам Cl^- (A_{Cl}) устанавливали в растворе HCl определенной концентрации после контакта мембран в течение 24 ч. Затем мембраны промывали деионизированной водой до pH 6—7, обрабатывали 50 см³ 0.1 М NaOH . Находили содержание Cl^- при помощи потенциометра И 160М, снабженного ионселективным электродом ЭЛИС 131 Cl.

Удельную поверхность мембран, а также пористость определяли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Quantachrome As1 WIN (Quantachrome Instruments). Электронные микрофотографии получали с использованием сканирующего микроскопа JEOL JSM 6700 F (Jeol), а также трансмиссионного JEOL JEM 1230 (Jeol). Измерения мембранного потенциала проводили с помощью установки [14], а потенциометрические числа переноса противоионов Cl^- (t_m) рассчитывали в соответствии с уравнением [10]:

$$t_{\text{Cl},m} = 1 - \frac{zF}{2RT} \frac{d \left(E_m - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \right)}{d \ln a_2}. \quad (1)$$

Здесь a_1 и a_2 — активности противоионов Cl^- в менее и более концентрированных растворах соответственно; R — универсальная газовая постоянная; F — постоянная Фарадея; T — температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Можно видеть, что при осаждении ГДЦ—ОНВ из суспензии, приготовленной на основе золя ГДЦ, образуются агрегаты, состоящие из частиц размером 20—100 нм (рис. 1). ТЭМ-изображение показывает, что полученный материал может быть отнесен к нанокompозиту [18]: глобулярные нано-

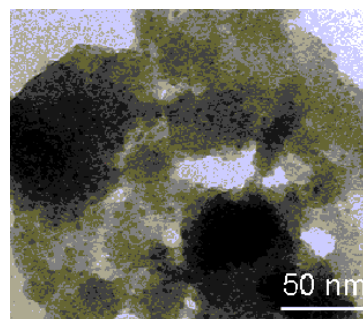


Рис. 1. ТЭМ-изображение нанокompозита ГДЦ—ОНВ.

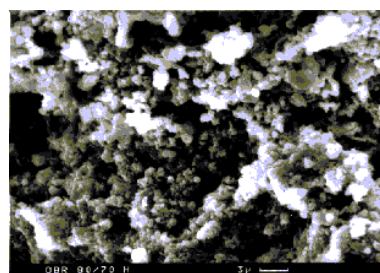


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного разреза композиционной мембраны.

частицы ОНВ (темные пятна) размером до 5 нм равномерно распределены в частицах ГДЦ, которые по форме близки к сферическим.

На СЭМ-изображении поперечного разреза композиционной мембраны заметны поры микронного размера, переходящие в узкие каналы, ширина которых составляет десятые доли микрона (рис. 2). Последние изолированы между собой перемычками, образуемыми при смыкании стенок пор. На стенках пор матрицы можно заметить слой ионита.

Модифицирование с каждым циклом приводило к увеличению массы мембран до 1 %, соответственно возрастали кажущаяся плотность ρ_k (табл. 1) и полная обменная емкость (A) как по катионам Na^+ , так и анионам Cl^- . Интегральные кривые распределения объема пор (V) по радиусам (r) показали, что в результате первого цикла модифицирования наблюдается некоторое уменьшение объема мезопор, однако при дальнейшем модифицировании объем мезопор возрастал (рис. 3). Одновременно с этим по мере заполнения матрицы микропористость увеличивалась (экстраполяция кривых на $r = 1$ нм). Соответственно возрастала и удельная поверх-

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных неорганических мембран

Образец	Δm , %	ρ_k , кг·м ⁻³	$S_m \cdot 10^{-6}$, м ² ·кг ⁻¹	$A \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹		r , нм из формул	
				Na ⁺	Cl ⁻	(3), (5), (6)	(9)
Матрица	—	2127	3.48	4.48	7.02	—	—
1	0.5	2137	3.61	7.14	7.51	6	3
2	0.6	2139	3.78	7.19	9.03	4	3
3	1	2148	3.92	7.55	10.05	3	3

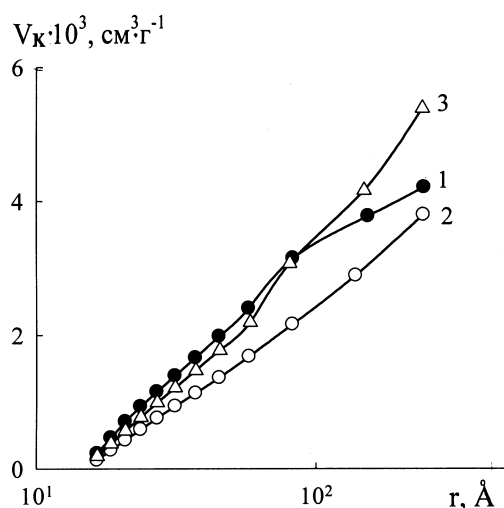


Рис. 3. Интегральное распределение объема пор по радиусам для немодифицированной матрицы (1), образцов 1 (2) и 3 (3).

ность мембраны $S_{и}$, отвечающая слою ионита, которая может быть найдена из соотношения:

$$S_{и} = \frac{\Delta S_m m_m}{\Delta m_m}, \quad (2)$$

где ΔS_m и Δm_m — прирост удельной поверхности и массы мембраны соответственно, а m_m — масса образца (табл. 2). Аналогичным образом рассчитывали кажущуюся плотность ($\rho_{к,и}$) и емкость ионита ($A_{и}$).

Введение ионита в поры, безусловно, определяет зарядовую селективность композиционной мембраны, зависящую от концентрации растворов по обе ее стороны. Эффективная

концентрация (C) может быть рассчитана как $(C_1 + C_2)/2$. Зависимость чисел переноса ионов Cl^- от концентрации представлена на рис. 4. Анализ зависимостей, приведенных на рисунке, показывает, что при концентрации раствора 15 моль·м⁻³ числа переноса достигают значений 0.8—0.97.

Необходимо особо отметить, что при $C=55$ моль·м⁻³ число переноса Cl^- для исследуемых материалов превышает 0.5, что показывает зарядовую селективность мембран в области достаточно концентрированных растворов. Наличие конвективного переноса может несколько искажать зависимости $t_m—C_m$, вследствие чего экспериментально определяемые числа переноса противоионов могут оказаться заниженными.

Значение C , при котором число переноса противоионов достигает 1, может быть найдено экстраполяцией кривых $t_m—C$. При этом диффузные составляющие внутрипоровых двойных электрических слоев (ДЭС) перекрыты. Величина C , отвечающая $t_m=1$, соответствует объемной концентрации противоионов в слое ионита, откуда приблизительно может быть рассчитана величина $A_{и}$ (как $(C_m V_m)/m_m$). Сравнение значений $A_{и}$, определенных потенциометрическим методом, показывает, что они несколько ниже оце-

Т а б л и ц а 2

Характеристики нанокомпозита в матрице

Образец	$\rho_{к'и}$, кг·м ⁻³	$A_{и} \cdot 10^3$ (СГ), моль·кг ⁻¹		$\eta_{и} \cdot 10^2$, Кл·м ⁻²	λ_1	λ_2
		Сорбционный метод	Потенциометрический метод		нм	
1	2000	17.60	2.02	2.76	4.3	1.3
2	2000	35.00	4.91	4.22	2.8	0.9
3	2100	54.51	6.04	5.09	2.6	0.7

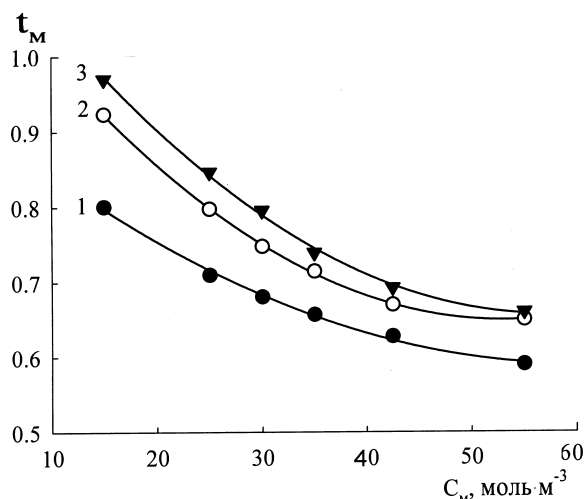


Рис. 4. Зависимости чисел переноса противоионов Cl^- от эффективной концентрации раствора электролита. Нумерация кривых соответствует маркировке образцов.

ненных по сорбции Cl^- , хотя и являются величинами того же порядка. Это подтверждает предположение о том, что зарядовая селективность мембран формируется введением слоя ионита и определяется наличием функциональных групп, локализованных на внешней поверхности частиц ионита, находящихся в порах матрицы.

Как уже отмечалось, числа переноса противоионов в фазе мембраны достигают 1 в том случае, если диффузные составляющие внутрипоровых двойных электрических слоев (ДЭС) перекрыты, при этом толщина плотной части ДЭС (λ_1) равна [19]:

$$\lambda_1 = \frac{A^2}{F(\eta_i^2 + 4A^2C)^{0.5}}, \quad (3)$$

здесь $A = (2\epsilon\epsilon_0RT)^{0.5} (1.88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot (\text{моль} \cdot \text{м})^{-0.5})$ при $T = 298 \text{ K}$; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость; η_i — плотность заряда, определяемая в соответствии с выражением [19]:

$$\eta_i = \frac{A_i F}{S}. \quad (4)$$

Толщину диффузной составляющей ДЭС можно рассчитать по формуле [19]:

$$\lambda_2 = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 F^2 N C} \right)^{0.5}. \quad (5)$$

Как известно, так называемый дебаевский

радиус экранирования определяется как $1/(\lambda_1 + \lambda_2)$ [7]. Если диффузные составляющие ДЭС перекрыты, то есть справедливо неравенство:

$$\left\{ \left(\frac{r}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \right\} < 1, \quad (6)$$

а для расчета концентраций коионов в фазе мембраны (C_M') может быть применен подход Доннана [7], в соответствии с которым:

$$C_M' = \frac{A_b}{2} + \sqrt{\frac{A_i^2}{4} + C^2}. \quad (7)$$

При найденной обменной емкости ионита, отвечающей $t_M = 1$, концентрация коионов H^+ должна быть равна 0. По данным рис. 4 радиус пор, определяющих зарядовую селективность, оценен в соответствии с формулами (3), (5), (6) (табл. 1). Показано, что эти поры являются наноразмерными. Их радиус может быть также оценен согласно уравнению [8]:

$$t_M = t \cdot \frac{1 + FrC/k\eta}{t + FrC/k\eta}, \quad (8)$$

где k — коэффициент формы (2.8 для пор, образуемых глобулами); t — число переноса противоионов в растворе (0.18), $t_M > 0.5$.

Уравнение (8) получено для чисел переноса в том случае, если разность концентраций растворов по обе стороны мембраны стремится к нулю. ГДЦ и ОНВ относятся к слабокислотным ионитам, плотность заряда которых зависит от концентрации раствора. Эти два фактора можно разделить, учитывая следующее. При достаточно высоком содержании кислоты в растворе функциональные группы диссоциированы полностью и плотность заряда не зависит от концентрации, иными словами, $d\eta/dC \rightarrow 0$. Для определения максимальной концентрации, при которой числа переноса противоионов через мембрану превышают 0.5 (то есть мембрана проявляет электрохимическую активность), запишем выражение (8) в виде:

$$\eta = \frac{rFC}{tk} \cdot \frac{t_M - t}{1 - t_M}. \quad (9)$$

При дифференцировании функции (9) следует учитывать, что величина t_M зависит от концентрации раствора. Таким образом, выражение (9) представляет собой сложную функцию,

дифференцирование которой приводит к формуле:

$$\frac{d\eta}{dC} = \frac{rFc}{tk} \cdot \left(\frac{\frac{dt_M}{dC}}{1-t_M} + \frac{\frac{dt_M}{dC}(t_M+t)}{(1-t_M)^2} \right) + \frac{rF}{tk} \cdot \frac{(t_M+t)}{(1-t_M)}. \quad (10)$$

Приравняв правую часть уравнения (10) нулю, получаем:

$$C \cdot \left(\frac{\frac{dt_M}{dC}(1-t_M) + \frac{dt_M}{dC}(t_M+t)}{(1-t_M)^2} \right) + \frac{t_M-2t}{1-t_M} = 0 \quad (11)$$

или

$$C \cdot \frac{dt_M}{dC} (1+t) + t_M - 2t - t_M^2 + 2tt_M = 0. \quad (12)$$

Поскольку $t_M^2 \ll 1$ и $tt_M \ll 1$, уравнение (12) приобретает вид:

$$\frac{dt_M}{dC} = \frac{a}{C}, \quad (13)$$

где $a = \frac{2t-t_M}{1+t}$. Положительное значение C обеспечивается за счет того, что $\frac{dt_M}{dC} < 0$ и $2t-t_M < 0$. Уравнение (9) дает, очевидно, наиболее достоверные результаты при разности $\left| \frac{dt_M}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$,

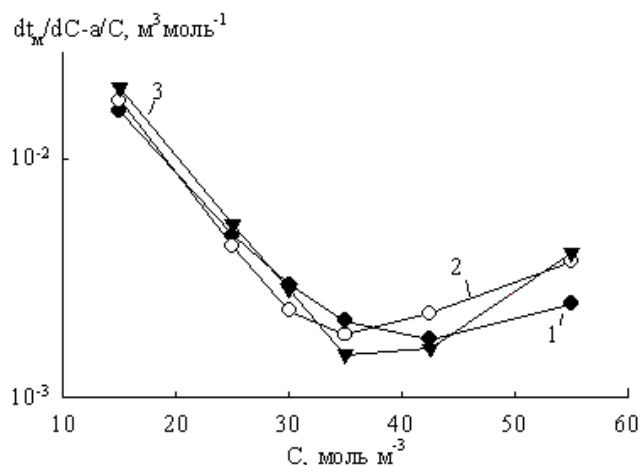


Рис. 5. Зависимости разности $\left| \frac{dt_M}{dC} \right| - \left| \frac{a}{C} \right|$ от эффективной концентрации раствора электролита.

наиболее близкой к 0. Для малозаполненной мембраны концентрация раствора составляет 42, а для более высокозаполненных — 35 моль·м⁻³ (рис. 5). Это свидетельствует об изменении состава наполнителя после второго и третьего циклов модифицирования. Можно полагать, что при данных значениях концентраций ионообменная емкость достигает постоянных значений и $d\eta/dC \rightarrow 0$. Понижение концентрации приводит к возрастанию величины $\frac{dt_M}{dC} - \frac{a}{C}$, что свя-

зано, вероятно, с некоторым уменьшением плотности заряда, а при более высоких концентрациях — с формированием концентрационного профиля в мембране. В последнем случае эта тенденция более выражена для высокозаполненных мембран.

Радиусы пор, рассчитанные для найденных концентраций по формуле (9), соответствуют данным, полученным с применением выражений (3), (5), (7). Более того, эти значения не противоречат результатам порометрических измерений: величины r отвечают подъему кривых $V-r$.

ВЫВОДЫ. Показано, что модифицирование мембран наноккомпозитом ГДЦ-ОНВ приводит к появлению у мембран зарядовой селективности. Сравнение полученных результатов с данными [10, 11, 13—15] позволяет заключить, что модифицирование наноккомпозитом дает возможность достигнуть высоких значений потенциометрических чисел переноса противоионов (до 0.97). Нанопоры, определяющие зарядовую селективность, образуются, вероятно, вследствие блокирования макропор матрицы наночастицами наполнителя. Формирование таких пор происходит в ходе первого цикла модифицирования. В дальнейшем увеличение проницаемости мембран по отношению к противоионам происходит за счет возрастания плотности поверхностного заряда при осаждении внутри мембраны наночастиц, размер которых меньше размера пор, определяющих зарядовую селективность. Частицы ОНВ в неоинкорпорированном наноккомпозите более мелкие по сравнению с ГДЦ. По аналогии можно предположить, что формирование в порах мембраны слоя ионита происходит, в основном, за счет ОНВ. На основании данных потенциометрических измерений стоит ожидать улучшения разделительной способнос-

ти мембран, модифицированных наноккомпозитом, по сравнению с мембранами, содержащими только ГДЦ.

РЕЗЮМЕ. Шляхом модифікування макропористої керамічної матриці наноккомпозитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту основного синтезовано неорганічні мембрани. Отримані мембрани досліджено із застосуванням скануючої електронної мікроскопії, а також порометричного та потенціометричного методів. Знайдено, що в інтервалі концентрацій HCl 10—100 моль·м⁻³ мембрани виявляють зарядову селективність: потенціометричні числа переносу протийонів Cl^- досягають 0.97. Радіус пор, що визначають зарядову селективність, оцінено як 3—6 нм.

SUMMARY. Inorganic membranes have been synthesized by modification of macroporous ceramic matrix with nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate. The obtained membranes were investigated using scanning electron microscopy as well as porometric and potentiometric methods. It was found that the membranes demonstrate charge selectivity within the interval of HCl concentration of 10—100 mol·m⁻³; potentiometric transport numbers of Cl^- counter-ions reach 0.97. Radius of the pores, which determines charge selectivity, has been estimated as 3—6 nm.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Inorganic membranes, synthesis, characterization and application* / Ed. R.Mallada, M.Menendez. -Amsterdam: Elsevier, 2006. -Vol. 13.
2. Hurt E., Zulewska J., Newbold M., Barbano D.M. // *J. Dairy Sci.* -2010. -**93**, № 12. -P. 5588—5600.
3. Ahmad A.L., Othman M.R., Idrus N.F. // *J. Amer.*

- Ceram. Soc.* -2006. -**89**, № 10. -P. 3187—3193.
4. Guerra K., Pellegrino J., Drewes J.E. // *Separ. Purif. Technol.* -2012 -**87**. -P. 47—53.
 5. Tsui E.M., Wiesner M.R. // *J. Membr. Sci.* -2008. -**318**, № 1—2. -P. 79—83.
 6. El-Sourougy M.R., Zaki E.E., Aly H.F. // *Ibid.* -1997. -**126**, № 1. -P. 107—113.
 7. Духин С.С., Сидорова М.П., Яроцук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.
 8. Вольфович Ю.М. // *Электрохимия.* -1984. -**20**, № 5. -С. 665—672.
 9. Пат. України на корисну модель № 45732, 2009, 05480, МПК (2009) B01D 61/42, B01D 63/06, B01J 20/04. -Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.
 10. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // *Укр. хим. журн.* -2006. -**72**, № 6. -С. 26—31.
 11. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // *Журн. прикл. химии.* -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
 12. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
 13. Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 5. -С. 16—23.
 14. Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М. и др. // *Доп. НАН України.* -2009. -№ 11. -С. 121—127.
 15. Вольфович Ю.М., Дзязько Ю.С., Сосенкин В. Е., Никольская Н.Ф. // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 12. -С. 80—86.
 16. Юхин Ю.М., Дамина Т.В., Афонина Л.И. // *Хим. технология.* -2003. -5, № 10. -С. 36—43.
 17. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. -М.: Химия, 1976.
 18. Кравченко Т.А., Калинин А.И., Полянский Л.Н., Конев Д.В. Наноккомпозиты металл—ионообменник. -М.: Наука, 2009.
 19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, Москва
Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.04.2012

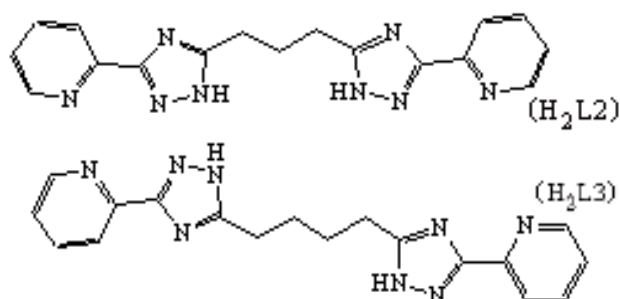
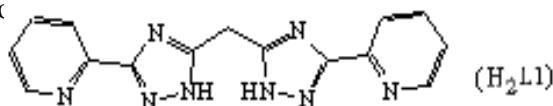
А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин, Г.А.Нищименко, А.В.Кирияк, С.Б.Мешкова

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5-ПИРИДИН-2-ИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ Eu(III) И Sm(III)

Исследована фотолюминесценция европия(III) и самария(III) в гетеролигандных координационных соединениях состава $\text{Ln}(\text{dbm})_2\text{HL}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; H_2L — спейсированные 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолы, Hdbm — дибензоилметан). В спектрах люминесценции комплексов Eu(III) регистрируются полосы, обусловленные переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0-3$), а в спектре комплексов Sm(III) — полосы, соответствующие переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=9/2, 11/2$). Установлено, что интенсивность люминесценции комплексов возрастает при введении во внутреннюю координационную сферу дибензоилметанатов Sm(III) и Eu(III) спейсированных 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолов в качестве дополнительных лигандов.

ВВЕДЕНИЕ. Поиски органических светоизлучающих материалов, обладающих интенсивной и устойчивой во времени фото- и электролюминесценцией, является актуальной задачей современной координационной химии лантанидов. Комплексные соединения лантанидов, в частности их β -дикетонаты, находят применение в качестве излучающих слоев при создании органических сэндвичевых структур электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) [1—4]. Кроме β -дикетонов, для получения высокоэффективной люминесценции лантанидов в последнее время часто используют органические соединения, включающие β -дикарбонильные группы, например, 4-ацил-5-пиразолон [1, 5], а также разнолигандные комплексы, содержащие дополнительный лиганд с одним или несколькими ароматическими циклами — “фотоантеннами”. Помимо обычно используемого в качестве экстралиганда 1,10-фенантролина, широкое применение нашли различные его производные [6] и фосфиноксиды [7], а в случае комплекса Eu(III) с дибензоилметаном (Hdbm) — также 2-(2'-пиридил) бензотриазол и 2-(2'-пиридил) бензооксазол [8].

Цель данной работы — исследование спектрально-люминесцентных характеристик гетеролигандных комплексов Eu(III) и Sm(III) с дибензоилметанат-анионом (dbm^-) в качестве основного лиганда и спейсированными 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолами (L1-L3) — как дополнитель-



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Используемые в работе 1,3-ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)алканы получены по следующей методике. Нитрил пиколиновой кислоты (5.2 г, 0.05 моль) растворили в 20 мл метанола. К раствору добавили 0.2 г натрия и смесь выдержали при комнатной температуре 30 мин, затем добавили 0.02 моль дигидразида соответствующей кислоты (малоновой, глутаровой или адипиновой) и кипятили 5 ч с обратным холодильником. Раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. К полученному веществу добавили 15 мл этиленгликоля и кипятили 2 ч с обратным холодильником. Охлажденный раствор вылили в 150 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и метанолом, высушили на воздухе. Выход составил 46—72 % от теоретического в пересчете на дигидразид.

1,1-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан ($\text{H}_2\text{L1}$). $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8$. Вычислено, %: С 59.21; Н 3.5; N 36.95. Найдено, %: С 59.27; Н 3.82; N 36.74. ${}^1\text{H}$ -ЯМР (δ , м.д.): 14,35 (ушир, 2H, N-H),

8.66 (с, 2H), 8.03 (с, 2H), 7.92 (д, 2H), 7.44 (д, 2H), 4.26 (д, 2H, CH₂). ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3078, 3034, 2968, 2623, 1638, 1604, 1497, 1484, 1387, 1157, 1019, 800, 746, 629. $T_{\text{пл}} = 256^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (H₂L2). C₁₇H₁₆N₈. Вычислено, %: С 61.45; Н 4.82; N 33.73. Найдено, %: С 61.37; Н 4.71; N 33.81.

¹H-ЯМР (δ , м.д.): 14.43 (ушир, 2H, N–H), 8.66 (с, 2H), 8.03 (с, 2H), 7.95 (д, 2H), 7.49 (д, 2H), 2.76 (тр, 4H, CH₂), 2.16 (кв, 2H, CH₂). ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3076, 3034, 2968, 2623, 1638, 1602, 1497, 1485, 1387, 1157, 1019, 800, 746, 629. $T_{\text{пл}} = 238^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан (H₂L3). C₁₈H₁₈N₈. Вычислено, %: С 62.43; Н 5.20; N 32.37. Найдено, %: С 62.55; Н 5.13; N 32.31.

¹H-ЯМР (δ , м.д.): 14.15 (с, 2H, N–H), 8.64 (д, 2H), 8.02 (д, 2H), 7.89 (дд, 2H), 7.43 (дд, 2H), 2.76 (тр, 4H), 1.78 (тр, 4H). ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3049, 3015, 2936, 2607, 1637, 1617, 1591, 1467, 1454, 1397, 1170, 1059, 801, 729, 620. $T_{\text{пл}} = 233^\circ\text{C}$.

Исследуемые координационные соединения получены по следующей методике. Ln(dbm)₃·2H₂O (Ln = Eu, Sm) в количестве 3 ммоль растворили в 20 мл безводного метанола. К полученному раствору добавили 3 ммоль соответствующего триазола, перемешивали полученную смесь на магнитной мешалке при нагревании в течение 2 ч. При охлаждении образовались бесцветные кристаллы, которые отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 32–56 % в расчете на Ln(dbm)₃·2H₂O.

Eu(dbm)₃·HL1 (1). C₄₅H₃₄EuO₄N₈. Вычислено, %: С 59.87, Н 3.77, N 12.42. Найдено, %: С 60.01, Н 3.98, N 12.45.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1402, 1310, 1222, 1068, 724, 614, 514.

Eu(dbm)₃·HL2 (2). C₄₇H₃₈EuO₄N₈. Вычислено, %: С 60.64, Н 4.08, N 12.04. Найдено, %: С 60.53, Н 4.19, N 12.32.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1396, 1308, 1220, 1068, 724, 608, 512.

Eu(dbm)₃·HL3 (3). C₄₈H₄₀EuO₄N₈. Вычислено, %: С 61.02, Н 4.24, N 11.86. Найдено, %: С 61.31, Н 4.12, N 12.03. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1410, 1310, 1222, 1068, 724, 628, 516.

Sm(dbm)₃·HL1 (4). C₄₅H₃₄SmO₄N₈. Вычис-

лено, %: С 59.94, Н 3.80, N 12.43. Найдено, %: С 60.12, Н 3.97, N 12.54.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3060, 1596, 1550, 1516, 1478, 1456, 1400, 1310, 1222, 1069, 727, 614, 508.

Sm(dbm)₃·HL2 (5). C₄₇H₃₈SmO₄N₈. Вычислено, %: С 60.71, Н 4.12, N 12.05. Найдено, %: С 60.99, Н 4.34, N 12.09.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1595, 1549, 1518, 1480, 1456, 1395, 1308, 1221, 1068, 728, 608, 507.

Sm(dbm)₃·HL3 (6). C₄₈H₄₀SmO₄N₈. Вычислено, %: С 61.27, Н 4.45, N 11.96. Найдено, %: С 61.08, Н 4.27, N 11.87.

ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3058, 1596, 1550, 1519, 1478, 1455, 1410, 1312, 1220, 1068, 728, 617, 508.

Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin–Elmer 240 С. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на спектрофотометре Nicolet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре Bruker VXR-400, внутренний стандарт — Me₄Si, растворитель — ДМСО-*d*₆. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin–Elmer), спектры люминесценции и спектры возбуждения твердых образцов — на приборе Fluorolog-FL 3-22 с ксеноновой лампой (450 Вт).

Данные элементного анализа комплексов 1–6 показывают, что взаимодействие 1,3-ди(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)-алканов с Ln(dbm)₃·2H₂O (Ln = Eu, Sm) протекает с замещением двух молекул воды и одной молекулы дибензоилметана и приводит к образованию комплексов состава Ln(dbm)₃·HL. Вхождение молекулы спейсированного триазола во внутреннюю координационную сферу в однократно депротонированной форме подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [9].

В ИК-спектрах комплексов 1–6 регистрируется полоса поглощения с максимумом при 1516–1519 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы dbm-аниона. В области 1549–1550 см⁻¹ четко проявляется полоса валентных колебаний триазольного цикла.

Из приведенного на рис. 1 спектра диффузного отражения комплекса 2 видно, что исследуемые соединения максимально поглощают свет

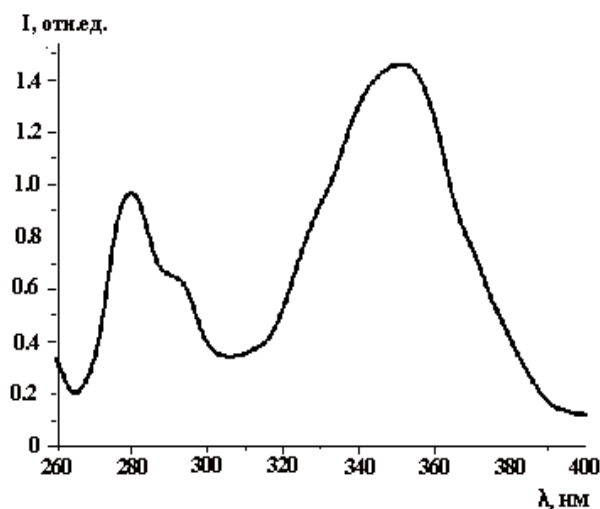


Рис. 1. Спектр диффузного отражения твердого образца комплекса 2.

в области 320—380 нм. Это свидетельствует о возможности возбуждения люминесценции путем поглощения интенсивной линии ртути с максимумом излучения при 365 нм. В спектрах люминесценции твердых образцов исследуемых координационных соединений регистрируются линии, отвечающие переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-3$) для комплексов европия и $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=9/2, 11/2$) для комплексов самария.

Характеристика наиболее интенсивных полос в спектрах фотолюминесценции твердых комплексов 1—6

Комплекс	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}, \text{квант/с}$	Комплекс	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^{-5}, \text{квант/с}$
Eu(dbm) ₃ ·2H ₂ O	590	50.11	Eu(dbm) ₂ HL3	610	650.08
	613	150.71		616	281.62
Eu(dbm) ₃ ·Phen	590	12.10	Sm(dbm) ₃ ·2H ₂ O	596	2.60
	613	208.04		644	30.50
	618	98.30	Sm(dbm) ₃ ·2H ₂ O	598	6.90
Eu(dbm) ₂ ·HL1	592	31.32		645	42.34
	610	278.39	Sm(dbm) ₂ ·HL1	599	7.64
	619	729.73		645	82.24
Eu(dbm) ₂ ·HL2	590	15.10	Sm(dbm) ₂ ·HL2	595	13.20
	610	410.34		645	103.41
	616	140.18	Sm(dbm) ₂ ·HL3	598	10.46
Eu(dbm) ₂ ·HL3	590	19.74		645	64.99

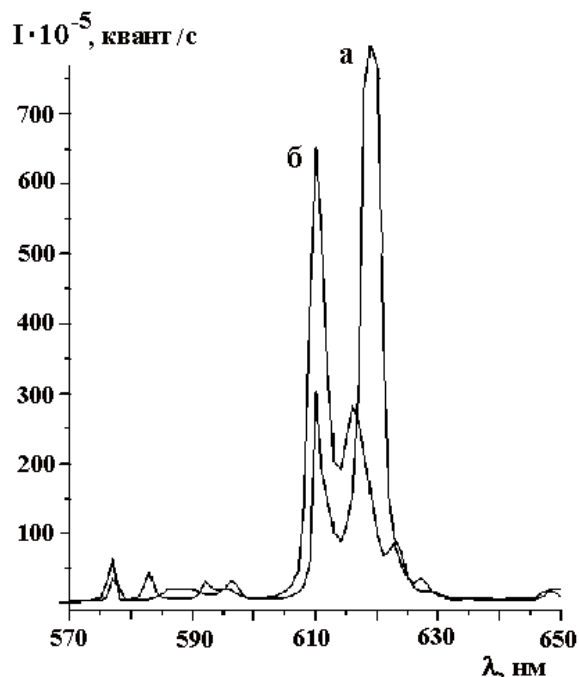


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов 1 (а) и 3 (б).

Положение максимумов и интенсивность полос в спектрах люминесценции приведены в таблице. Здесь же для сравнения представлены спектральные характеристики комплексов Ln(dbm)₃·2H₂O и Ln(dbm)₃·Phen. Из сопоставления полученных данных следует, что в однотипных комплексах интенсивность люминесценции Eu(III) выше, чем Sm(III) в 2—10 раз. Эта разница может быть связана с наличием в ионе Sm(III) большого числа подуровней основного уровня, на которых происходят безызлучательные потери энергии.

В спектрах люминесценции комплексов 1 и 3 (рис. 2) наблюдаются полосы в диапазоне 605—625 нм, отвечающие сверхчувствительному переходу (СЧП) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Расщепление полосы СЧП на несколько компонент может быть связано с низкой симметрией координационного полиэдра. В случае короткого спейсера (комплекс 1) интенсивность полосы с максимумом при 619 нм втрое боль-

ше, чем при 610 нм, а в случае длинного спейсера (комплекс 3) наблюдается обратная картина, при этом полоса с максимумом при 619 нм сливается с соседней полосой с максимумом при 616 нм. Таким образом, изменение симметрии координационного полиэдра отражается не только в расщеплении полос на компоненты, но и в разной интенсивности последних.

В спектрах люминесценции комплексов самария(III) влияние длины спейсера сказывается в меньшей степени и проявляется только в различной интенсивности полос испускания. На рис. 3 представлен спектр комплекса 5. Наибольшей интенсивностью характеризуется поло-

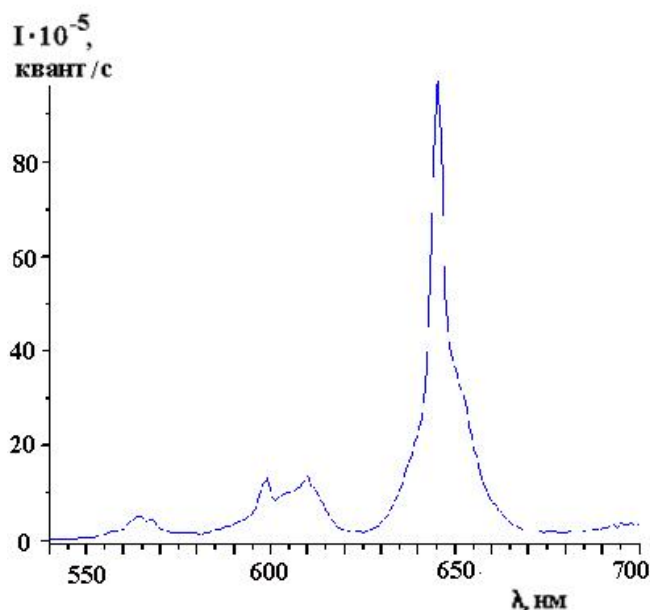


Рис. 3. Спектр люминесценции комплекса 5.

са, соответствующая СЧП — ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, $\lambda_{\text{макс}} = 645$ нм. Значительно меньше интенсивность полос в области 590—615 нм, отвечающих переходу ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Расщепление последних на несколько составляющих может быть связано с низкой симметрией ближайшего окружения иона самария(III).

По сравнению с исходными дигидратами дибензоилметанатов Eu(III) и Sm(III) интенсивность их люминесценции при присоединении спейсированных триазолов увеличилась в 2—5 раз для комплексов европия и в 2—3 раза для комплексов самария. Это вызвано вытеснением

ОН-осцилляторов из внутренней координационной сферы исходных комплексов. Следует отметить, что присоединение к дибензоилметанатам Sm(III) и Eu(III) молекулы фенантролина как наиболее распространенного дополнительного лиганда приводит к увеличению интенсивности всего в 1.5 раза. Очевидно, что дополнительным фактором, обуславливающим увеличение интенсивности люминесценции исследуемых комплексов, является эффективное поглощение и перенос энергии на излучающий уровень Ln (III) от молекулы триазола (эффект дополнительной фотоантенны) и снятие запрета на некоторые электронные переходы.

Таким образом, введение спейсированных 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазолов во внутреннюю координационную сферу координационных соединений Eu(III) и Sm(III) приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции. Низкая симметрия координационных полиэдров исследуемых комплексов обуславливает не только расщепление полос, соответствующих сверхчувствительному переходу, но и распределение интенсивности этих полос в спектре.

РЕЗЮМЕ. Досліджено фотолюмінесценцію європію(III) та самарію(III) в гетеролігандних координаційних сполуках складу $\text{Ln}(\text{dbm})_2\cdot\text{H}_2\text{L}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; H_2L — спейсеровані 5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолі, Hdbm — дибензоїлметан). У спектрах люмінесценції комплексів Eu(III) реєструються смуги, що обумовлені переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-3$), а в спектрах Sm(III) — смуги, що відповідають переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 9/2, 11/2$). Встановлено, що інтенсивність люмінесценції комплексів європію та самарію збільшується при введенні у внутрішню координаційну сферу дибензоїлметанатів Sm(III) і Eu(III) похідних 5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолу в якості додаткового ліганду.

SUMMARY. Photoluminescence of europium(III) and samarium(III) ternary complexes with $\text{Ln}(\text{dbm})_2\cdot\text{H}_2\text{L}$ composition ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$; H_2L — spacer-armed 5-pyridin-2-yl-1,2,4-triazoles, Hdbm — dibenzoylmethan) were investigated. There are several peaks caused by ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-3$) transitions for Eu(III) complexes and ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 9/2, 11/2$) transitions for Sm(III) complexes were registered. It was found that photoluminescence of europium and samarium increases with the adding 5-pyridin-2-yl-1,2,4-triazoles derivatives into the inner coordination sphere.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 2. -С. 1193—1215.
2. Richter M.M. // Chem. Rev. -2004. -**104**. -P. 3003—3036.
3. Kido J., Okamoto Y. // Ibid. -2002. -**102**. -P. 2357—2368.
4. Yu J, Zhang H., Zhou L. et al. // J. Lumin. -2007. -**122–123**. -P. 678—682.
5. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 2909—2945.
6. Fang J., You H., Gao J. et al. // J. Lumin. -2007. -**124**. -P. 157—161.
7. Reyes R., Silva C.F.B., Brito H.F., Cremona M. // Brasil. J. Phys. -2002. -**32**, № 2B. -P. 535—539.
8. Gao Guan M., Wang Sh., Huang C., Wang K. // J. Lumin. -2007. -**127**. -P. 489—493.
9. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2012.

Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь
Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 08.02.2012

УДК 539.266

О.С.Роїк, В.П.Казіміров, В.Е.Сокольський

ЗАСТОСУВАННЯ ПСЕВДО-БІНАРНОГО НАБЛИЖЕННЯ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом оберненого Монте-Карло структури потрійних розплавів $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$, схильних до утворення квазікристалічних фаз. У рамках псевдо-бінарного наближення отримано парціальні структурні характеристики та здійснено детальний аналіз характеру впорядкування атомів у розплавах. Встановлено кореляцію між локальною атомною структурою розплавів та відповідних квазікристалічних та кристалічних фаз.

ВСТУП. При отриманні конструкційних матеріалів численні технологічні процеси пов'язані із рідким станом, у зв'язку з чим дослідження структури і властивостей багатокомпонентних металічних розплавів є важливим та актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Одержання матеріалів із заданими властивостями неможливе без детального аналізу характеру впорядкування атомів у рідкому стані. Найбільш гостро ця проблема проявляється при загартуванні з рідкого стану, коли структура і властивості отримуваних матеріалів (аморфних, квазікристалічних) значною мірою визначаються атомною структурою розплаву.

Одним з прямих методів отримання інформації про характер атомного впорядкування в рідині є рентгенодифракційний. Однак при збільшенні кількості компонентів розплаву суттєво ускладнюється аналіз та інтерпретація отриманих даних. На сьогодні велика кількість квазікристалічних та аморфних матеріалів містить як мінімум три або більше компонентів. У той же час, навіть у випадку бінарного розплаву, для одержання повного набору парціальних структурних параметрів необхідно здійснити три незалежних дифракційних експерименти з використанням, наприклад, нейтронів, електронів та рентгенівських променів, повного або часткового, у комбінації з рентгенівським випромінюванням, ізотопного заміщення або ж рентгенодифракційного разом з двома EXAFS-дослідженнями [1]. Складність реалізації кількох високотемпературних дифракційних досліджень і погана визначеність, у більшості випадків, отриманих парціальних структурних факторів (СФ) та функцій

парного розподілу атомів (ФПРА), обмежують застосування описаних методик для аналізу структури багатокомпонентних розплавів.

У зв'язку з цим широкого застосування набули методи статистичного моделювання структури розплавів: молекулярна динаміка (МД), методи Монте-Карло і оберненого Монте-Карло (ОМК) [1]. В останньому випадку оптимізація структурної моделі невпорядкованої системи ґрунтується на мінімізації різниці між експериментальним та розрахованим із модельної атомної конфігурації кривими СФ. Із застосуванням дифракційних даних та деяких інших обмежень (наприклад, експериментальних даних по густині, відстаней найближчого підходу між атомами тощо) одержують структурну модель розплаву, яка в подальшому використовується для розрахунку та аналізу різноманітних парціальних характеристик. Наприклад, застосування методу ОМК для моделювання структури бінарних розплавів алюмінію з перехідними металами (ПМ), дозволяє реконструювати із даних одного рентгенодифракційного експерименту структурну модель, парціальні характеристики якої непогано узгоджуються з експериментальними та результатами МД-моделювання [2—4].

У загальному випадку для повного опису структури n -компонентної системи необхідно знати $n(n+1)/2$ парціальних функцій — парціальних структурних факторів ($a_{ij}(S)$) або парціальних функцій розподілу атомів ($g_{ij}(R)$). Для трьохкомпонентної системи $\text{Al}-\text{ПМ}_1-\text{ПМ}_2$ — це шість парціальних функцій. Однак коректність деяких парціальних функцій, отриманих методом ОМК, можна поставити під сумнів, оскільки фактори

розсіювання атомів ПМ₁ і ПМ₂ досить близькі між собою. В такому випадку у літературі досить часто використовують псевдо-бінарне наближення [5—8], що дозволяє розглядати парціальні характеристики потрійного розплаву, як для бінарної системи.

Нами було адаптовано псевдо-бінарне наближення для аналізу структурних ОМК-моделей потрійних розплавів, де два компоненти мають близьку розсіювальну здатність. У даній роботі представлено результати рентгенодифракційного дослідження, моделювання та аналізу парціальних характеристик потрійних розплавів Al_{71.6}Ni₂₃Fe_{5.4}, Al_{72.5}Co_{14.5}Ni₁₃, Al_{63.9}Cu_{19.4}Co_{16.7} із застосуванням псевдо-бінарного наближення.

МЕТОДИКИ ДИФРАКЦІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ, МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗУ ПАРЦІАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ. Для приготування потрійних сплавів використані метали наступних специфікацій: Al марки А999 (99.999 % мас.), електролітичні Ni (99.8 %), Cu (99.98 %), Co (99.8 %), залізо карбонільне рафіноване (99.95 %). Зразки сплавів готували шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати при виплавці сплавів не перевищували 0.2 % від вихідної маси зразків.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів проводили на θ - θ дифрактометрі в інертній атмосфері очищеного гелію з використанням монохроматизованого MoK α -випромінювання. Детальний опис методики проведення високотемпературного дифракційного експерименту, первинної обробки кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних від вільної поверхні розплаву, розрахунок кривих СФ та ФПРА описані в роботі [1]. Оскільки в літературі відсутні результати вимірювання густини потрійних розплавів, то вона розраховувалася з експериментальних даних для відповідних бінарних розплавів [9—11]. Наприклад, значення густини потрійного розплаву Al_{1-x-y}Ni_xFe_y (x, y — атомні частки) розраховувалося за рівнянням:

$$\rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Fe}_y) = \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ni}_{x+y}) \cdot \frac{x}{x+y} + \rho(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_{x+y}) \cdot \frac{y}{x+y}. \quad (1)$$

Моделювання структури досліджених роз-

плавів проводили за допомогою методу оберненого Монте-Карло [12] з використанням експериментальних кривих СФ. Кожна структурна модель розплаву містила 10⁴ атомів стехіометричного складу, а її об'єм узгоджувався з даними по густині при температурі дослідження. Відстані найближчого підходу (σ) між односторонніми атомами були взяті із експериментальних кривих ФПРА для відповідних рідких металів: $\sigma_{\text{AlAl}} = 0.235$, $\sigma_{\text{ПМ-ПМ}}$ (ПМ = Fe, Co, Ni, Cu) знаходились в межах від 0.20 до 0.21 нм. Враховуючи відсутність значних енергетичних ефектів при формуванні розплавів систем типу ПМ₁-ПМ₂, значення $\sigma_{\text{ПМ1ПМ2}}$ розраховували за адитивною схемою. Результати EXAFS-досліджень розплавів алюмінію з перехідними металами [13, 14] свідчать, що найкоротші відстані реалізуються для координації Al-ПМ, у зв'язку з чим значення $\sigma_{\text{AlПМ}}$ (ПМ = Fe, Co, Ni, Cu) дорівнювало 0.21 нм.

Структурні моделі потрійних розплавів дозволяють отримати шість парціальних функцій (СФ чи ФПРА). Однак близькість значень атомних факторів розсіювання рентгенівського випромінювання для перехідних металів вказує на некоректність розділення парціальних характеристик, які стосуються атомів різних ПМ. Так, у випадку потрійного розплаву Al_{72.5}Co_{14.5}Ni₁₃ отримані з структурних моделей парціальні функції $a_{\text{NiNi}}(S)$, $a_{\text{NiCo}}(S)$ і $a_{\text{CoCo}}(S)$ співпадали між собою в деталях. Схожа ситуація спостерігалась і для $a_{\text{AlNi}}(S)$, $a_{\text{AlCo}}(S)$. Це дало можливість використати псевдо-бінарне наближення, згідно з яким при розрахунку парціальних характеристик розплавів Al-ПМ₁-ПМ₂ атоми ПМ₁ та ПМ₂ не розрізнялися, а приймалися як один тип ПМ.

Згідно з теорією розсіювання загальні експериментальні структурні фактори $a(S)$ дво- та трикомпонентного розплаву можна записати через парціальні складові наступним чином [1]:

$$a(S)-1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S)-1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S)-1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S)-1]; \quad (4)$$

$$a(S)-1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S)-1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S)-1] + n_1 n_3 K_1 K_3 [a_{13}(S)-1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S)-1] + 2n_2 n_3 K_2 K_3 [a_{23}(S)-1] + n_3^2 K_3^2 [a_{33}(S)-1], \quad (5)$$

де n_i — атомні частки i -го компоненту; $K_i^2 =$

$=f_i^2/\sum c_i f_i^2$ — усереднений по кутах розсіювання та сорту атомів коефіцієнт, який задає відносну розсіювальну здатність i -го компоненту (f_i — атомні фактори розсіювання).

У випадку потрійного розплаву Al–ПМ₁–ПМ₂ атоми Al, ПМ₁, ПМ₂ є атомами 1,2,3 сорту відповідно. Оскільки розсіювальна здатність атомів ПМ₁ і ПМ₂ близька ($f_{\text{ПМ}_1}^2 \approx f_{\text{ПМ}_2}^2$), то близькими будуть і відповідні коефіцієнти $K_{\text{ПМ}_1}$ та $K_{\text{ПМ}_2}$, що дозволяє записати рівняння (5) у вигляді, тотожному до рівняння (4):

$$a(S) - 1 = n_{\text{Al}}^2 K_{\text{Al}}^2 [a_{\text{AlAl}}(S) - 1] + 2n_{\text{Al}} n_{\text{ПМ}} K_{\text{Al}} K_{\text{ПМ}} [a_{\text{AlПМ}}(S) - 1] + n_{\text{ПМ}}^2 K_{\text{ПМ}}^2 [a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1], \quad (6)$$

де $n_{\text{ПМ}} = n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2}$, а $K_{\text{ПМ}} = (n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2}) / (n_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2})$. У цьому випадку псевдо-бінарні парціальні функції $a_{\text{AlПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ задаються рівняннями:

$$a_{\text{AlПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} (a_{\text{AlПМ}_1}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})} + \frac{n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2} (a_{\text{AlПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})}; \quad (7)$$

$$a_{\text{ПМПМ}}(S) - 1 = \frac{n_{\text{ПМ}_1}^2 K_{\text{ПМ}_1}^2 (a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_1}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2} + \frac{2n_{\text{ПМ}_1} n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_2} (a_{\text{ПМ}_1\text{ПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2} + \frac{n_{\text{ПМ}_2}^2 K_{\text{ПМ}_2}^2 (a_{\text{ПМ}_2\text{ПМ}_2}(S) - 1)}{(n_{\text{ПМ}_1} K_{\text{ПМ}_1} + n_{\text{ПМ}_2} K_{\text{ПМ}_2})^2}. \quad (8)$$

Отримані таким чином парціальні СФ досліджуваних потрійних розплавів використовували для аналізу атомного впорядкування шляхом розрахунку парціальних ФПРА. Окрім того, їх застосовували для розрахунку парціальних СФ $A_{\text{NN}}(S)$, $A_{\text{NC}}(S)$, введених Бхатія–Торнтоном, що характеризують кореляції густина–густина, концентрація–концентрація та густина–концентрація відповідно [1].

Додатково структурні моделі розплавів були проаналізовані за допомогою статистично-геометричного методу Вороного–Делоне [15], для чого конфігураційний простір моделей розбивався на поліедри Вороного (ПВ) та симплекси Делоне (СД) з подальшим розрахунком кривих розподілу їх топологічних та метричних характеристик. Детально аналізувались політетраедричні атомні кластери, які формують щільне некристалічне пакування [16].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Експериментальні та модельні криві СФ потрійних розплавів $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ при різних температурах задовільно узгоджуються між собою у всьому діапазоні значень вектору дифракції (S) (рис. 1). Точність визначення температури розплавів під час дифракційного експерименту складала ± 10 К.

Подібно до бінарних розплавів Al–Ni, Al–Co, Al–Fe та Al–Cu [17, 18] на кривих СФ потрійних розплавів спостерігається передпік в області значень вектора дифракції $13\text{--}22 \text{ nm}^{-1}$. Існування додаткового піку (передпіку для розплавів або гострого першого піку для стекол) при малих значеннях вектору дифракції пов'язують із наявністю “середнього порядку”, тобто з певною структурною організацією атомів, що виходить за межі ближнього порядку [19]. Іншими словами, передпік виникає тоді, коли у системі, за відсутності дальнього порядку, є характерний масштаб, що перевищує найближчі міжатомні відстані [20]. Іншою особливістю кривих СФ потрійних розплавів, яка не була зафіксована для бінарних, є асиметрична форма другого максимуму (наплив на правій гілці) у випадку $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ та $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$, що пов'язують із присутністю у неупорядкованих системах (аморфних сплавах, розплавах) так званого ікосаедричного ближнього порядку (ІБП) [21]. Із ростом температури спостерігається поступове виродження зазначених особливостей кривих СФ.

У табл. 1 наведені структурні параметри експериментальних кривих СФ (рис. 1) та ФПРА потрійних розплавів: S_1 , $a(S_1)$ — положення та висота першого максимуму СФ відповідно; R_1 — найбільш імовірна найближча міжатомна відстань (положення першого максимуму на кривих $g(r)$); S_p — положення передпіку; R_p — мінімальна відстань кореляції між атомами, що визначалася за рівнянням $S_p \cdot R_p = 7.73$ [22]. Для

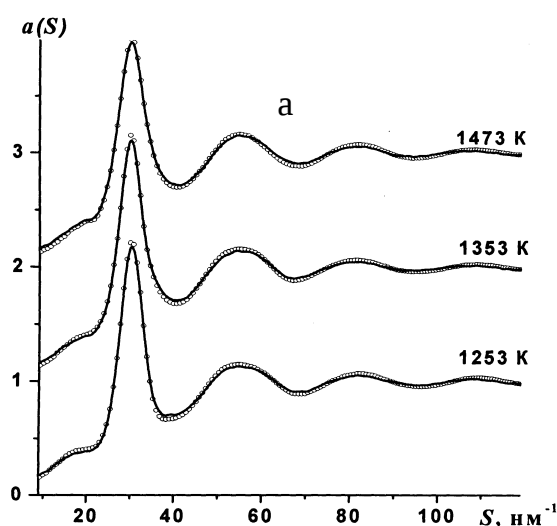
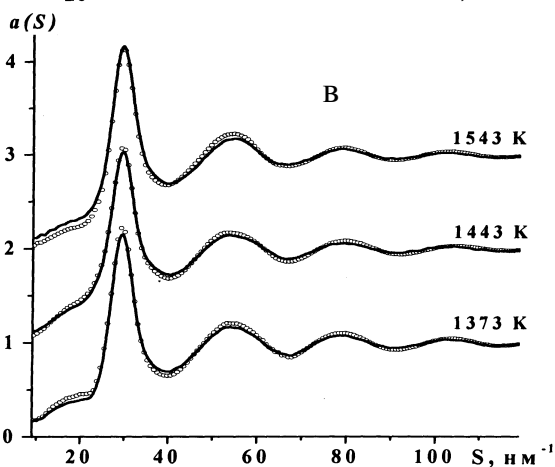
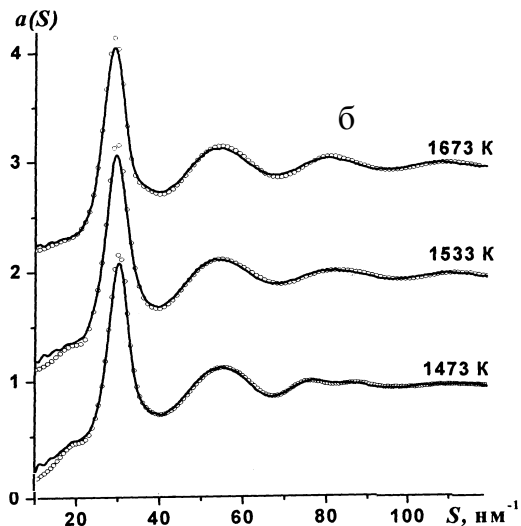


Рис. 1. Експериментальні (кружечки) та модельні (лінії) криві СФ потрійних розплавів $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ (а), $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$ (б), $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ (в) при різних температурах.

порівняння наведені значення відповідних параметрів раніше досліджених бінарних розплавів з близьким до потрійних вмістом алюмінію. Для всіх потрійних розплавів характерним є суттєве зменшення R_1 у порівнянні з чистим алюмінієм ($R_1(\text{Al}) = 0.278 \text{ нм}$) як результат пріоритетності взаємодії між атомами різного сорту, що обумовлює від'ємні відхилення R_1 від адитивності. Порівняння значень R_1 вказує на невелике скорочення найближчих міжатомних відстаней при переході від бінарних до потрійних розплавів шляхом часткової заміни перехідного металу на інший.

Парціальні СФ та ФПРА розплавів були розраховані в рамках псевдо-бінарного наближення з використанням отриманих структурних моделей. Для прикладу на рис. 2 наведені парціальні функції потрійного розплаву $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ при 1253 ($T_{\text{пл}} + 50$). Парціальна крива $a_{\text{АППМ}}(S)$ містить так званий премінімум в області малих значень вектора дифракції, що трактується у літературі [8] як свідчення інтен-



Т а б л и ц я 1

Структурні параметри потрійних та подвійних розплавів алюмінію з перехідними металами, отримані з експериментальних кривих СФ та ФПРА

Склад	$T, \text{ K}$	$S_1, \text{ нм}^{-1}$	$a(S_1)$	$R_1, \text{ нм}$	$S_p, \text{ нм}^{-1}$	$R_p, \text{ нм}$
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ [17]	1473 ± 10	29.9 ± 0.1	2.06	0.253 ± 0.001	19.0 ± 0.5	0.41 ± 0.02
$\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$	1253	30.3	2.19	0.251	17.0	0.45
	1353	30.1	2.13	0.252	17.5	0.44
	1473	30.1	1.99	0.252	17.7	0.43
$\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$ [17]	1593	30.4	2.19	0.252	18.5	0.42
$\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$	1473	30.1	2.14	0.249	18.7	0.41
	1533	29.6	2.13	0.250	17.8	0.43
	1673	29.0	2.12	0.251	15.2	0.50
$\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$	1373	29.5	2.23	0.258	17.9	0.43
	1443	29.6	2.05	0.258	18.5	0.42
	1543	29.7	2.18	0.260	16.0	0.47
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ [17]	1083	29.3	2.21	0.260	16.7	0.46

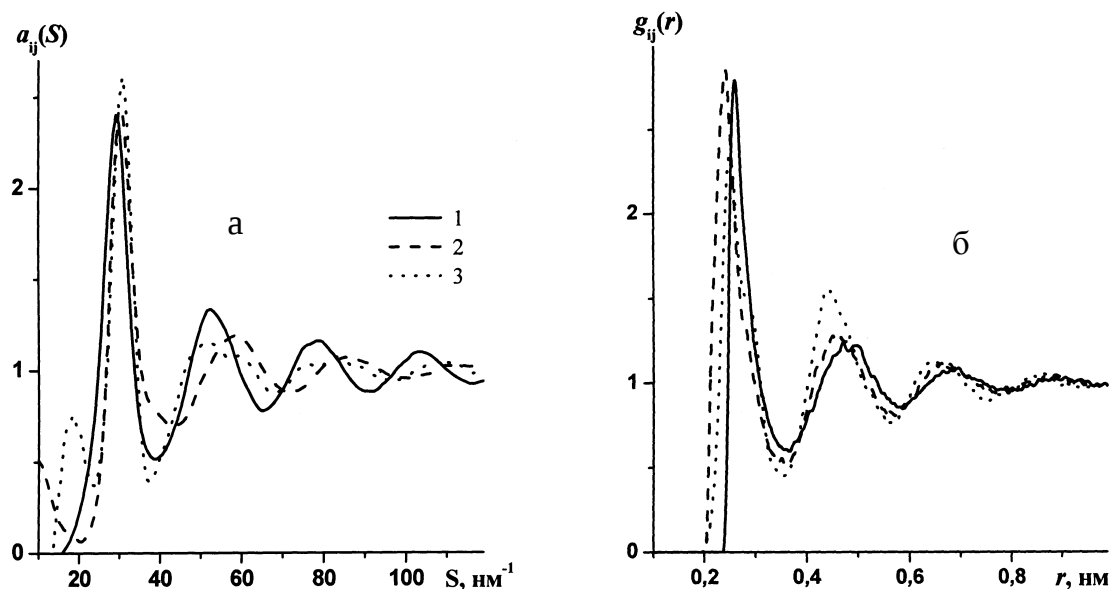


Рис. 2. Парціальні СФ (а) та ФПРА (б) потрійного розплаву $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$ при 1253: 1 — Al-Al; 2 — Al-ПМ; 3 — ПМ-ПМ.

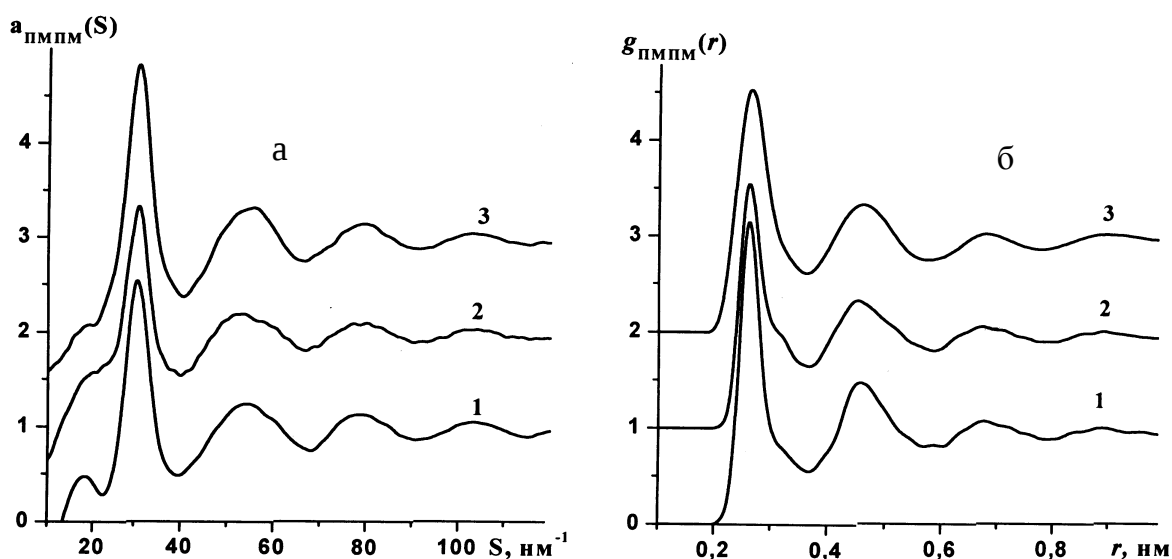


Рис. 3. Температурна залежність парціальних СФ (а) та ФПРА (б) розплаву $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$: 1 — 1373; 2 — 1443; 3 — 1543 К.

сивної взаємодії між атомами ПМ та Al. Передпик виявляється лише на кривій $a_{\text{ПМПМ}}(S)$, що узгоджується з результатами, отриманими для бінарних розплавів Al-ПМ [17]. Оцінка мінімальної відстані кореляції на основі положення передпіку на кривій $a_{\text{ПМПМ}}(S)$ дає значення в межах від 0.42 до 0.45 нм. Отриманий результат узгоджується з існуванням на кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 2) аномально високого дру-

гого максимуму у вказаному інтервалі значень міжатомних відстаней. Аналогічна картина спостерігається і для інших потрійних розплавів. Одержані дані дозволяють зробити висновок, що середній порядок у розплавах $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$ та $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ обумовлений специфічними кореляціями між атомами ПМ із мінімальною відстанню кореляції 0.42—0.45 нм.

Т а б л и ц я 2

Найближчі міжатомні відстані (нм) у потрійних та подвійних розплавах алюмінію з перехідними металами, одержані зі структурних моделей

Склад	T, К	R_1	$R_1(\text{Al-Al})$	$R_1(\text{Al-ПМ})$	$R_1(\text{ПМ-ПМ})$
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ [17]	1473 ± 10	0.253 ± 0.001	0.262 ± 0.002	0.245 ± 0.002	0.270 ± 0.002
$\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$	1253	0.251	0.262	0.245	0.258
	1353	0.252	0.264	0.246	0.258
	1473	0.252	0.266	0.247	0.257
$\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$ [17]	1593	0.252	0.262	0.245	0.263
$\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$	1473	0.249	0.256	0.243	0.263
	1533	0.250	0.256	0.246	0.262
	1673	0.251	0.255	0.249	0.260
$\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$	1373	0.258	0.262	0.254	0.263
	1443	0.258	0.262	0.254	0.264
	1543	0.260	0.263	0.254	0.266
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}$ [17]	1083	0.260	0.261	0.258	0.264

Аналіз міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ (табл. 2) показує, що у всіх випадках найкоротші відстані реалізуються між атомами Al та ПМ як результат наявності ковалентної складової у взаємодії між ними. Пріоритетність взаємодії між різносортовними атомами приводить до витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один відносно одного, що обумовлює високий другий максимум на кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 2, б) та хімічне впорядкування атомів у досліджених розплавах. Із ростом температури спостерігається зменшення висоти другого максимуму на кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ (рис. 3, а) та передпіку на кривих $a_{\text{ПМПМ}}(S)$.

На рис. 4 наведені парціальні функції $A_{CC}(S)$ та $A_{NN}(S)$ для розплаву $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ при 1373 К, розраховані із кривих $a_{\text{AlAl}}(S)$, $a_{\text{AlПМ}}(S)$ та $a_{\text{ПМПМ}}(S)$:

$$A_{NN}(S) = c_{\text{Al}}^2 a_{\text{AlAl}}(S) + c_{\text{ПМ}}^2 a_{\text{ПМПМ}}(S) + 2c_{\text{Al}}c_{\text{ПМ}} a_{\text{AlПМ}}(S),$$

$$A_{CC}(S)/(c_{\text{AlПМ}}) = 1 + c_{\text{Al}}c_{\text{ПМ}}[a_{\text{AlAl}}(S) + a_{\text{ПМПМ}}(S) - 2a_{\text{AlПМ}}(S)]. \quad (9)$$

Отримані криві вказують на відповідність положення передпіку на $a(S)$ та плеча на лівій гілці першого максимуму кривої $A_{CC}(S)/(c_{\text{AlПМ}})$. На кривих $A_{NN}(S)$ більш чітко, ніж на загальному СФ, виявляється вплив на правому схилі другого максимуму, інтенсивність якого зменшу-

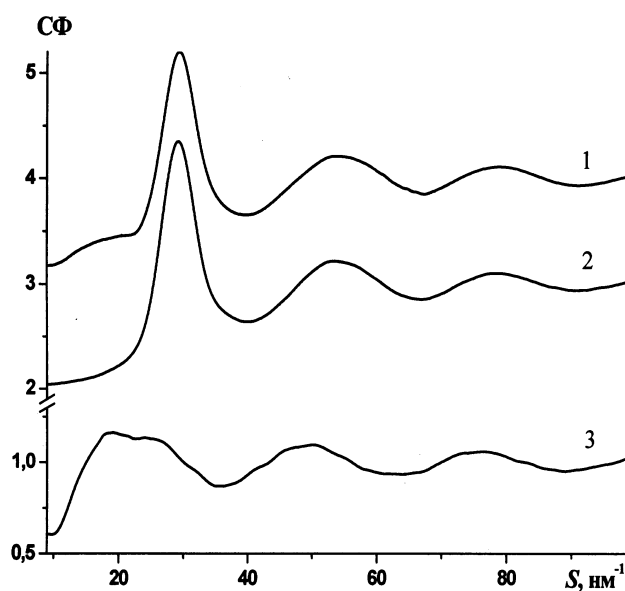


Рис. 4. Експериментальний СФ (1), парціальні функції $A_{NN}(S)$ (2) та $A_{CC}(S)/(c_{\text{AlПМ}})$ (3) для розплаву $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ при 1373 К.

ється з ростом температури. У випадку інших розплавів спостерігається схожа картина за винятком $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, де відсутня асиметрія другого максимуму кривих $A_{NN}(S)$. Таким чином, передпік на кривих СФ обумовлений хімічною природою локального впорядкування атомів, а асиметрія другого піку — топологією пакування атомів у розплавах.

Додатковий аналіз характеру локального впорядкування атомів та його температурної еволюції був проведений шляхом розрахунку кількісного параметра Уоррена α_W [23] з використанням отриманих значень координаційних чисел атомів:

$$\alpha_W = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle}, \quad (10)$$

де c_i — атомна концентрація i -го компонента; z_{ij} — кількість атомів j -го сорту в найближчому оточенні i -го атома; $\langle z \rangle = c_2(z_{11} + z_{12}) + c_1(z_{21} + z_{22})$ — середнє координаційне число атомів. Значення α_W характеризує відхилення локальної концентрації від стехіометричної, а саме: від'ємне значення вказує на переважно гетероатомну координацію, додатне — на переважно односортну координацію атомів. Одержані значення параметру α_W : -0.025 (1253 K), -0.017 (1353 K), 0.005 (1473 K) для $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$; -0.017 (1473 K), -0.015 (1533 K), 0.007 (1673 K) для $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$; -0.018 (1373 K), -0.024 (1443 K) та 0.009 (1543 K) для $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ вказують на існування хімічного локального впорядкування атомів та його поступову деградацію при збільшенні температури.

Потрібно відмітити, що фазові діаграми систем Al–Ni–Fe, Al–Ni–Co та Al–Cu–Co характеризуються наявністю великої кількості бінарних і потрійних кристалічних та квазікристалічних фаз у концентраційній області, близькій до досліджуваних розплавів [24–26]. У структурі квазікристалічних фаз та їх кристалічних апроксимантів локальне оточення атомів визначається їх хімічною природою, що приводить до пріоритетного вмісту алюмінію в координаційному оточенні атомів перехідних металів. У деяких випадках у найближчому оточенні атомів ПМ присутні лише атоми Al. Це пояснюється [27] високою енергетикою парних взаємодій Al–ПМ, особливо на відстанях менше 0.3 нм, через що атоми ПМ розташовуються один відносно одного, переважно на більш далеких відстанях — від 0.45 до 0.49 нм.

Результати проведеного дослідження підтверджують, що найбільш короткі зв'язки в розплавах реалізуються в координації Al–ПМ, обумовлюючи хімічне локальне впорядкування з переважно гетероатомною координацією та аномально високий другий максимум кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$

як результат витіснення атомів ПМ у другу координаційну сферу один відносно одного. Таким чином, локальний порядок у досліджених потрійних розплавах містить елементи хімічного локального впорядкування атомів, які характерні для кристалічних та квазікристалічних фаз відповідного складу. При підвищенні температури ступінь хімічного впорядкування зменшується з одночасним зростанням прямих контактів ПМ–ПМ, що приводить до зменшення висоти другого та збільшення висоти першого максимуму кривих $g_{\text{ПМПМ}}(r)$ та зникнення передпіку на кривих СФ.

Характер пакування атомів у розплавах досліджувався за допомогою статистично-геометричного методу Вороного–Делоне з використанням отриманих структурних моделей. Відомо, що характерною властивістю металічних розплавів є наявність політетраедричних кластерів з елементами пентагональної симетрії [16], що реалізується у вигляді пентагональної біпіраміди — декаедру, який, у свою чергу, є складовою частиною ікосаедричного атомного кластеру. Проведений аналіз вказує, що для всіх потрійних розплавів має місце високий вміст кластерів з ікосаедричною симетрією, який із підвищенням температури стрімко зменшується, підкреслюючи їх чутливість до перегріву над лінією ліквідусу. Варто відмітити, що локальний атомний порядок у квазікристалічних фазах і їх кристалічних апроксимантах базується саме на симетрії п'ятого порядку.

Таким чином, застосування псевдо-бінарного наближення при дослідженні структури розплавів алюмінію з перехідними металами схильних до утворення квазікристалічних фаз дозволяє зробити ряд висновків. Передпик на кривих СФ є наслідком хімічного локального впорядкування атомів, що обмежує прямі координації ПМ–ПМ, а асиметрія другого піку пов'язана із топологічним впорядкуванням у розплавах, що визначається присутністю політетраедричних кластерів з пентагональною симетрією. З підвищенням температури відбувається поступове розмивання даних типів атомного впорядкування. Локальний та середній порядок у досліджених розплавах корелюють з характером ближнього оточення атомів у відповідних кристалічних та квазікристалічних фазах, що підтверджується пріоритетністю взаємодії різносортних атомів у роз-

плавах та присутністю політетраедричних кластерів ікосаедричного типу.

РЕЗЮМЕ. Проведено рентгенодифракційне дослідження і моделювання методом зворотного Монте-Карло структури трійних $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ расплавів схильних до утворення квазикристалічних фаз. З використанням псевдо-бінарного наближення отримані парціальні структурні характеристики і здійснений детальний аналіз характеру упорядкування атомів в расплаві. Встановлено кореляція між локальною атомною структурою расплавів і відповідних квазикристалічних і кристалічних фаз.

SUMMARY. The structure of the liquid quasicrystal-forming $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5.4}$, $\text{Al}_{72.5}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{13}$, $\text{Al}_{63.9}\text{Cu}_{19.4}\text{Co}_{16.7}$ alloys was examined by X-ray diffraction study and the reverse Monte Carlo simulation. The partial structural characteristics were obtained and detailed analysis of the short-range order of liquid alloys were carried out using pseudo-binary approach. The correlation between the short-range order in the liquid alloys and corresponding crystalline and quasicrystalline phases has been established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Казіміров В.П., Сокольський В.Е., Роїк О.С., Самсонников О.В. Структура неупорядкованих систем. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2009.
2. Роїк А.С., Казіміров В.П., Самсонников А.В., Сокольський В.Э. // Металлы. -2006. -№ 3. -С. 24—31.
3. Maret M., Pomme T., Pasturel A. // Phys. Rev. B. -1990. -42, № 3. -P. 1598—1604.
4. Das S.K., Horbach J., Koza M.M. et al. // Appl. Phys. Lett. -2005. -86, № 1. -011918 (3 pages).
5. Fukunaga T., Suzuki K., Mizutani U. // Sci. Rep. RITU. -1996. -A42, № 1. -P. 39—43.
6. Maret M., Pasturel A., Senillou C. et al. // J. Phys. France. -1989. -50. -P. 295—310.
7. Dubois J.M., Dehghan K., Janot C. et al. // J. Physique. -1985. -46. -P. 461—466.

8. Maret M., Wagner C.N.J., Etherington G. et al. // Ibid. -1986. -47. -P. 863—871.
9. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. -1969. -43, № 11. -С. 2756—2760.
10. Brillo J., Egry I., Westphal J. // Intern. J. Mater. Res. -2008. -99, № 2. -P. 162—167.
11. Plevachuk Y., Egry I., Brillo J. et. al. // Ibid. -2007. -98, № 2. -P. 107—111.
12. McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. -2001. -13, № 46. -P. 877—913.
13. Holland-Moritz D., Jacobs G., Egry I. // Mat. Sci. Engin. -2000. -294-296. -P. 369—372.
14. Egry I., Hennet L., Kehr M. et al. // J. Chem. Phys. -2008. -129. -064508 (5 pages).
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
16. Роїк А.С., Казіміров В.П., Сокольський В.Э. // Журн. структур. химии. -2004. -45, № 4. -С. 682—690.
17. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P. et al. // J. Mol. Liq. -2010. -151. -P. 42—49.
18. Хомутова З.В., Слуховський О.І., Романова А.В. // Укр. физ. журн. -1986. -31, № 7. -P. 1045—1050.
19. Elliot S.R. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -4, № 38. -P. 7661—7678.
20. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. -1998. -80, № 3. -P. 532—535.
21. Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Kim T.H., Lee G.W. // J. Non-Cryst. Solids. -2006. -352, № 50-51. -P. 5318—5324.
22. Крышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел -М.: Высш. шк., 1980.
23. Gazzillo D., Pastore G., Enzo S. // J. Phys.: Condens. Matter. -1989. -1. -P. 3469—3487.
24. Budberg P., Prince A., Cacciamani G. et al. // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Phys. Chemistry. -Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. -Vol. 11A2. -P. 329—358.
25. Velikanova T., Korniyenko K., Sidorko V. // Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Phys. Chemistry. -Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. -Vol. 11A1. -P. 360—370.
26. Wurschum R., Troev T., Grushko B. // Phys. Rev. B. -1995. -52, № 9. -P. 6411—6416.
27. Widom M., Al-Lehyani I., Moriarty J.A. // Ibid. -2000. -62, № 6. -P. 3648—3657.

УДК 544.18.143

В.В.Соловьев, Л.А.Черненко

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПУТЕЙ КАТИОН-АНИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

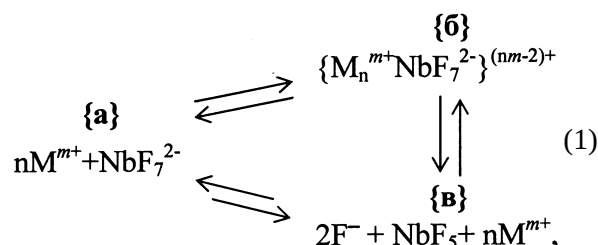
Приведены результаты квантово-химической оценки альтернативных путей взаимодействия аниона NbF_7^{2-} с катионами Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Показано, что катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию металлокомплексов вида $\{\text{M}_n^{m+}\text{NbF}_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$, либо к диссоциации аниона под влиянием катионного поля. Определено оптимальное координационное число по катиону для исследуемых металлокомплексов. Установлено, что возможность образования металлокомплексов обусловлена как наличием катионного окружения, так и возникающими под воздействием катионного состава расплава дополнительными электродонорными свойствами атома ниобия.

ВВЕДЕНИЕ. На основании анализа результатов неэмпирических квантово-химических расчетов катион-анионных взаимодействий $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) в работе [1] было установлено влияние катионного состава расплава на поляризацию аниона NbF_7^{2-} в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Обнаруженная при этом специфичность взаимодействий аниона NbF_7^{2-} с катионами расплава показала, что внешнесферная катионизация аниона NbF_7^{2-} стимулирует проявление дополнительных донорных свойств центрального атома аниона (атома Nb), а главную “нагрузку” в этом процессе принимают на себя *d*-орбитали атома Nb, превращая его, наряду с катионами, в центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления. Однако полученный результат образования устойчивых металлокомплексов только для монокатионных взаимодействий [1] не позволяет установить механизм формирования электрохимически активных частиц (ЭАЧ) в объемной фазе расплава в случае избытка катионов. Поэтому в данной работе предпринята попытка квантово-химического исследования влияния избытка катионов расплава на процессы образования ЭАЧ в ниобийсодержащих расплавах.

РАСЧЕТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Квантово-химические *ab initio* расчеты проводились нами в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (базис SBK и MINI+nd-func) [2, 3], а визуализация результатов расчетов выполнялась с помощью программы ChemCraft [4]. В качестве объектов исследования были выбраны катион-

анионные взаимодействия $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}$ и Mg^{2+}). Выбор катионов наиболее эффективного действия обоснован в работе [1].

Поскольку экспериментально катион-анионное взаимодействие можно изучить введением в расплав катионов различного типа, а теоретически — путем наращивания катионов в координационной оболочке аниона [5], то схематически процесс катион-анионного взаимодействия в ниобийсодержащих расплавах при избытке катионов можно представить схемой:



где n — порядок реакции по катиону (координационное число); m — заряд катиона.

Таким образом, катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию поликоординационных металлокомплексов, либо к разрушению аниона непосредственно под воздействием избытка катионов.

Анализ рассчитанных величин полных энергий взаимодействий $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ (схема (1)) и энергий связи (ΔE) анион-катионы, которые определяли как разность полной энергии катионизированной частицы и энергий аниона и катионов:

$$\Delta E = E\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(nm-2)+} -$$

$$-E[\text{NbF}_7^{2-}] - E[\text{M}_n^{m+}], \quad (2)$$

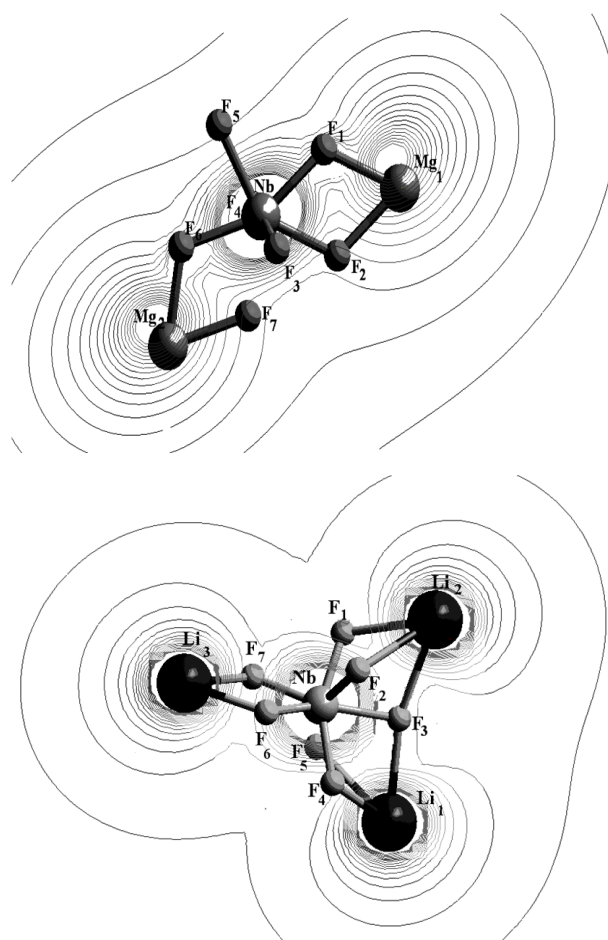
указал на возможность образования в объемно-фазе разбавленного расплава устойчивых катионизированных комплексов вида $\{\text{M}_n^{m+} - \text{NbF}_7^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (внешнесферная катионизация) с координационными числами $n=1-6$ в результате взаимодействия NbF_7^{2-} с однозарядными катионами и $n=1-3$ — с двухзарядными (табл. 1, рисунок). При последующем увеличении количества катионов в координационной сфере аниона наблюдается тенденция к диссоциации аниона NbF_7^{2-} в соответствии со схемой (1), {в} (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Полная энергия катион-анионных взаимодействий $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ (E) в соответствии с (1), {а}–{в} и энергия связи (ΔE) анион—катионы в металлокомплексах $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

$n\text{M}^{m+}$	n	$-E \cdot 10^{-4}$, кДж/моль			$-\Delta E \cdot 10^{-3}$, кДж/моль
		{а}	{б}	{в}	
Li^+	1	58.682	58.783	58.636	1.007
	2	58.682	58.843	58.636	1.611
	3	58.682	58.866	58.636	1.837
	4	58.682	58.858	58.636	1.766
	5	58.682	58.825	58.636	1.427
	6	58.682	58.773	58.636	0.907
	7	58.682	58.623	58.636	–0.100
Ca^{2+}	1	58.682	58.882	58.636	2.000
	2	58.682	58.937	58.636	2.548
	3	58.682	58.880	58.636	2.010
	4	58.682	58.581	58.636	–0.123
Mg^{2+}	1	58.682	58.899	58.636	2.170
	2	58.682	58.959	58.636	2.774
	3	58.682	58.901	58.636	2.191
	4	58.682	58.611	58.636	–0.157

По данным расчета для металлокомплексов $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ с ростом координационного числа n величины ΔE постепенно увеличиваются, проходя через максимум для $n=3$ в случае катиона Li^+ , и для $n=2$ — для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1), что свидетельствует в пользу внешнесферной катионизации аниона NbF_7^{2-} [1]. Последующее “наращивание” катионов в координационной сфере аниона NbF_7^{2-}



Геометрическое строение и распределение МЭСП для частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, где M^{m+} : а — Li^+ ($n=3$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(1),(6)})=1.977$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(3)-(7)})=1.948$; $R(\text{Li}_{(3)}-\text{F}_{(4)})=2.00$ Å; $\angle \text{F}_3\text{NbF}_7=82^\circ$; $\angle \text{F}_2\text{NbF}_7=73^\circ$; $\angle \text{F}_1\text{NbF}_2=145^\circ$); б — Mg^{2+} ($n=2$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(1),(4),(5),(7)})=2.14$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(3),(6)})=1.87$; $R(\text{Mg}-\text{F}_{(4)})=1.913$ Å; $\angle \text{F}_2\text{NbF}_4=80^\circ$; $\angle \text{F}_3\text{NbF}_7=90^\circ$; $\angle \text{NbF}_4\text{Mg}=112^\circ$).

приводит к уменьшению величин ΔE , которые при $n=7$ для катионов Li^+ и $n=4$ для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} становятся уже положительными, указывая на возможность диссоциации аниона под воздействием катионного окружения и оставая неизменным главный результат — образование устойчивых катионизированных частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$.

Полученный результат подтверждается величинами порядков связей B_{ij} ($\text{Nb}-\text{F}$) и ($\text{M}^{m+}-\text{F}$) (табл. 2) и свидетельствует о возможности диссоциации аниона под воздействием катионов сильного поляризующего действия в соответст-

Т а б л и ц а 2

Величины порядков связей B_{ij} для комплексов $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

Вид комплекса	n	B_{ij}		
		Nb–F _{(4)–(6)}	F(1)–(3),(7)	M ^{m+} –F _{(4)–(6)}
{Li ⁺ [NbF ₇] ^{2–} }	0	0.654	0.654	—
	1	0.353	0.739	0.221
	2	0.465	0.831	0.203
	3	0.447	0.590	0.190
	4	0.216	0.848	0.152
	5	0.334	0.503	0.150
	6	0.445	0.805	0.122
{Ca ²⁺ [NbF ₇] ^{2–} }	7	0.350	0.815	0.230
	1	0.263	0.795	0.225
	2	0.263	0.810	0.195
	3	0.234	0.607	0.231
{Mg ²⁺ [NbF ₇] ^{2–} }	4	0.004	0.879	0.250
	1	0.258	0.821	0.247
	2	0.300	0.850	0.206
	3	0.210	0.512	0.309
	4	–0.115	0.587	0.459

Т а б л и ц а 3

Зарядовые характеристики исследуемых взаимодействий (выборочные данные)

Взаимодействие	n	Nb	–F ₍₁₎	–F ₍₄₎	M ₍₁₎
NbF ₇ ^{2–}	0	1.072	0.433	0.450	—
$nLi^+ \dots [NbF_7]^{2-}$	1	1.153	0.343	0.460	0.637
	2	1.243	0.295	0.514	0.697
	3	1.250	0.364	0.469	0.796
	4	1.288	0.252	0.477	0.797
	5	1.394	0.345	0.463	0.824
	6	1.397	0.389	0.414	0.881
	7	1.405	0.400	0.414	1.000
$nCa^{2+} \dots [NbF_7]^{2-}$	1	1.192	0.298	0.561	1.718
	2	1.307	0.303	0.532	1.823
	3	1.302	0.368	0.465	1.871
	4	1.365	0.372	0.405	1.998
$nMg^{2+} \dots [NbF_7]^{2-}$	1	1.183	0.279	0.528	1.508
	2	1.318	0.206	0.482	1.678
	3	1.391	0.300	0.636	1.703
	4	1.487	0.345	0.616	2.000

вии со схемой (1), {в}.

Анализ энергетических параметров рассчитанных взаимодействий подтверждается результатами сравнительного анализа зарядовых характеристик на атомах по Левдину в “изолированном” анионе NbF₇^{2–} и металлокомплексах и позволяет сделать вывод о том, что внешнесферная катионизация сопровождается перераспределением заряда в целом от аниона к катионам (табл. 3). Степень переноса заряда усиливается как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом концентрации катионов (табл. 3).

Особенно следует подчеркнуть, что катионы сильного поляризуемого действия с увеличением удельного заряда, а также с ростом координационного числа n для катионов одного вида при взаимодействии с анионом стимулируют перераспределение заряда с центрального атома Nb аниона NbF₇^{2–} (большее, чем у атомов фтора) на катионы для всего спектра координационных чисел (табл. 3), вызывая ослабление связей Nb–F (табл. 2) и смещая реакцию (1) по направлению {в}, проходя при этом через стадию образования металлокомплексов $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (табл. 1).

Сравнительное рассмотрение заселенностей атомных орбиталей (АО) в анионе NbF₇^{2–} и соответствующих металлокомплексах (табл. 4) позволяет установить преимущественный перенос заряда с аниона на s -орбитали катионов. Следует отметить, аналогично монокатионным взаимодействиям [1], роль центрального атома (атома Nb) за счет наличия его d -орбиталей, которые принимают на себя главную “нагрузку” в миграции электронной плотности и тем самым превращая его, наряду с катионами, в наиболее вероятный центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления металлокомплексных частиц.

Ранее на примере монокатионных комплексов было показано, что роль катионов металла в образовании металлокомплексов проявляется не только в непосредственном отрыве примыкающих к катиону атомов фтора, но и в инициировании поляризации аниона по механизму донорно-акцепторного взаимодействия и трансвлияния. При этом возник-

Т а б л и ц а 4

Величины заселенностей АО металлокомплексов $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

Атом	Орби- таль	NbF_7^{2-}	$\{Li_3^+NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Ca_2^{2+}NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Mg_2^{2+}NbF_7^{2-}\}^+$
Nb	$3d_z^2$	0.324	0.211	0.208	0.206
	$3d_{xz}$	0.179	0.341	0.342	0.299
	$3d_{yz}$	0.178	0.355	0.358	0.385
$F_{(1)}$	$2P_Y$	1.356	1.324	1.324	1.351
	$2P_Z$	1.276	1.345	1.349	1.375
$F_{(2)}$	$2P_Y$	1.337	1.319	1.320	1.351
	$2P_Z$	1.276	1.373	1.379	1.388
$F_{(3)}$	$2P_X$	1.390	1.314	1.308	1.276
	$2P_Y$	1.247	1.323	1.324	1.351
$F_{(4)}$	$2P_X$	1.265	1.323	1.315	1.350
	$2P_Y$	1.370	1.332	1.335	1.294
$F_{(5)}$	$2P_Y$	1.285	1.311	1.300	1.294
	$2P_Z$	1.335	1.322	1.327	1.330
$F_{(6)}$	$2P_Y$	1.302	1.332	1.336	1.294
	$2P_Z$	1.335	1.323	1.327	1.330
$F_{(7)}$	$2P_X$	1.251	1.342	1.349	1.350
	$2P_Y$	1.386	1.312	1.301	1.294
M_n^{m+}	s	—	0.053	0.066	0.100

новение в процессе взаимодействия катиона с ближайшими атомами фтора перераспределение заряда вызывает возникновение донорного эффекта не только на отдаленных от катиона атомах фтора, но и, главным образом, на центральном атоме. Эта общая концептуальная схема реализуется с ростом координационного числа по катиону и приобретает наиболее четкий эффект с увеличением удельного заряда катиона. На основании проведенных квантово-химических расчетов можно заключить, что влияние катионов металла на внутримолекулярную поляризацию аниона проявляется в инициировании перераспределения электронной плотности по донорно-акцепторному механизму, создавая 2 основных центра “электронной атаки” в реакциях восстановления — центральный атом (Nb), а также катион (на рисунке показаны линии молекулярного электростатического положительного потенциала (МЭСП), которые наглядно демонстрируют 2 центра электрофильной

атаки — катион и центральный атом, около которых находится область наибольших положительных значений МЭСП).

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты показали, что взаимодействие структурных частиц разбавленного ниобийсодержащего расплава в рамках модели катион-анионных взаимодействий приводит к образованию металлокомплексов вида $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ с широким спектром координационных чисел по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Однако при достижении определенной концентрации катионов по отношению к аниону равновесие (1) может приводить к диссоциации по механизму {в}, указывая на зависимость стехиометрии реакции катион-анионного взаимодействия от удельного заряда и концентрации катионов, объясняя тем самым предположение о том, что процесс последующего электровосстановления анионов NbF_7^{2-} в расплавах солей можно

отнести к металлокомплексному катализу.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати квантово-хімічної оцінки альтернативних шляхів взаємодії аніона NbF_7^{2-} з катіонами Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . Показано, що катіон-аніонна взаємодія може приводити або до утворення металокомплексів виду $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$, або до дисоціації аніона під впливом катіонного поля. Визначено оптимальне координаційне число по катіону для досліджуваних металокомплексів. Встановлено, що можливість утворення металокомплексів зумовлена як наявністю катіонного оточення, так і виникаючими під дією катіонного складу розплаву додатковими електродонорними властивостями атома ніобію.

SUMMARY. The results of quantum-chemical evaluation of the alternative ways anion NbF_7^{2-} with the cations Li^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} interactions; shown that the cation-anion interactions can cause either formation of cationized complexes: $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$, or to dissociation of anion under influence of cationic field. The optimal coordination numbers of the cation for the study

complexes of the metals. The possibility of the formation complexes of the metal is due to the presence of the cationic environment, as well as emerging under the influence of the cationic composition of the melt properties elektrodonor additional atom of niobium it is established.

Полтавский национальный технический университет
им. Юрия Кондратюка

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев В.В., Черненко Л.А. // Укр. хим. журн. -2012. -№ 4. -С. 98—102.
2. [http:// www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html](http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html)
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // Comput. Chem. -1993. -№ 14. -Р. 1347.
4. <http://www.chemcraftprog.com/2011/> Zhurko.htm
5. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В. // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.

Поступила 25.11.2011

Н.П.Горбачук**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ RSi_{2-x} ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

На основании экспериментально определенных энтальпий дисилицидов лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, гольмия и эрбия проведен расчет энтальпий, энтропий плавления и температурных зависимостей теплоемкости в интервале $298.15—T_{пл}$ для дисилицидов церия, прометия, тербия, диспрозия, тулия, иттербия и лютеция.

ВВЕДЕНИЕ. Анализ современного состояния уровня использования соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с кремнием [1—4] показывает, что уникальное сочетание физических и физико-химических свойств силицидов создает надежную основу для их применения в химической и металлургической областях промышленности, в микроэлектронике, полупроводниковой и оптической технике. Обоснованный выбор составов сплавов требует знания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких температурных интервалах, характера их поведения в условиях эксплуатации, особенно при повышенных температурах. Такую информацию предоставляют диаграммы состояния и термодинамические характеристики соединений и сплавов.

В настоящей работе проведен расчет высокотемпературных теплоемкостей и энтальпий плавления для ряда дисилицидов редкоземельных металлов, неисследованных экспериментально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Характеристика соединений. Дисилициды РЗМ не являются фазами постоянного состава. Большинство из них имеют область гомогенности, составляющую не более 2 % [5]. Они имеют структурные типы $\alpha-ThSi_2$, $\alpha-GdSi_2$, AlB_2 и характеризуются наличием дефицита атомов кремния в кристаллической решетке и поэтому описываются формулой RSi_{2-x} . В этих структурах атомы РЗМ образуют координационные многогранники вокруг атомов неметалла в виде тригональных призм, заполняющих пространство без пропусков [6]. Причина дефектности кристаллических решеток в соединениях RSi_{2-x} объясняется несоответствием числа валентных элек-

тронов числу валентных связей типа Si–Si, что препятствует наиболее плотному заполнению пространства. На каждый атом неметалла с четырьмя валентными электронами приходится только три валентные связи типа Si–Si. Баланс достигается путем образования вакантных узлов в подрешетке, составленной из атомов кремния [7]. Смена структурного типа в изоформульных рядах соединений RSi_{2-x} объясняется влиянием размерного фактора [8]. Уменьшение атомных радиусов РЗМ с нормальной валентностью (+3) при возрастании порядкового номера металла приводит к увеличению отношения атомных радиусов r_{Si}/r_R и сокращению межатомных расстояний R–R и Si–Si в кристаллических решетках соединений изоформульного ряда $LaSi_{2-x}—LuSi_{2-x}$. Вынужденное растяжение (в начале ряда) и сжатие (в конце) валентных связей Si–Si по сравнению с длиной их в решетке кремния возможно только в определенных пределах, за которыми наступает смена структурного типа. В изоформульном ряду дисилицидов RSi_{2-x} при увеличении отношения r_{Si}/r_R происходит переход от структуры типа $\alpha-ThSi_2$ к структуре AlB_2 с перестройкой трехмерного каркаса из атомов Si в систему плоских графитоподобных сеток, что позволяет уменьшить жесткость подрешетки, образованной атомами кремния. Таким образом, структурные типы $\alpha-ThSi_2$, $\alpha-GdSi_2$ характерны для дисилицидов РЗМ цериевой и начала иттриевой подгрупп ($r_{Si}/r_R = 0.703—0.747$), а AlB_2 — для соединений иттриевой и конца цериевой подгрупп ($r_{Si}/r_R = 0.724—0.804$) [9]. Смена способа образования соединений RSi_{2-x} происходит при определенном соотношении термической стабильности компонентов t_R/t_{Si} (t , °C — температура плавления компонента) подобно

тому, как и смена структурного типа при определенном соотношении атомных радиусов компонентов. С увеличением отношения температур плавления t_R/t_{Si} температура плавления соединений состава RSi_{2-x} ($x \approx 0.2-0.33$) сначала возрастает, а затем падает, и при этом конгруэнтный тип плавления сменяется инконгруэнтным (в интервале значений $t_R/t_{Si} = 0.725-0.929$).

Методика измерений высокотемпературных термодинамических характеристик дисилицидов RSi_{2-x} . Энтальпии дисилицидов RSi_{2-x} некоторых РЗМ измерены нами впервые методом смешения от комнатных температур до температур плавления и жидкой фазы. Методики измерений и обработки результатов подробно описаны в оригинальных работах [10—15]. Аппроксимация экспериментальных точек по энтальпии в интервале температур $298.15 - T_{пл}$ проведена по уравнению Майера–Келли:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K}) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D, \quad (1)$$

а выше температур плавления — в соответствии с линейной зависимостью:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K}) = aT + b. \quad (2)$$

Коэффициенты уравнений (1), (2) определяли методом наименьших квадратов с наложением граничных условий (нулевого значения энтальпии соединения при 298.15 K и величины теплоемкости при той же температуре). Стандартные величины теплоемкости находили из низкотемпературных ее измерений. Дифференцированием уравнения (1) по температуре получали температурную зависимость теплоемкости соединения для температурного интервала $298.15 - T_{пл}$:

$$C_p(T) = 2AT + B - CT^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнений (1)–(3) приведены в табл. 1. Среднеквадратичные отклонения коэффициентов, рассчитанные по методу наименьших квадратов, составили %: 15(A), 2(B), 25(C), 25(D). Температуры плавления дисилицидов определяли как среднее двух температур, соответ-

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты температурных зависимостей энтальпий ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и теплоемкостей ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) силицидов РЗМ

Соединение	$A \cdot 10^3$	B	C	$-D$	a	$-b$	Литература
LaSi_2	6.900	69.05	397616	22534	140.07	41762	[10]
$\text{PrSi}_{1.8}$	8.784	67.19	12119	20853	139.24	41513	[11]
$\alpha\text{-NdSi}_{1.8}$	1.939	70.85	435444	2258			[12]
$\beta\text{-NdSi}_{1.8}$	4.600	80.39	900871	27398	145.95	43514	"
$\alpha\text{-SmSi}_2$	10.373	79.72	1309740	29084			[12]
$\beta\text{-SmSi}_2$	8.467	82.95	414251	26875	157.30	46899	"
$\alpha\text{-GdSi}_{1.88}$	6.409	66.29	331314	21444			[13]
$\beta\text{-GdSi}_{1.88}$	2.048	78.04	200769	24122	129.59	38637	"
$\alpha\text{-DySi}_2$	9.291	74.71	900119	26119			[14]
$\beta\text{-DySi}_2$	4.665	83.56	805432	28029	156.71	46724	"
$\alpha\text{-HoSi}_{1.67}$	2.279	78.80	1625600	29149			[14]
$\beta\text{-HoSi}_{1.67}$	3.929	78.52	578804	25701	136.54	40709	"
$\alpha\text{-ErSi}_{1.67}$	6.129	73.66	1481070	27473			[15]
$\beta\text{-ErSi}_{1.67}$	5.100	76.81	423027	24773	136.41	40671	"

ствующим последней экспериментальной точке для твердой и первой точке твердо-жидкой или жидкой фаз. В погрешность их определения включена и погрешность измерения температуры оптическим микропирометром (0.8 %). Величины энтальпий плавления дисилицидов находили как разность энтальпий, рассчитанных по уравнениям (1) и (2), в точке плавления (табл. 2). Следует отметить хорошее согласие температур плавления, определенных нами из калориметрических измерений [10, 15], с полученными по данным ДТА (погрешность около 1 %) при изучении фазовых равновесий в двойных системах РЗМ—Si [16—22].

Как видно из табл. 1, для большинства изученных нами дисилицидов РЗМ характерен полиморфизм. В $\text{PrSi}_{1.8}$ температура полиморфного перехода $\alpha\text{-GdSi}_2 \rightarrow \alpha\text{-ThSi}_2$ составляет $308 \pm 8 \text{ K}$ [23], а по данным [24] дисилицид лантана имеет широкую область гомогенности $\text{LaSi}_{2.0-1.65}$ с постепенной деформацией тетрагональной структуры типа $\alpha\text{-ThSi}_2$, характерной для стехиометрического состава $\text{LaSi}_{2.0}$, в ромбическую типа $\alpha\text{-GdSi}_2$. Как показали экспериментальные исследования, полиморфные переходы сопровождаются небольшими энергетическими эффектами.

Т а б л и ц а 2

Температуры (К), энтальпии (кДж·моль⁻¹) и энтропии (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавления дисилицидов РЗМ

Силициды	$T_{пл}$	$\Delta H_{пл}$	$\Delta S_{пл}$	Литература
LaSi ₂	1908 ± 34 2003	90.9 ± 3.7	47.68 ± 2.0	[10] [16]
PrSi _{1.8}	1971 ± 40 1985	87.3 ± 3.7	44.3 ± 1.9	[11] [17]
NdSi _{1.8}	2001 ± 35 2030	96.2 ± 5.8	48.1 ± 2.9	[12] [18]
SmSi ₂	1890 ± 30 1913	90.0 ± 6.8	47.6 ± 1.3	[12] [9]
GdSi _{1.88}	1885 ± 133 1863	73.8 ± 3.5	39.9 ± 1.9	[13] [19]
DySi ₂	1728 ± 40 1703	93.3 ± 5.4	54.0 ± 3.1	[14] [20]
HoSi _{1.67}	1875 ± 40 1893	79.7 ± 5.0	42.5 ± 2.7	[14] [21]
ErSi _{1.67}	1915 ± 40 1893	79.3 ± 4.7	41.4 ± 2.5	[15] [22]

ми (1—4 кДж·моль⁻¹) и незначительными скачками теплоемкости в точке перехода. Анализ температурного хода теплоемкости (3) дисилицидов (табл. 1) показывает монотонный рост ее вплоть до температур плавления. Поэтому изобарная теплоемкость их может быть представлена в виде суммы основных вкладов:

$$C_p(T) = C_{ph} + C_a + C_e + C_{f,m}, \quad (4)$$

где C_{ph} — фононная в гармоническом приближении; C_a — ангармоническая; C_e — электронная; $C_{f,m}$ — составляющая по Шоттки.

У дисилицидов лантана, гадолиния и лютеция последняя составляющая отсутствует и их теплоемкость может быть представлена тремя первыми вкладами. Таким образом, с учетом близости свойств и подобия изменения физико-химических характеристик [1,2,5–8], определяющих величины первых трех составляющих теплоемкости в уравнении (4), изобарная теплоемкость дисилицидов в области высоких температур может быть представлена в виде суммы некой регулярной части и соответствующего вклада по Шоттки ($C_{f,m}$), обусловленного мультиплетной структурой термов трехвалентных ионов РЗМ.

Расчет высокотемпературных термодинамических характеристик дисилицидов РЗМ. Согласно [9] и ряду оригинальных работ [16–22] для всех систем РЗМ–Si цериевой подгруппы характерно образование дефектного по кремнию дисилицида RSi_{1.8}, а для систем иттриевой подгруппы — RSi_{1.67}. Для расчета высокотемпературной теплоемкости экспериментально не исследованных дисилицидов нами предложено уравнение:

$$C_p(T) = C_p(I) \cdot (7 - n/7) + C_p(II) \cdot n/7 + C_{f,m}, \quad (5)$$

где $C_p(I)$, $C_p(II)$ — грамм-мольные теплоемкости LaSi₂ и GdSi_{1.88} или GdSi_{1.88} и LuSi_{1.67} соответственно для силицидов цериевой и иттриевой подгрупп; $n=0-7$ — порядковый номер РЗМ от La до Gd и от Gd до Lu; $C_{f,m}$ — мультиплетная компонента теплоемкости по Шоттки. Первые два члена уравнения (5) и представляют собой регулярную часть теплоемкости соединения. Значения теплоемкости дисилицидов лантана и гадолиния находили по уравнению (3), величины $C_{f,m}$ взяты из работы [25]. Теплоемкость LuSi_{1.67} не определена экспериментально. Ее оценка проведена нами путем линейной экстраполяции данных по теплоемкости изоструктурных данному соединению дисилицидов HoSi_{1.67} [14] и ErSi_{1.67} [15]. С целью проверки надежности предложенного уравнения (5) для оценки высокотемпературной теплоемкости дисилицидов РЗМ проведено сравнение рассчитанных по нему величин теплоемкости с экспериментально определенными для PrSi_{1.8} [11] и HoSi_{1.67} [14] (табл. 3). Из таблицы видно, что максимальное отклонение расчетных величин теплоемкости от экспериментальных не превышает 9 %. Наблюдаемая разница объясняется в первую очередь неучетом в расчетах по уравнению (5) компоненты составляющей теплоемкости по Шоттки, обусловленной эффектом Штарка. Оценка этой компоненты из данных по низкотемпературным теплоемкостям как разницы между изобарной теплоемкостью дисилицида и рассчитанной по уравнению (5) регулярной части C_p показывает, что она составляет около 4 % для PrSi_{1.8} и более 6 % для HoSi_{1.67} от их изобарных теплоемкостей при 298.15 К.

С учетом того, что погрешность определения теплоемкости из данных по энтальпии составляет около 5 %, предложенный способ ее

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные (по уравнениям (3) и (5)) значения теплоемкости ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) $\text{PrSi}_{1.8}$ и $\text{HoSi}_{1.67}$

T, К	$\text{PrSi}_{1.8}$			$\text{HoSi}_{1.67}$		
	(3)	(5)	– δ , %	(3)	(5)	– δ , %
300	—	—	—	62.10	59.71	3.8
400	74.14	67.56	8.8	70.46	64.97	7.8
500	75.92	70.19	7.5	74.57	68.53	8.1
600	77.69	72.68	6.4	77.02	71.54	7.1
700	79.46	75.11	5.5	78.67	74.25	5.6
800	81.22	77.46	4.6	79.90	76.79	3.9
900	82.98	79.72	3.9	80.89	78.60	2.8
1000	84.74	81.90	3.4	81.73	80.30	1.7
1100	86.50	84.00	2.9	82.47	81.92	0.7
1200	88.26	85.96	2.7	87.55	83.50	4.6
1300	90.02	87.85	2.4	88.39	85.03	3.8
1400	91.77	89.64	2.3	89.23	86.55	3.0
1500	93.53	91.33	2.3	90.05	88.04	2.2
1600	95.29	92.91	2.5	90.87	89.52	1.5
1700	97.05	94.43	2.7	91.68	90.98	0.7

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные коэффициенты температурных зависимостей (6) ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) дисилицидов РЗМ

Силицид	$A \cdot 10^3$	B	$-C$
$\text{CeSi}_{1.8}$	13.814	67.63	836383
$\text{PmSi}_{1.8}$	19.224	64.40	526586
$\text{TbSi}_{1.67}$	16.747	63.50	827835
$\text{DySi}_{1.67}$	17.615	62.68	770871
$\text{TmSi}_{1.67}$	17.287	69.76	1683276
$\text{YbSi}_{1.67}$	16.358	73.34	2121964
$\text{LuSi}_{1.67}$	17.100	75.33	2424617

расчета для экспериментальных неисследованных дисилицидов РЗМ можно считать вполне приемлемым. С использованием уравнения (5) рассчитаны теплоемкости для ряда экспериментально неизученных соединений. Расчетные данные в интервале температур $298.15\text{ К}—T_{\text{пл}}$ представлены уравнением:

$$C_p(T) = AT + B + CT^{-2}. \quad (6)$$

Т а б л и ц а 5

Температуры (К), рассчитанные энтальпии ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и энтропии ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) плавления дисилицидов РЗМ

Соединение	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$
$\text{CeSi}_{1.8}$	1999 [27]	86	43
$\text{PmSi}_{1.8}$	1973* [9]	90	46
$\text{TbSi}_{1.67}$	1911 [28]	81	42
$\text{DySi}_{1.67}$	1908 [20]	85	45
$\text{TmSi}_{1.67}$	1890**	79**	42
$\text{LuSi}_{1.67}$	1890**	78**	41

* Оценка; ** наша оценка.

Коэффициенты уравнения (6) рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 4. Среднее относительное отклонение величин теплоемкости, рассчитанных по уравнению (5), от аппроксимированных по (6) составило (%): 0.7 ($\text{CeSi}_{1.8}$), 0.2 ($\text{PmSi}_{1.8}$), 0.7 ($\text{TbSi}_{1.67}$), 0.5 ($\text{DySi}_{1.67}$), 1.1 ($\text{TmSi}_{1.67}$), 1.4 ($\text{YbSi}_{1.67}$), 1.6 ($\text{LuSi}_{1.67}$). В таблице не приведены коэффициенты зависимости (6) для дисилицида европия ввиду двухвалентного состояния атома металла в этом соединении [26] и существенного различия металлохимических свойств европия от других РЗМ [9].

Для оценки энтальпий плавления дисилицидов, температурные зависимости энтальпий твердой и жидкой фаз которых не определены, использованы значения энтальпий плавления исследованных соединений. Энтальпия плавления дисилицида рассчитана как сумма взятых в пропорциональном соотношении грам–мольных энтальпий плавления близлежащих соседей по ряду дисилицидов РЗМ (табл. 5). Энтропии плавления рассчитаны на основании полученных величин энтальпий плавления и приведенных в литературе температур плавления. Температуры плавления $\text{TmSi}_{1.67}$ и $\text{LuSi}_{1.67}$ оценены нами на основании закономерностей изменения температур невариантных равновесий для систем РЗМ—Si иттриевой подгруппы, рассмотренных в работе [9]. Энтальпии плавления $\text{TmSi}_{1.67}$ и $\text{LuSi}_{1.67}$ рассчитаны путем линейной экстраполяции величин энтальпий плавления $\text{HoSi}_{1.67}$ и $\text{ErSi}_{1.67}$. Ввиду подобия металлохимических свойств европия и иттербия с барием, а также способа

образования силицидов в этих системах оценка энтальпий плавления для дисилицидов европия и иттербия не проводилась.

РЕЗЮМЕ. На основі експериментально визначених ентальпій дисиліцидів лантану, празеодиму, неодиму, самарію, гадолінію, гольмію та ербію проведено розрахунок ентальпій і ентропій плавлення та температурних залежностей теплоємності в інтервалі 298.15— $T_{пл}$ для дисиліцидів церію, прометею, тербію, диспрозію, тулію, ітербію та лютецію.

SUMMARY. On a basis experimentally obtained enthalpies of lanthanum, praseodymium, neodymium, samarium, gadolinium, holmium and erbium disilicides was calculated melting enthalpy and entropy and temperature dependences of heat capacity in temperature range 298.15— T_{melt} for cerium, promethium, terbium, dysprosium, thulium, ytterbium and lutetium disilicides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. -М.: Металлургия, 1979.
2. Дворина Л.А. // Силициды: получение, свойства, применение. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1986. -С. 4—28.
3. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. -М.: Мир, 1986.
4. Thomas O., Houssay E., Rouault A. et al. // Appl. Surface Sci. -1989. -**38**, № 1-4. -Р. 156—161.
5. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. // Порошк. металлургия. -1996. -№ 7/8. -С. 99—113.
6. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
7. Буянов Ю.И. // Силициды и их применение в технике. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1990. -С. 12—17.
8. Буянов Ю.И. // Фазовые равновесия, стабильность фаз и метастабильные состояния в металлических системах. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1993. -С. 133—143.
9. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1997.
10. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Порошк. металлургия. -1994. -№ 3/4. -С. 48—53.
11. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. // Там же. -1997. -№ 9/10. -С. 51—56.
12. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2000. -№ 11/12. -С. 55—61.
13. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -**34**, № 4. -С. 541—545.
14. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2002. -№ 3/4. -С. 70—76.
15. Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обухенко И.М. // Теплофизика высоких температур. -2007. -**45**, № 2. -С. 203—207.
16. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Compds. -2001. -**329**, № 1-2. -Р. 214—223.
17. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1986. -№ 3. -С. 82—87.
18. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Обухенко И.М. // Докл. АН УССР. Сер. А. -1984. -№ 11. -С. 80—85.
19. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 10. -С. 1047—1053.
20. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Там же. -1994. -**60**, № 8. -С. 544—551.
21. Eremenko V.N., Listovnichii V.E., Lusan S.P. et. al. // Ibid. -1995. -**219**, № 2. -Р. 181—184.
22. Lusan S.P., Buyanov Yu.I., Martsenyuk P.S. // J. Alloys Comp. -1996. -**239**, № 1. -С. 77—82.
23. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. Термодинамические свойства силицидов. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1995.
24. Гладышевский Е.И., Кулікова А.А. // Доп. АН УРСР. -1965. -№ 11. -С. 1472—1474.
25. Крикля А.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УРСР, 1986.
26. Gschneider K.A. // J. Less-Common. Met. -1969. -**17**, № 1. -Р. 13—24.
27. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**345**, № 1-2. -Р. 110—115.
28. Bulanova M.V., Mikolenko A.N., Meleshevich K.A. et al. // Z. Metallkd. -1999. -**90**, № 3. -Р. 216—222.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 05.12.2011

УДК 541.122:536.7

М.А.Шевченко, В.Г.Кудин, Н.Г.Кобылинская, В.С.Судацова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Ce—Si

Из критически проанализированных данных выведены энтальпии смешения жидких сплавов системы Ce—Si, которые также определены методом изопериболической калориметрии в узком концентрационном интервале ($0 < x_{Si} < 0.3$). Эти данные согласуются с литературными. Термодинамические свойства жидких сплавов рассчитаны в полном концентрационном интервале с использованием модели идеального ассоциированного раствора. Установлено, что активности компонентов расплавов системы Ce—Si проявляют значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, а энтальпии смешения указывают на большие экзотермические эффекты. Минимум энтальпии смешения составляет -74.0 ± 2.2 кДж/моль при $x_{Si}=0.53$. Оптимизирована диаграмма состояния системы Ce—Si с учетом современных литературных экспериментальных данных. В отличие от других оценочных диаграмм состояния она хорошо согласуется с этими данными в полном концентрационном интервале. Только для области плавления соединения $CeSi_2$ наблюдается некоторое несогласование, что, вероятно, может свидетельствовать о фазовых переходах этого соединения.

ВВЕДЕНИЕ. Для системы Ce—Si известны приблизительная диаграмма состояния [1], энтальпии образования интерметаллидов Ce_5Si_3 , $CeSi$, $CeSi_2$ [2, 3] и термохимические свойства расплавов при 1923 [4] и 1890 К [5]. В работе [6] с целью построения диаграммы состояния тройной системы Al—Ce—Si проведено обобщение известных термодинамических свойств двойной подсистемы Ce—Si методом CALPHAD. Однако следует заметить, что результаты, полученные авторами этой работы, не согласуются с данными [4, 5], а рассчитанная ими диаграмма состояния довольно сильно отличается от приведенной в [1].

Цель настоящей работы — определение термохимических свойств расплавов Ce с Si, критический анализ термодинамических свойств жидких и твердых сплавов системы Ce—Si с попыткой получить такую термодинамическую модель, которая бы удовлетворительно согласовалась со всеми данными [1—5], а также выявляла бы положительные и отрицательные стороны работы [6]. При этом мы использовали модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), а также провели сравнение с подобными системами Si—Y(Pr, Nd, Gd), Ce—Ge для оценки тех термодинамических параметров, которые для системы Ce—Si нельзя считать достоверно установленными.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Выбранная нами термодинамическая модель расплавов системы Ce—Si предполагает образование 6 ассоциатов: Ce_3Si , Ce_2Si , $CeSi$, $CeSi_2$, $CeSi_3$, $CeSi_4$. Столь большое число ассоциатов является необходимым для достижения количественного согласия с термохимическими данными [4, 5]. Кроме того, диаграмма состояния этой системы содержит также значительное количество устойчивых тугоплавких соединений, что уже само по себе свидетельствует о возможности сильного взаимодействия между компонентами, которое будет нами подтверждено ниже. Модель ИАР базируется на выражении отрицательных отклонений термодинамических свойств расплавов от идеальных через образование некоторого числа ассоциатов $A_i B_j$ с параметрами ΔS_n и ΔH_n . При этом выполняются соотношения:

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) \cdot a_A^{j_n} a_B^{i_n},$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1,$$

$$\Delta H = \left(\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n\right) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n\right),$$

$$\Delta G = RT \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \right) \right)$$

$$+ \ln x_n) / \left(1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) x_n\right).$$

Методами численного поиска минимума энергии Гиббса можно получить значения a_A , a_B , x_n при данном наборе значений параметров ΔS_n и ΔH_n . Наконец, изменяя эти параметры, а также состав и количество выбираемых ассоциатов, в большинстве случаев удается достичь хорошего согласия со всеми экспериментальными данными (калориметрическими, диаграммой состояния и др.) одновременно. Параметры ΔS_n и ΔH_n не являются полностью свободными: например, в используемой нами модели для трех ассоциатов с последовательно увеличивающейся мольной долей компонента B должны выполняться такие соотношения:

$$\Delta H_n < \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}};$$

$$\Delta S_n < \frac{\Delta S_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta S_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}},$$

где $c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}$, $c_{n-1} < c_n < c_{n+1}$.

Термодинамические параметры этих ассоциатов, гипотетически присутствующих в расплавах, а также интерметаллидов, образующихся в твердых сплавах Ce—Si, соответствующие оптимизированной модели, приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование термохимических свойств жидких сплавов системы Ce—Si выполняли методом калориметрии по методике, описанной нами ранее [7]. Сплавы с преобладанием Ce изучали в молибденовых тиглях при 1870 К в интервале концентраций $0 < x_{Si} < 0.3$. Калориметр калибровали в начале опыта тем же металлом, который находился в тигле (Ce). Для обработки результатов использовали энтальпии нагревания и плавления Si и Ce от 298 К до температуры опыта из работы [8]. Металл в тигле (Ce) имел массу 1—2 г, а массы образцов, вводимых в тигель, варьировали в пределах 0.07—0.12 г. Начальная температура образцов была равна 298 К.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов Ce—Si, отвечающие модели ИАР и полученные экспериментально, представлены на рис. 1 в сравнении с

Т а б л и ц а 1

Энтальпии ($\Delta_f H$, кДж/моль) и энтропии ($\Delta_f S$, Дж/моль/К) образования ассоциатов и интерметаллидов в системе Ce—Si согласно оптимизированной модели ИАР

Состав	Ассоциат		Интерметаллид			
	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$	$-\Delta_f H$ [2–3]*	$-\Delta_f H$ [6]
Ce ₃ Si	57.2	20.9				
Ce ₂ Si	69.5	28.0				
Ce ₅ Si ₃			68.3	16.8	52.8	61
Ce ₃ Si ₂			67.5	15.0		65
Ce ₅ Si ₄			66.1	12.3		69
CeSi	95.1	32.0	67.6	11.8	71.1	71.1
Ce ₃ Si ₅			46.3	0.1		65
CeSi ₂	69.0	18.7	57.3	7.0	60.5	60.5
CeSi ₃	54.0	14.7				
CeSi ₄	51.5	15.8				

* Экспериментальные данные.

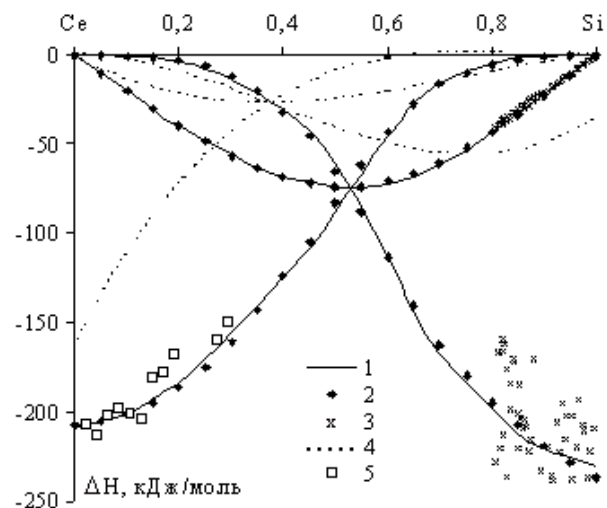


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов Ce—Si: 1 — модель ИАР; 2 — [4], 1923 К; 3 — [5], 1890 К; 4 — модель [6]; 5 — наш эксперимент.

литературными данными.

Видно, что ИАР обеспечивает хорошее согласие с работой [4] во всем концентрационном интервале. Наши экспериментальные данные в интервале $0 < x_{Si} < 0.3$ также хорошо согласуются с расчетом и с экспериментальными лите-

ратурными данными [4]. Данные, опубликованные в работе [5] для округленных концентраций, на рис. 1 приведены в исходном виде, полученном в эксперименте методом изопериметрической калориметрии. Различием температур проведения экспериментов в работах [4] и [5] вполне можно пренебречь, а термодинамические свойства, согласно модели [6], не зависят от температуры. Таким образом, результаты работ [4, 5] согласуются с учетом экспериментальной погрешности, тогда как модель [6] с ними совершенно несопоставима. Анализ имеющихся данных показал, что это обусловлено применением в работе [6] слишком упрощенной модели расплавов, причем в ходе оптимизации по методу CALPHAD

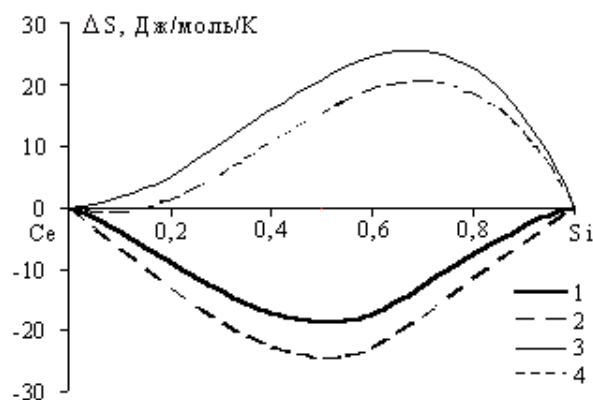


Рис. 2. Интегральные энтропии ΔS и избыточные энтропии ΔS_{ex} смешения компонентов расплавов Ce—Si: 1, 2 — ΔS , ΔS_{ex} ТИАР; 3, 4 — ΔS , ΔS_{ex} [6].

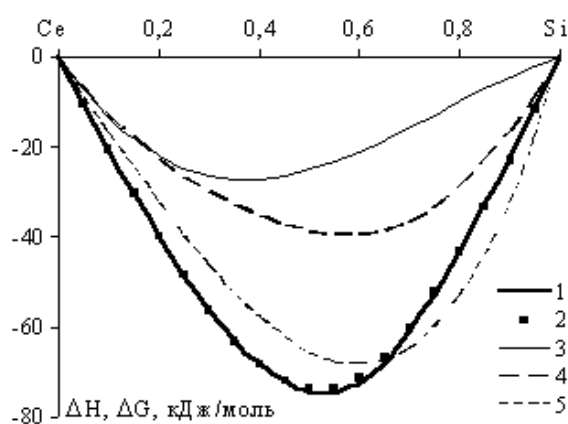


Рис. 3. Интегральные энтальпии ΔH и энергии Гиббса ΔG смешения компонентов расплавов Ce—Si: 1 — ΔH , ТИАР; 2 — ΔH [4]; 3 — ΔH [6]; 4 — ΔG , ТИАР; 5 — ΔG [6].

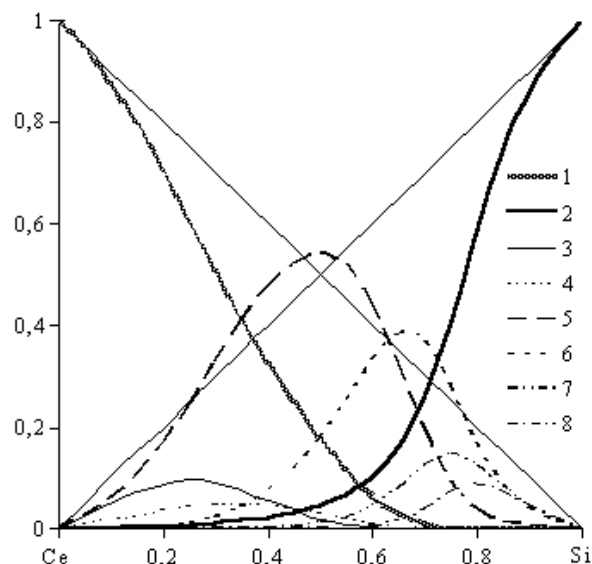


Рис. 4. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах системы Ce—Si при 1923 К: 1 — Ce; 2 — Si; 3 — Ce_3Si ; 4 — Ce_2Si ; 5 — CeSi ; 6 — CeSi_2 ; 7 — CeSi_3 ; 8 — GeSi_4 .

энтропии смешения (рис. 2) оказались значительными положительными величинами, что маловероятно для подобных расплавов. Соответственно, при гораздо менее экзотермичных энтальпиях смешения, по сравнению с полученными экспериментально в работах [4, 5], энергии Гиббса смешения являются более отрицательными, чем рассчитанные нами (рис. 3).

Рассчитанные нами активности чистых компонентов (или, исходя из ИАР, молярные доли соответствующих мономеров) и ассоциатов в расплавах системы Ce—Si при 1923 К приведены на рис. 4.

Видно, что активности Ce и Si проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а среди ассоциатов в расплаве наиболее вероятно образование CeSi и CeSi_2 , что также коррелирует с устойчивостью соответствующих интерметаллидов. Возможность образования других ассоциатов, например Ce_3Si_2 , нами не рассматривалась, так как при вероятном небольшом улучшении описания термодинамических свойств расплавов Ce—Si это сильно замедлило бы расчет.

Для использования полученных нами результатов другими авторами при моделировании термодинамических свойств многокомпонент-

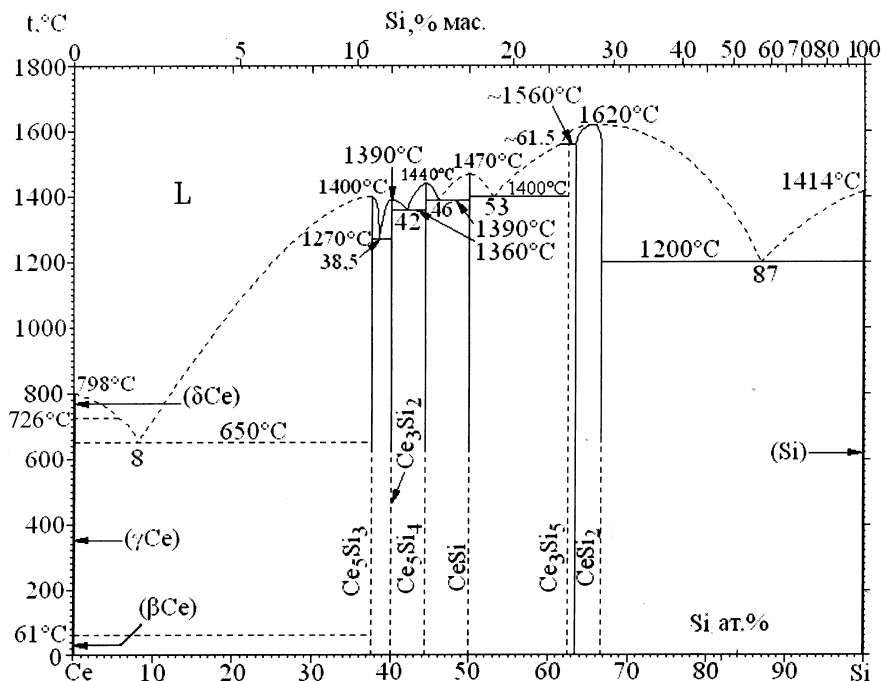


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ce—Si [1].

ных расплавов на основе Ce—Si приводим также набор параметров, которыми можно аппроксимировать концентрационные зависимости термодинамических свойств:

$$L_{\text{Ce, Si}}^{0, \text{liq}} = -291944 + 71.823 \cdot T;$$

$$L_{\text{Ce, Si}}^{1, \text{liq}} = 15715 + 4.024 \cdot T;$$

$$L_{\text{Ce, Si}}^{2, \text{liq}} = 78278 - 29.825 \cdot T,$$

где $G^{\text{liq}} = x_{\text{Ce}} G_{\text{Ce}}^{0, \text{liq}} + x_{\text{Si}} G_{\text{Si}}^{0, \text{liq}} +$
 $+ RT(x_{\text{Ce}} \ln x_{\text{Ce}} + x_{\text{Si}} \ln x_{\text{Si}}) +$
 $+ x_{\text{Ce}} x_{\text{Si}} (L_{\text{Ce, Si}}^{0, \text{liq}} + L_{\text{Ce, Si}}^{1, \text{liq}} (x_{\text{Ce}} - x_{\text{Si}}) +$
 $+ L_{\text{Ce, Si}}^{2, \text{liq}} (x_{\text{Ce}} - x_{\text{Si}})^2).$

Такая упрощенная по сравнению с ИАР модель не учитывает температурных зависимостей ΔH и ΔS_{ex} смешения расплавов. Поэтому она хорошо согласуется с ИАР только при температурах, которые не сильно отличаются от 1923 К. Видно также, что параметр

$L_{\text{Ce, Si}}^{2, \text{liq}}$, не учтенный в работе [6], в нашей модели имеет достаточно большой вклад. Возможно, если бы авторы [6] его учли при моделировании, то это позволило бы им добиться лучшего согласия с данными работ [4, 5].

Диаграмма состояния системы Ce—Si также важна для получения корректной информации о термодинамических свойствах как твердых, так и жидких сплавов. Однако следует заметить, что экспериментальных исследований в этой области проведено недостаточно, а имеющиеся данные требуют тщательного анализа. На рис. 5 приведена диаграмма состояния из работы [1], построенная на основе данных [9], а на рис. 6 — рассчитанная в [6] с приведением экспериментальных точек.

Видно, что некоторые детали приведенных на рис. 5, 6 диаграмм состояния системы Ce—

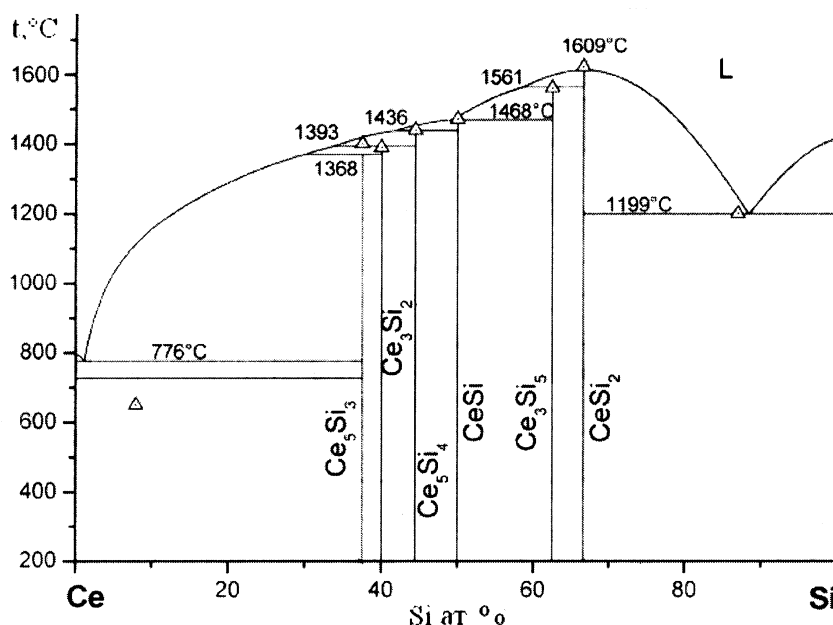


Рис. 6. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ce—Si [6] (Δ — экспериментальные данные [9]).

Si существенно отличаются. Во-первых, если в работе [1] предполагается конгруэнтное плавление всех интерметаллидов, кроме Ce_3Si_5 , то, согласно [6], конгруэнтно плавится только CeSi_2 . Во-вторых, эвтектику при 8 % Si и 650 °C авторы [6] посчитали, по-видимому, недостоверной, не приводя однако никаких аргументов в свою пользу. В работе [6] также упоминается о том, что сплавы, исследовавшиеся в [9], были загрязнены продуктами окисления. Исходя из этого, авторы [6] при моделировании считают достоверными экспериментально определенные температуры плавления соединений и, по-видимому, эвтектику при 87 % Si, тогда как концентрации компонентов они считают неточными и берут в качестве свободных переменных. С нашей точки зрения, следует подтвердить невозможность глубоких эвтектик в концентрационном интервале $0.3 < x_{\text{Si}} < 0.7$, отмеченную в работе [6]. Но, кроме того, сравнение диаграмм состояния систем Si—Ce (Sc, Y, Pr, Nd, Gd) показывает также неточность в определении температуры и/или состава эвтектики, ближайшей к Si (табл. 2).

Свойства разбавленных растворов переходных металлов III группы и лантаноидов в кремнии вполне можно считать подобными, а различия между ними, скорее всего, зависят в основном от размерного фактора в системах Si—Me или, по крайней мере, коррелируют с ним. В частности, для Sc рассматриваемая эвтектика лежит дальше от Si и имеет более низкую температуру, чем для остальных систем. Соответственно, и размерный фактор в системе Si—Sc является отличным от этой величины в других системах. Однако величина $(T_{\text{пл}}^{\text{Si}} - T^{\text{eut}}) / x_{\text{Me}}^{\text{eut}}$, характеризующая “крутизну” ликвидуса между чистым Si и эвтектикой, для двойных систем Si—Sc (Y, Pr, Nd) является довольно близкой и практически не зависит от размерного фактора. Для системы Si—Gd эта величина является большей, однако диаграмма состояния в этой области изучена слабо. Наконец, для интересующей нас системы Ce—Si объяснить несоответствие значения $(T_{\text{пл}}^{\text{Si}} - T^{\text{eut}}) / x_{\text{Me}}^{\text{eut}}$ другим подобным системам можно в первую очередь некорректным значением $x_{\text{Ce}}^{\text{eut}} = 0.13$, которое, с нашей точки зрения, должно быть исправлено на большее (около 0.17). Температура рассматриваемой эвтектики

Т а б л и ц а 2

Параметры ближайшей по составу к Si эвтектики на диаграммах состояния двойных систем Si—CeE(Sc, Y, Pr, Nd, Gd) [1]

Me	$x_{\text{Me}}^{\text{eut}}$	T^{eut} , К	$\Delta r / \Sigma r^*$	$(T_{\text{пл}}^{\text{Si}} - T^{\text{eut}}) / x_{\text{Me}}^{\text{eut}}$
Sc	0.23	1428	0.101	1126
Y	0.18	1503	0.149	1022
Pr	0.17	1485	0.152	1188
Nd	0.17	1470	0.152	1276
Gd	0.15	1473	0.144	1427
Ce	0.13	1473	0.155	1646

* Размерный фактор.

лучше коррелирует с диаграммами состояния аналогичных систем, хотя на ее значение в работе [9] также могло повлиять загрязнение продуктами окисления.

Отличие наиболее современной диаграммы состояния, полученной в работе [10], от приведенных выше состоит в том, что обнаружено конгруэнтное плавление соединения CeSi_{2-a1} , содержащего около 62.5 % ат. Si и идентифицированного ранее как Ce_3Si_5 . При проведении оптимизации мы, учтя замечания авторов [6], считали температуры плавления соединений и эвтектик определенными достаточно точно, а концентрации этих невариантных превращений брали в качестве переменных. Линия ликвидуса, соответствующая полученной нами термодинамической модели сплавов системы Ce—Si, нанесенная на диаграмму состояния согласно [10], приведена на рис. 7 (жирная); остальные линии не приводятся во избежание загромождения рисунка.

Видно, что, полученная нами диаграмма состояния согласуется с [10], а также с большинством невариантных точек согласно [9] с поправкой на несоответствие некоторых концентраций. Только сильная крутизна ликвидуса в области плавления соединения CeSi_{2-a1} не описывается нашей моделью, поскольку требует менее экзотермичной, по сравнению с соседними соединениями, энтальпии его образования (табл. 1, Ce_3Si_5). Таким образом, данный концентрационный интервал необходимо дополнительно исследовать, поскольку высокотемпературная мо-

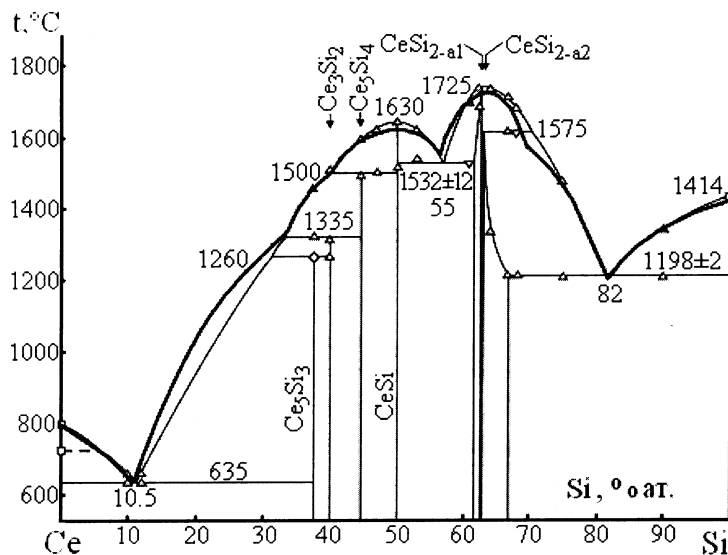


Рис. 7. Рассчитанная нами линия ликвидуса диаграммы состояния системы Ce—Si (жирная) в сравнении с данными [10].

дификация соединения CeSi_{2-a1} должна распаться или претерпевать фазовый переход в рамках полученной термодинамической модели.

Наконец, последними еще не обсуждавшимися экспериментальными данными являются энтальпии образования интерметаллидов. Из табл. 1 видно, что для CeSi и CeSi_2 эти величины как в нашей модели, так и в модели [6] совпадают с данными [2]. Энтальпия образования интерметаллида Ce_5Si_3 , определенная в работе [3], не может быть приведена в соответствие с нашей моделью. Однако не достигнуто согласия с ней и в модели [6]. С нашей точки зрения, возможно два варианта решения этого противоречия. Согласно первому, диаграмма состояния может либо содержать какие-нибудь неучтенные соединения в области $0.1 < x_{\text{Si}} < 0.375$, либо температуры плавления эвтектического сплава при $x_{\text{Si}} \approx 0.1$ и/или соединения Ce_5Si_3 определены в [9] неточно. Но более вероятен второй вариант, согласно которому именно теплота образования Ce_5Si_3 в [3] является заниженной. Это подтверждается также значениями $\Delta_f H$ приведенных ниже интерметаллидов $\text{Me}_5\text{Si}(\text{Ge})_3$, которые можно ожидать близкими по свойствам к Ce_5Si_3 :

Интерметаллид	Y_5Si_3	La_5Ge_3	Ce_5Ge_3	Pr_5Ge_3
$-\Delta_f H$, кДж/моль	71.7	68	73.4	70.4

Таким образом, полученное нами при оп-

тимизации значение $\Delta_f H(\text{Ce}_5\text{Si}_3) = -68.3$ кДж/моль может оказаться достаточно достоверным.

РЕЗЮМЕ. З критично проаналізованих даних виведено ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce—Si, які також визначено методом ізопериметричної калориметрії в інтервалі $0 < x_{\text{Si}} < 0.3$ при 1870 К. Ці дані узгоджуються з літературними. Термодинамічні властивості рідких сплавів розраховані в повному концентраційному інтервалі з використанням моделі ідеального асоційованого розчину. Установлено, що активності компонентів розплавів системи Ce—Si виявляють значні від'ємні відхилення від ідеальних розчинів і вказують на великі екзотермічні ефекти. Мінімум ентальпії змішування складає -74.0 ± 2.2 кДж/моль при $x_{\text{Si}} = 0.53$. Оптимізована діаграма стану системи Ce—Si із використанням сучасних літературних даних. На відміну від інших оціночних діаграм стану вона добре узгоджується з цими даними в повному концентраційному інтервалі. Лише для області плавлення сполуки CeSi_2 спостерігається певне неузгодження, що, імовірно, може вказувати на фазові переходи цієї сполуки.

SUMMARY. Enthalpies of mixing of liquid alloys of the Ce—Si system were derived from critically analysed data. Also they are determined by the calorimetry method at 1870 K over the range $0 < x_{\text{Si}} < 0.3$, and our results confirm the data in literature. Thermodynamic properties of liquid alloys were calculated over the whole concentration range using the model of ideal associated solution. It was found that the activities of components of the Ce—Si melts have significant negative deviations from ideal behaviour; and the enthalpies of mixing show large exothermic effects. Minimum value of mixing enthalpy is -74.0 ± 2.2 kJ/mole at $x_{\text{Si}} = 0.53$. The phase diagram of the Ce—Si system was optimized with the use of the most up-to-date experimental data. Unlike the other assessed phase diagrams of this system found in literature, it agrees with these data in the whole concentration range. Only within the CeSi_2 compound melting region, there are some disagreements, which may probably indicate on some phase transitions of this compound.

ЛИТЕРАТУРА

1. Massalski B. Binary Alloy Phase Diagrams. -American Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1986. -Vol. 1, 2.
2. Colinet C. // J. Alloys Comp. -1995. -225. -P. 409—422.
3. Meschel S.V., Kleppa O.J. // Ibid. -1996. -243. -P. 186—193.

4. Рысс Г.И., Есин Ю.О., Строганов А.И., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. -1977. -**51**, № 1. -С. 232—234.
5. Судацова В.С., Горобец Ю.Г., Баталин Г.И. // Расплавы. -1988. -**2**, № 6. -С. 79—81.
6. Grobner J., Mirkovic D., Schmid-Fetzer R. // Metallurgical and materials transactions A, Nov. -2004. -**35A**. -Р. 3349—3362.
7. Березуцкий В.В., Иванов М.И. // Порошк. металлургия. -2009. -№ 7/8. -С. 111—119.
8. Dinsdale A.T. // Calphad. -1991. -**15**(4). -Р. 319—427.
9. Benesovsky F., Nowotny H., Pifger W., Rassaerts H. // Monatsh. Chem. -1966. -**97**. -Р. 221—229.
10. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -**345**. -Р. 110—115.

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 21.07.2011

УДК 544.01:544.03

К.А.Каздобин, Е.Д.Першина**РОЛЬ ПРОЦЕССОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ЭКОЛОГИИ ВОДОЕМА**

Экспериментально показано существование в воде супрамолекулярного комплекса с растворенным кислородом, который является источником генерации пероксида водорода. Образование парамагнитного комплекса сопровождается ростом проводимости воды на 4 порядка и фиксируется на спектрах электрохимического импеданса в виде индуктивного сопротивления. Комплекс накапливает энергию, которая в дальнейшем расходуется на редокс-реакции окисления в природной воде. Доказано наличие парамагнитных частиц в структуре многокомпонентного двойного электрического слоя в суспензиях слоистых неорганических материалов — алюмосиликатов в результате поглощения кислорода из воды. Благодаря этому природная вода приобретает способность к очистке под действием механохимических воздействий.

ВВЕДЕНИЕ. Деградация водоемов относится к наиболее ощутимым факторам нарушения экологического равновесия. С каждым годом расходуется все больше средств на очищение природной среды от загрязнений, вносимых деятельностью человека. Разрабатываются интенсивные технологии локального и общего очищения выбросов и стоков, которые нуждаются во все больших капитальных и эксплуатационных затратах. При этом в природе имеются отработанные тысячелетиями собственные механизмы самоочищения, обусловленные действием энергии солнца и ветра, то есть фото- и механохимическими факторами [1, 2]. Более того, древние системы водоочистки базируются именно на этих принципах.

Природная вода — это сложная гетерогенная система, в которой перенос компонентов в реакционное пространство осуществляется в условиях низкой энтропии. При воздействии внешних факторов происходит существенное изменение не только термодинамических и кинетических параметров воды и растворов на ее основе, но и доминирующих каналов превращения самой воды.

Многими современными методами установлено гетерогенное состояние воды, в котором сохраняются элементы дальнего порядка в структуре выше точки плавления [3—11]. Гетерогенные структуры фиксируются в области тем-

пературного интервала существования живой природы (0—35 °С) и способны приводить к "мягким" локальным изменениям свойств воды, ускоряя или тормозя природные процессы. Поскольку механизмы формирования супрамолекулярных кластеров не ясны, предпринят ряд попыток их квантово-химического моделирования [12—14]. Показаны возможности энергетического выигрыша при образовании в воде супрамолекулярных структур. Особый интерес представляют расчеты [14], указывающие на немонотонное возрастание общего дипольного момента кислородсодержащих кластеров с увеличением их размера в интервале $10 > n > 50$ формульных единиц.

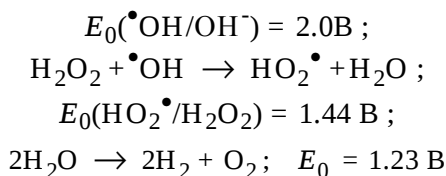
С другой стороны, большинство умозрительно построенных моделей супрамолекулярного строения воды [15] никак не противоречат общеизвестным положениям молекулярной физики о сохранении в материалах остатков дальнего порядка кристаллической структуры до температур на 50° выше точки плавления [16].

Гетерогенные образования существенным образом влияют на механизм проводимости воды благодаря возможности демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе либо в иной супрамолекулярной структуре [8, 12]. Этим чистая вода существенно отличается от растворов электролитов, в которых существуют в основном структуры ближнего порядка,

возникающие при сольватации ионов [17].

Именно возможностью демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе либо в иной супрамолекулярной структуре можно объяснить временные изменения рН-статуса чистой воды, например, при пропускании через фильтры различной структуры пористости [18]. Они вызваны безреагентным сдвигом ионогенных групп структур дальнего порядка (H^+ или OH^-), вызванных их деформацией. В зависимости от химии поверхности фильтра такие изменения достигают 2 ед. рН. Подобные явления наблюдаются при обработке воды неоднородным магнитным полем, которое в первую очередь должно воздействовать на растворенный кислород, являющийся парамагнетиком, что тоже деформирует элементы структур дальнего порядка с образованием новых *p*-дефектов [19]. В этом случае изменения достигают 4 ед. рН! Названные эффекты следует принимать во внимание при рассмотрении поведения воды в природных явлениях. Учет разности значений рН в объеме и в поверхностном слое воды [20, 21] позволяет пересмотреть процессы эрозии минералов.

Роль пероксида водорода, H_2O_2 , в процессах самоочищения природных вод общеизвестна [1, 2]. Большинство исследователей считают источником ее возникновения гомогенные фотохимические процессы, основанные на механизмах Фентона (катионы) и Семенова (анионы). Однако максимум интенсивности образования H_2O_2 приходится на область дальней ультрафиолетовой части спектра [22]. Более того, термодинамический анализ радикальных равновесий



показывает [23], что такие реакции могут протекать лишь с исчезающе малой скоростью. В противном случае наступило бы разложение воды. В природной воде окислительная обстановка редко превышает $E_h \approx 0.6\text{В}$. Поэтому мы считаем, что фотохимический процесс образования H_2O_2 не является единственным.

Основная доля процессов самоочищения водоема протекает на границе раздела вода—ми-

нералы, где происходит диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием перекисных соединений, способных в дальнейшем окислять органические загрязнения. Роль минералов сводится к оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций. В подавляющем большинстве редокс-процессы протекают при участии природных алюмосиликатов [24]. Эти минералы обладают двумя уникальными особенностями: бислойной кристаллической структурой, способной к набуханию, и включениями слабосвязанных ионов металлов переменной валентности, способных к обмену электрона в воде. С учетом сложного гетерогенного строения природной воды подобные реакции будут протекать без броуновского движения, то есть в условиях низкой энтропии. При этом возникает вопрос об энергетической "дотации" подобных систем, необходимой для самопроизвольного протекания редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Нахождение источников энергии, позволяющих осуществлять такие реакции, даст возможность контролировать и усилить природные механизмы самоочищения без существенных материальных затрат.

Необходимая информация может быть получена при исследовании поведения воды, электролитов и границ раздела вода—минерал—кислород в электромагнитном поле, моделирующем поле Земли, с использованием метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [17]. Современная методология СЭИ или RCL-метрии позволяет выделить в спектре импеданса не только сопротивление, емкость и массоперенос, но и проявления индуктивного сопротивления, а также признаки редокс-реакций.

Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Однако в большинстве теоретических и экспериментальных исследований вода рассматривалась как инертная среда, не участвующая в электродных процессах. Ранее [15] нами выдвинута гипотеза о комплексном протонно-электронном механизме проводимости воды, содержащей кислород. Поэтому изучение накопления и трансформации энергии при протекании окислительно-восстановительных реакций на границе раздела электрод—вода в чистой воде, в разбавленном электролите, в воде, содержащей кислород, и на границе раздела вода—минерал—кис-

лород является предметом настоящей работы.

Вода и минерал являются изоляторами или слабыми электролитами. Для оптимизации протонно-электронных переходов в сумме редокс-реакций необходимо обеспечить подвод энергии к реакционному центру. С целью определения механизмов проводимости границ раздела фаз проведен цикл исследований методом СЭИ [25—27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Механизмы электропроводности растворов, минералов и суспензий вода—минерал—кислород определяли на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV, the Netherlands, оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Измерения проводили по стандартной процедуре в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1.0 МГц с амплитудой одиночного импульса ± 5 мВ. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.9 с последующей обработкой методом комплексных амплитуд. Графические данные приведены без пересчета на удельные величины в связи с условиями работы прикладного пакета ZView 2.0.

На первом этапе рассмотрены разбавленные сильные электролиты и чистая вода [27]. Поводом к этому послужили значительные различия в электропроводности в обескислороженных и кислородсодержащих растворах (табл. 1). Из данных, приведенных в таблице, следует, что содержание кислорода в разбавленных электролитах отличается незначительно. Следовательно, проводимость систем определяется их структурными особенностями.

Спектры импеданса и параметры эквивалентных схем растворов сильных электролитов 0.1 М KCl и 0.01 М Na₂SO₄ представлены на рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Значения удельной электропроводности χ исследованных растворов, измеренные при 3 кГц

Компонента	χ , См/см, данные		[O ₂], мл/л
	наши	литературные	
Вода дистиллированная + O ₂	$1.64 \cdot 10^{-4}$		9.0
Вода дистиллированная дегазированная	$7.33 \cdot 10^{-8}$	$5.56 \cdot 10^{-8}$ [3]	—
0.01 М водный раствор Na ₂ SO ₄ , pH 6.5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ [18]	9.0
0.1 М водный раствор KCl, pH 6.8	$9.98 \cdot 10^{-3}$	$12.88 \cdot 10^{-3}$ [18]	8.6

Из них следует, что в 0.1 М растворе KCl наблюдается фарадеевский перенос зарядов, описываемый классической теорией электропроводности [23]. Спектр представлен прямой линией с отрицательным значением комплексного сопротивления. Отрицательное значение мнимого числа находится в соответствии с уравнением:

$$\underline{Z} = -j/\omega C = -jX_C, \quad (1)$$

а эквивалентная цепь является цепью емкостного типа (рис. 1, а).

Значительно сложнее эквивалентная схема для кислородсодержащего раствора Na₂SO₄, что связано с особенностями электродных реакций кислородсодержащих анионов. В этом случае положительное значение описывается уравнением:

$$\underline{Z} = j\omega L = jX_L. \quad (2)$$

Следовательно, эквивалентная схема соответствует цепи индуктивного типа. Наличие и положительного, и отрицательного значения мнимой части сопротивления указывает на возможность реализации цепи как емкостного, так и индуктивного типа. Тогда при нулевых значениях мнимых сопротивлений происходит реализация равновероятных возможностей (рис. 1, б):

$$-jX_C = jX_L. \quad (3)$$

Эквивалентная схема раствора Na₂SO₄, содержащая одновременно емкостное и индуктивное сопротивление, дала наибольшую сходимость с экспериментальными данными. Появление индуктивного сопротивления возможно, если в системе присутствуют частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода, которые появляются в результате электродной реакции.

Поскольку Na₂SO₄ является индифферентным электролитом, основное участие в образовании этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 2) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже по-

является результатом электродной реакции. Поскольку Na₂SO₄ является индифферентным электролитом, основное участие в образовании этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 2) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже по-

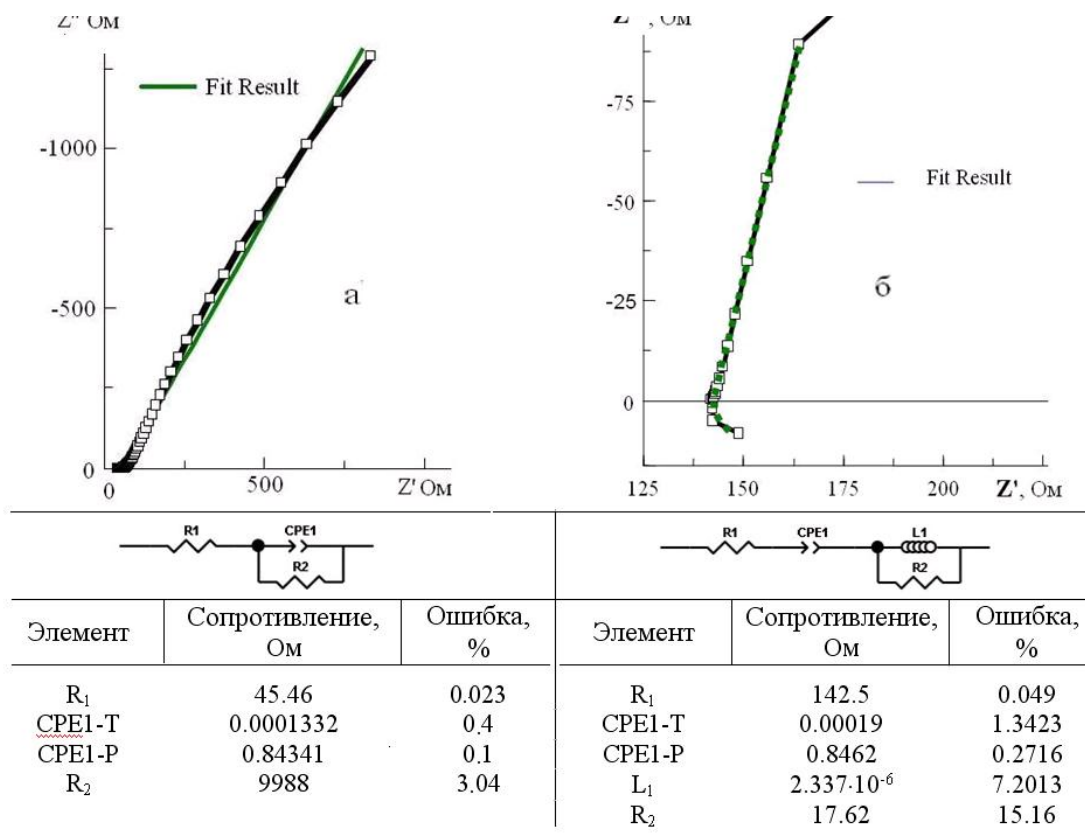


Рис. 1. Спектры импеданса растворов 0.1 М КСl (а) и 0.01 М Na₂SO₄ (б) и их эквивалентные схемы.

звояет предположить равновероятную реализацию эквивалентных схем, описанных выше. Это происходит в случае воды, насыщенной кислородом (рис. 2, б). В дегазированной воде эквивалентная схема максимально приближается к схеме колебательного контура.

Параметры СЭИ дистиллированной воды в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Если для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (рис. 2, а), спектр подобен спектрам электролитов с отклонениями в высокочастотной области, то в спектре воды, содержащей кислород (рис. 2, б), появляется значительный вклад индуктивного сопротивления [16]. Из данных табл. 2 следует, что его величина изменяется от $-15.6 \cdot 10^{-4}$ до $-1.13 \cdot 10^6$ Ом. Столь значительные отличия могут быть связаны с особенностями структуры воды.

Расчет конфигураций кластеров воды показал, что возможно образование фуллереноподобных структур, содержащих от 2 до 59 форму-

льных единиц, а наиболее вероятной является структура 24(H₂O). При моделировании кластера, содержащего молекулу кислорода, установлено, что его структура уплощается, общий дипольный момент уменьшается с 11.823 D (24H₂O) до 8.827 D (24H₂O+O₂), а в центре кластера наблюдается формирование молекулы пероксида водорода [28, 29]. Суммарный дипольный момент уменьшается на 2.996 D, что несколько превы-

Т а б л и ц а 2

Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр, Ом	H ₂ O	H ₂ O + O ₂
L	$-15.6 \cdot 10^{-4}$	$-1.13 \cdot 10^6$
R	$122.0 \cdot 10^2$	$-7.2 \cdot 10^4$
CPE-T	$116 \cdot 10^{-6}$	$115 \cdot 10^{-7}$
CPE-P	$64.6 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$

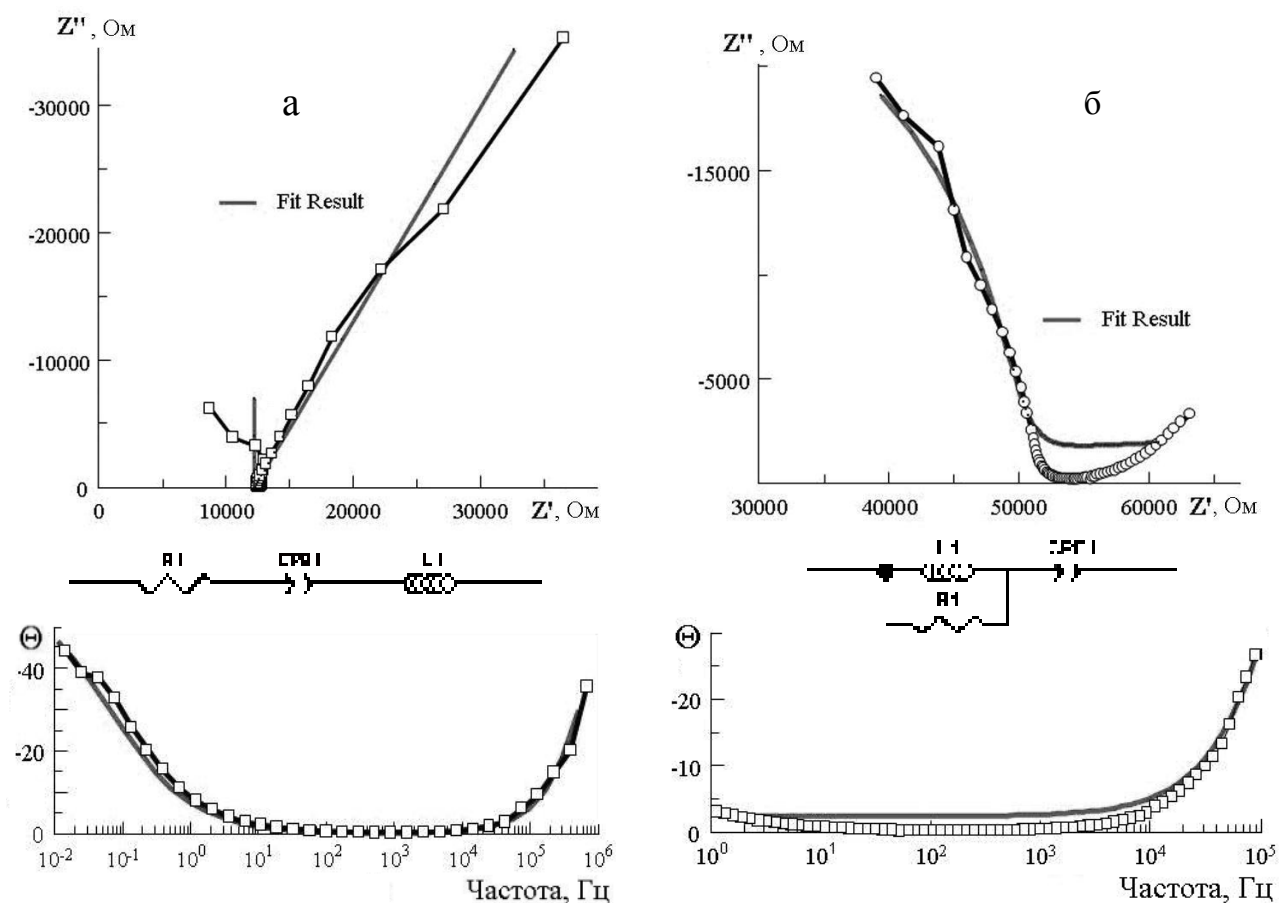


Рис. 2. Спектры и эквивалентные схемы импеданса для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (а) и насыщенной кислородом (б).

шает дипольный момент молекулы H_2O_2 и свидетельствует о достаточно сильной поляризации противоположной направленности. При этом молекула кислорода имеет нулевой дипольный момент. Значения дипольного момента указывают на то, что каждый атом кислорода этой структуры, попадая внутрь кластера, поляризуется в среднем на 1.45 D. Согласно Домрачеву [12], такое образование при механическом воздействии должно генерировать H_2O_2 .

Анализ сдвига фазового угла в спектре импеданса воды (рис. 2) обнаружил значительное его смещение в отрицательную область и в низкочастотном, и в высокочастотном диапазоне в случае воды без кислорода. В воде, насыщенной кислородом, в достаточно широком частотном диапазоне смещение фазового угла отсутствует. Это в соответствии с уравнением (4) свидетель-

ствует о равновероятном участии индуктивной и емкостной составляющих импеданса:

$$\operatorname{tg} \Theta = (X_L - X_C) / R, \quad (4)$$

где R — активное сопротивление, $R \neq 0$.

Отсутствие в чистой воде компонентов, формирующих диффузную область двойного электрического слоя (ДЭС), а также введение в нее электрохимически активного газа — кислорода, привело к необходимости моделирования принципиально новых эквивалентных схем. Поскольку молекула кислорода и его активные формы обладают магнитными свойствами, их присутствие в реакционном пространстве может вызвать токи самоиндукции. Для учета специфичности строения приэлектродного слоя при анодном выделении кислорода в состав эквивалентной схемы процесса уже вводили индуктивное

сопротивление [30—33]. Такая модель, содержащая две временные константы, смогла адекватно описать выделение кислорода/озона на инертном $\beta\text{-PbO}_2$ электроде в отсутствие диффузионного контроля. В модели учтены: некомпенсированное сопротивление раствора R_Ω , емкость ДЭС (dl) в виде элемента постоянной фазы (CPE_1 или C_{dl}); сопротивление переноса заряда R_{ct} , адсорбционная псевдоемкость интермедиатов реакции CPE_2 (C_{dl}) и сопротивление адсорбированных интермедиатов R_{ads} . Введение в схему индуктивного сопротивления понадобилось ввиду его проявления в высокочастотной части спектра импеданса [32, 34, 35].

Однако требуется прямое доказательство существования столь высокого индуктивного сопротивления в воде, насыщенной кислородом, — природной воде. Оно получено в простом эксперименте [27], в котором определялся отклик исследуемых систем на электромагнитное поле. В качестве вторичной обмотки трансформатора переменного тока использовали трубки диаметром 15 мм, длиной 150 мм, содержащие по 500 витков медного провода ПЭЛ 0.15 снаружи поливинилхлоридного или стеклянного каркаса (рис. 3, а). В концы трубки были вмонтированы платиновые электроды. На обмотку подавалось переменное напряжение амплитудой 18.75 В и частотой 50 Гц. Полученный отклик измеряли на концах трубки с помощью высокоомного вольтметра.

Видно, что в достаточно широком температурном диапазоне в присутствии электромагнитного поля в воде с ростом температуры наблюдается плавное падение отклика напряжения, который исчезает только при температуре 60 °С. При этом в растворах электролитов (рис. 3, б, кривые 3, 4) подобное явление отсутствует. Таким образом, можно предположить, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую динамическую структуру, способную удерживать активные формы кислорода, формируя подобие микросолоидов.

Сравнительный анализ эквивалентных схем импульсных трансформаторов (рис. 4) обнаружил корреляцию элементов модельной цепи воды, содержащей кислород, с эквивалентными схемами импульсных трансформаторов, что позволяет предположить, что в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового

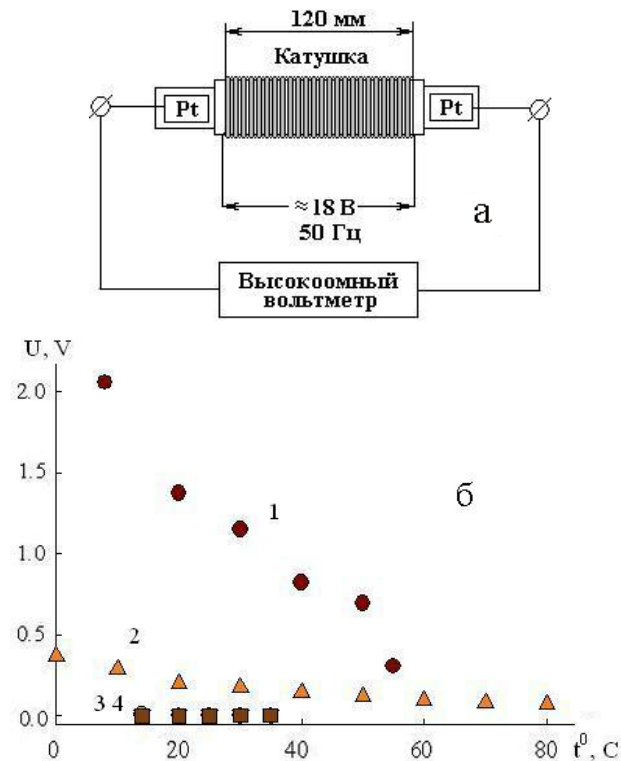


Рис. 3. Схема установки (а) и результаты эксперимента (б) по изменению отклика переменного напряжения в соленоиде: 1, 2 — бидистиллированная вода, поливинилхлоридный и стеклянный каркас соответственно; 3, 4 — 0.1 М KCl и 0.01 М Na_2SO_4 соответственно, стеклянный каркас.

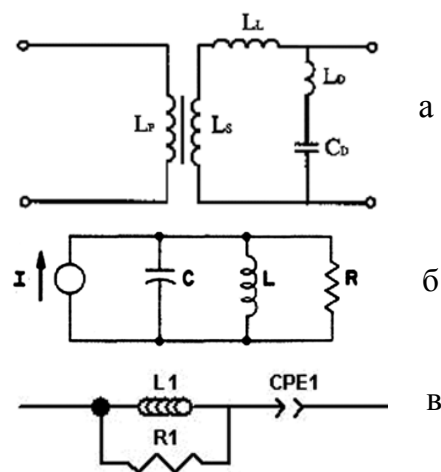


Рис. 4. Эквивалентные схемы импульсного трансформатора с распределенной емкостью (а), импульсного трансформатора Лапласа [19] (б), электрохимической системы с водой, содержащей кислород (вторичная обмотка трансформатора) (в).

угла, возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду с кислородом. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

Интересно также поведение второй составляющей границы раздела — минерала. Представления о поведении такой границы сформированы давно [34], хотя вызывают множество вопросов. Нами рассмотрено электрохимическое поведение наиболее распространенного в природе алюмосиликата — бентонита [25]. Алюмосиликаты относят к классу протонных проводников. Последние являются квазитвердыми электролитами [35], в которых протоны движутся по сетке водородных связей. Поэтому вне зависимости от того, идет ли процесс диффузии по зернам (слоям), или по межзеренным границам скорости диффузии протона должны быть аналогичны параметрам в водных растворах.

При погружении алюмосиликата в воду или в другие полярные растворители происходит диссоциация (ион–противоион), вследствие чего противоион приобретает возможность движения под действием градиента потенциала. Вместе с растворителем к минералу поступают ионы того же знака заряда, что и фиксированные катионы, однако их вклад в токовую составляющую незначителен. Проводимость ионитов значительно возрастает при диссоциации локализованных на поверхности ионогенных групп. В этом случае в межслойном пространстве образуется высокоподвижный “раствор”, содержащий молекулы воды и ионы минерала. Присутствие протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) обуславливает достаточно высокую протонную проводимость гидратированных соединений, величина которой может достигать 10^{-1} См·см⁻¹ при комнатной температуре. В пространстве между слоями различных ионообменных веществ локализуются молекулы воды, количество которых колеблется от 7 до 12 на формульную единицу. Если же это вещество со слоистой структурой, то количество молекул воды, содержащихся в структуре, возрастает на порядки. Молекулы воды удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей и поэтому

весьма подвижны. В межслойном пространстве таких соединений находится раствор соединения $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35]. Этот раствор является аналогом заряженного дефектного слоя у поверхности оксидной фазы. Наши исследования подтвердили роль адсорбированной воды в механизме проводимости и накопления энергии на поверхности раздела фаз [25].

По данным ИК-спектроскопии в воздушно-сухом образце в области 3100–3500 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ адсорбированной воды, которая инициирует деформационные колебания OH-групп молекул воды и свободных гидроксильных групп минерала (полосы поглощения при 1600–1650 см⁻¹), что свидетельствует о значительном количестве полярных групп на поверхности минерала.

Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса для природного воздушно-сухого бентонита представляет собой полукруг с

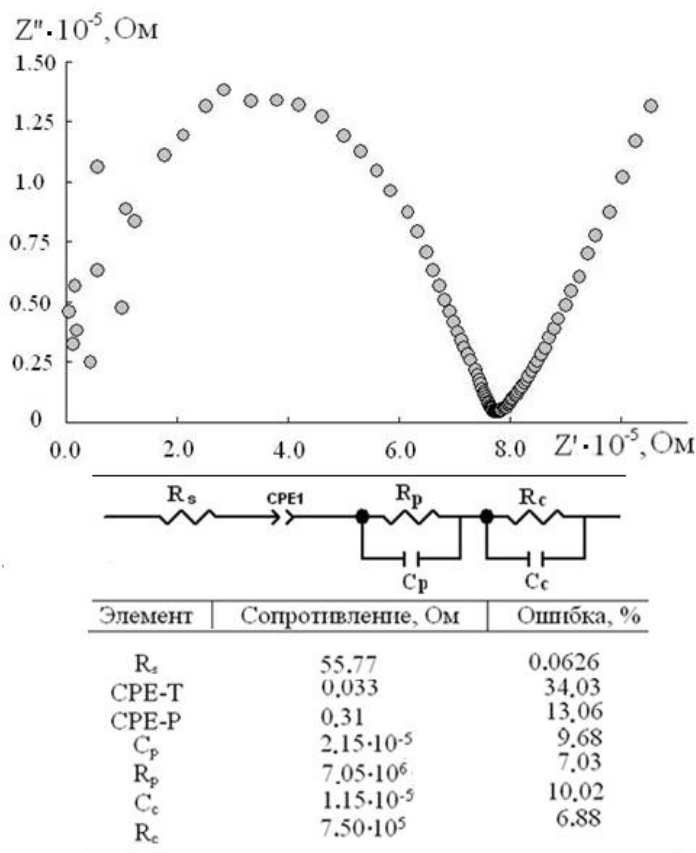


Рис. 5. Зависимость составляющих импеданса и эквивалентная схема природного воздушно-сухого бентонита.

максимумом на частоте $4.3 \cdot 10^4$ Гц (рис. 5). При этом полный импеданс системы остается неизменным в широком диапазоне частот ($0.01\text{--}10^6$ Гц). На частоте 10^4 Гц он начинает снижаться и достигает минимума на частоте $8 \cdot 10^5$ Гц. Это соответствует высокочастотному диапазону длин волн, при котором происходит разрыв водородных связей. Наблюдается снижение фарадеевского сопротивления на порядок, что связано с появлением фарадеевского тока за счет протекания редокс-реакции с образованием электроактивных газов и формированием ДЭС с участием воды, оксидов металлов, содержащихся в алюмосиликате, и кислорода (рис. 6).

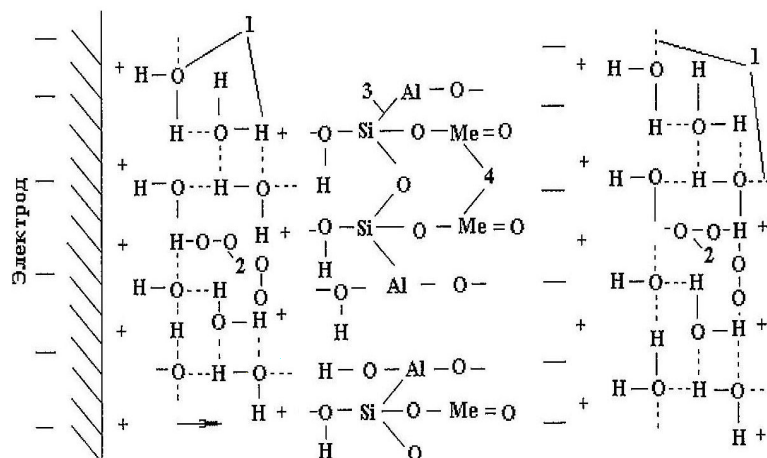


Рис. 6. Схема формирования сложного двойного электрического слоя в алюмосиликате: 1 — кластеры воды; 2 — молекулы кислоты; 3 — алюмосиликат; 4 — оксид металла.

Снижение сопротивления самого образца свидетельствует о росте количества носителей заряда (ОН-групп и воды). Увеличение значений постоянного фазового элемента СРЕ и появление двух емкостных элементов возможно только в случае формирования сложного двойного электрического слоя, вызванного присутствием воды, гидролизированных ОН-групп минерала и присутствием газовой компоненты в каналах структуры минерала [15, 36]. Параллельно соединенные RC-элементы отвечают за сопротивление между зернами бентонита на границе раздела электрод—материал.

Увеличение массовой концентрации воды в образце (увлажнение) полностью изменяет вид спектра импеданса и соответствующую ему эквивалентную схему (рис. 7). В ней исчезает со-

противление образца, что соответствует эквивалентной схеме материалов с высокими проводящими свойствами [37], в 2 раза снижается сопротивление на электроде относительно воздушно-сухого образца. Низкие значения величин СРЕ указывают на отсутствие лимитирования стадии разряда-ионизации на электроде диффузионными процессами. Такое поведение исследуемого материала позволило предположить в нем наличие высокоподвижных зарядов, образование которых возможно в случае формирования проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды (рис. 7) и образования высокой плотности зарядов на частицах минерала при малой (средней по объему) их концентрации [38]. Это является причиной исчезновения сопротивления фарадеевского тока.

Сравнительный анализ составляющих импеданса для классических разбавленных электролитов и увлажненных бентонитов показал, что при появлении воды в результате гидролитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств исследуемого образца. Происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих (рис. 5, 7).

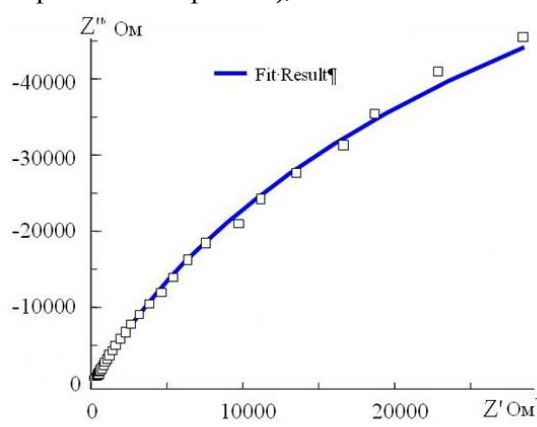
При переходе от воздушно-сухого через увлажненный образец к суспензии алюмосиликата происходит формирование суспензионного электрода. Это определяется следующими факторами [39]:

- при перемешивании суспензия более или менее равномерно распределена по всему объему системы и электродный потенциал ее частиц одинаков в различных точках;
- вероятность столкновения частицы с электродом-токосборником не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего столкновения, и обменом зарядами между сталкивающимися частицами практически можно пренебречь.

Кроме того, суспензии алюмосиликатов имеют протонную проводимость, что является их отличительной особенностью. Таким образом, в рассматриваемых системах формируются условия интенсификации процесса генерирования кисло-

рода в условиях его обратимой адсорбции [39, 40].

Анализ спектров импеданса суспензий различного фракционного состава подтвердил возможность реализации обратимой адсорбции кислорода на электроде и образование H_2O_2 [26]. Проведен расчет и моделирование 10 эквивалентных схем, содержащих следующие элементы: сопротивление, конденсатор, элемент Варбурга (открытый и закрытый), элемент постоянной фа-



Элемент	Сопротивление, Ом	Ошибка, %
R1	202.8	0.3
R2	165510	4.2
CPE-T	0.0001673	0.43
CPE-P	0.83515	0.21

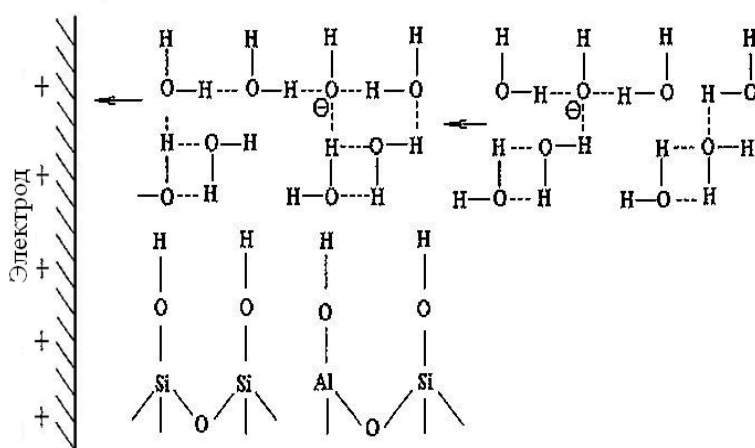


Рис. 7. Спектр импеданса и эквивалентная схема природного бентонита C4T₂K, увлажненного водой, и схема формирования проводимости алюмосиликатов в присутствии воды.

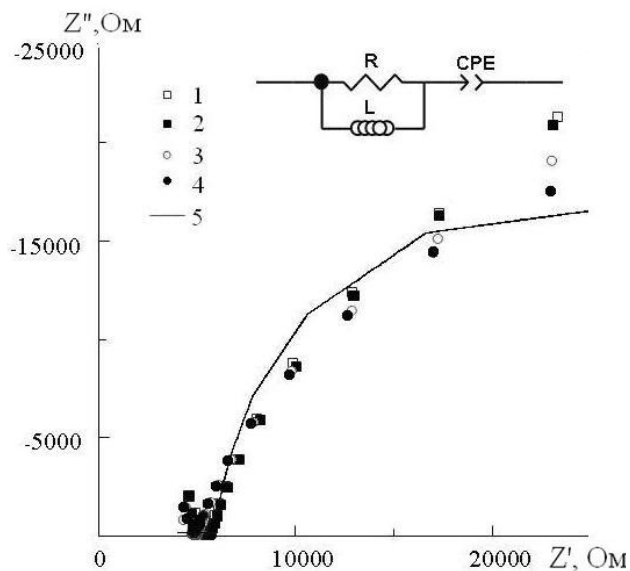


Рис. 8. Спектр импеданса 0.5 %-х суспензий различных фракций природного бентонита при 20 ± 2 °C: 1 — свежеприготовленная легкая; 2 — оседающая легкая; 3 — свежеприготовленная тяжелая; 4 — оседающая тяжелая; 5 — результат моделирования.

зы. Наибольшую сходимость дала модель, представленная на рис. 7. Эквивалентная схема этого спектра состоит из последовательного омического сопротивления электрода и элемента постоянной фазы, которые указывают на неидеальность емкости ДЭС, вызванную неоднородностью его состава (не столько фазового, сколько компонентного), поскольку фазовый состав не изменил вид спектра. Отмечено появление параллельного индуктивного сопротивления в эквивалентной схеме (рис. 8).

Такое сопротивление является аналогом сопротивления сердечника катушки. Этими свойствами обладают либо оксиды Fe^{3+} , либо активные кислородсодержащие формы. Однако с учетом отсутствия специфической адсорбции оксидов Fe^{3+} на платине в силу их малой растворимости в широком диапазоне pH можно заключить, что основной вклад в формирование сопротивления “сердечника катушки” будут вносить активные формы кислорода, образующиеся в результате обратимой диссоциативной адсорбции кислорода, а также распада пероксида водорода.

Очевидно, что такие парамагнитные гетерогенные образования способны реагировать на механохимические воздействия. Впервые механохимическое влияние на процессы продуцирования кислорода в условиях Земли зафиксировано Домрачевым с сотрудниками [41, 42]. Накопление H_2O_2 отмечено также в баромембранных процессах [43]. Нами также исследована механохимическая генерация H_2O_2 в воде и суспензиях алюмосиликатов [18, 26, 28, 44, 45].

Вольт-амперные исследования выделения электроактивных газов из разбавленного электролита (рис. 9) показали значительные различия в их поведении в стационарном и динамическом режимах [18, 44, 45]. В стационарном режиме на сферическом микроэлектроде наблюдалась вольтамперограмма, осложненная незна-

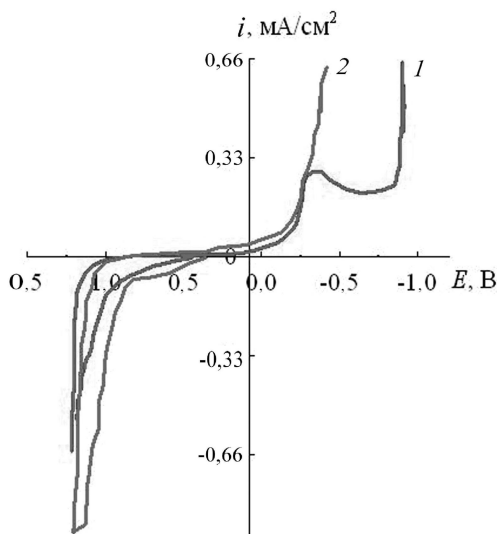


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика выделения электроактивных газов из водного раствора 0.01 M Na_2SO_4 : 1 — статические условия; 2 — перемешивание при скорости потока 6 см/с. pH 7.2.

чительной волной диффузионной природы в интервале потенциалов +0.6—1.1 В (кривая 1). При перемешивании раствора эта волна увеличивалась. Прослеживалась зависимость предельных токов от режимов перемешивания и изоляции ячейки от атмосферы, то есть от характера поступления кислорода в раствор (кривая 2). При этом области потенциалов появления волны предельного тока в системе вода—растворенный кислород соответствуют областям потенциалов реакций пероксида водорода [23].

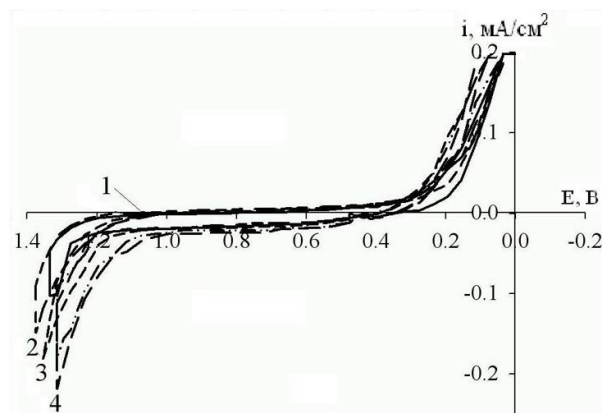


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы 0.5 %-й суспензии алюмосиликата $\text{C4T}_2\text{K}$, pH 7.8 при температурах, °C: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 35.

При введении в воду суспензии слоистого алюмосиликата, способного демпфировать дополнительный электрон или протон в структуре [45], наблюдалось смещение стационарных потенциалов в анодную сторону с одновременным возрастанием предельных анодных токов (рис. 10). Это подтверждает повышение концентрации механохимически генерируемого H_2O_2 . Такое поведение возможно в условиях протекания гетерогенных реакций на границе раздела фаз раствор—твердое тело и жидкость—газ, приводящих не только к определенной ориентации кластеров воды, но и к концентрированию газообразного кислорода, растворенного и окклюдированного в воде. С введением механической составляющей образуется дополнительная плоскость скольжения ДЭС, что резко повышает количество пероксида водорода в воде. Именно появлением пероксида водорода, который способен изменять угол симметрии под воздействием внешних электромагнитных полей, и, как следствие, быть донором или акцептором электрона [46], можно объяснить резкое возрастание токов в анодной области в режиме перемешивания в присутствии суспензии алюмосиликата.

На циклических вольт-амперных кривых наблюдается увеличение пиков превращения активных форм кислорода в анодной области с повышением температуры [45]. Такое поведение суспензий можно рассматривать как следствие разрушения катионной подрешетки алюмосиликата, а увеличение количества активного кислорода связано с демпфированием электронов от ио-

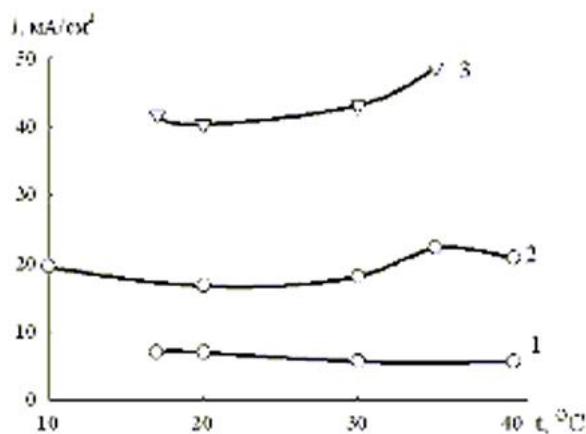


Рис. 11. Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры: 1 — дистиллированная вода; 2 — 0.5 %-я суспензия алюмосиликата; 3 — 0.5 %-я суспензия модифицированного алюмосиликата.

нов O^{2-} , освобождающихся вследствие разрушения катионной подрешетки. Это подтверждается зависимостью предельных токов генерации активных форм кислорода от температуры в испытываемых образцах (рис. 11).

Сравнительный анализ температурных тафелевских зависимостей электродных реакций (рис. 12, а-г) показывает, что в водных суспензиях алюмосиликатов (рис. 12, а, б) предельный кинетический ток наблюдается на катодной поляризационной кривой, а анодная кривая практически соответствует тафелевской зависимости при больших перенапряжениях ($\eta > 2.3RT/2F$). Оценка линейных участков зависимости показывает, что во всех системах коэффициент переноса в электрохимической реакции $\alpha \rightarrow 0$. В этом случае можно считать, что медленная гетерогенная реакция предшествует стадии разряда. Это определено указывает на диссоциативную адсорбцию,

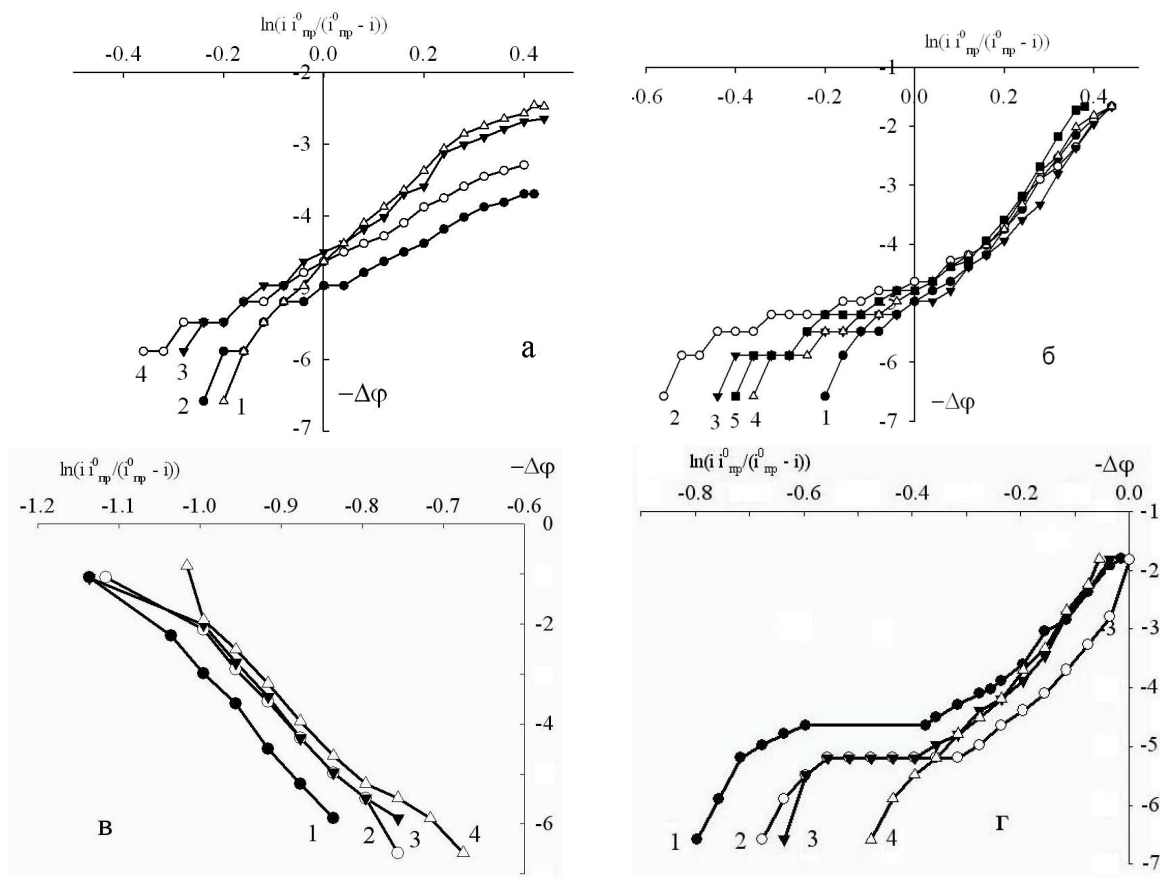
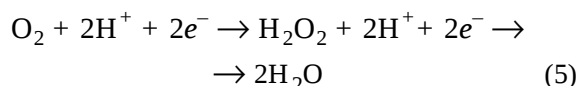


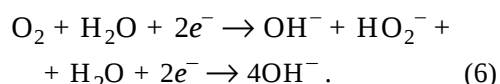
Рис. 12. Тафелевская зависимость электродных процессов для дистиллированной воды (а), суспензии природного бентонита (б), суспензии модифицированного бентонита, анодная область (в), катодная область (г) при температурах, °С: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 35, 5 — 40.

которая при обратимом характере будет сильно замедлять гетерогенную реакцию. Однако при повышении температуры характер этой зависимости меняется в суспензии модифицированного образца (рН 3). Если при температурах до 35 °С значения $\eta < RT/nF$, то есть перенапряжение выделения водорода мало, то начиная с температуры 35 °С тафелевская зависимость приобретает вид, соответствующий большим перенапряжениям ($\eta > 2.3RT/2F$). В щелочной среде (природный образец) такая тенденция наблюдается при пониженных температурах (10 °С). Следовательно, природные системы в состоянии сами генерировать энергию в условиях понижения температуры.

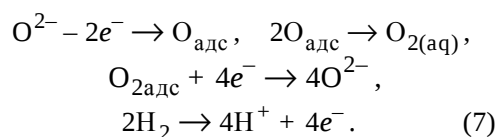
Для приведения к единому механизму и соблюдения электронного баланса в различных средах основной формой активного кислорода нами рассматривается пероксид водорода. В этом случае накопление адсорбированного кислорода на поверхности измерительного электрода — платины описывается уравнением материального баланса при диссоциативной адсорбции кислорода в условиях избытка протонов (кислая среда):



и в условиях его недостатка (нейтральная и щелочная среда):



Отличие кислой и щелочной среды заключается в температурных режимах реакций перенапряжения водорода. Поэтому схема (5) будет реализовываться в модифицированном образце, а в природном образце возможно следующее дополнение схемы с участием ионов кислорода:



Это вполне может объяснить повышение перенапряжения водорода и кислорода с понижением температуры, так как в этом случае суспензия по своим параме-

трам приближается к состоянию полупроводника.

Применение комплекса электрохимических методов позволило обнаружить отличия температурного воздействия на перенапряжение водорода в кислых и слабощелочных средах в присутствии суспензий алюмосиликатов.

Моделирование эквивалентных схем спектров импеданса обнаружило наличие сопротивления индуктивности с отрицательным значением в условиях токовых нагрузок, что связано с накоплением энергии в подобных системах в отсутствие внешних источников тока при пониженных температурах.

Таким образом, основным источником энергии в природной воде являются межфазные границы вода—кислород—алюмосиликат, которые аккумулируют и трансформируют все виды природной энергии (механическую, фотохимическую, электрохимическую и т.д.) для реакций образования и распада активных форм кислорода.

Следовательно, в условиях воздействия электромагнитных полей, на поверхности, способной демпфировать электрон и адсорбировать кислород, протекает генерация активных окислителей.

На основании вольт-амперометрических исследований проведены оценочные расчеты концентрации пероксида водорода в исследованных системах. Концентрацию H_2O_2 определяли по законам коактивной диффузии:

$$C = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (8)$$

где C — концентрация, М; δ — толщина диффу-

Т а б л и ц а 3

Оценка содержания H_2O_2 в исследованных системах при 20 °С

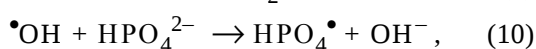
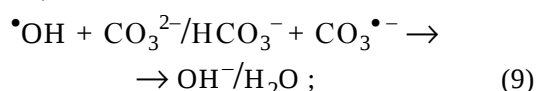
Система	v , см/с	$i_{\text{пр}}$, мА/см ²	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, М
Дистиллированная вода	6	0.019	$1.7 \cdot 10^{-6}$
0.01 М раствор Na_2SO_4	0	0.004	$\approx 10^{-8}$
0.01 М раствор Na_2SO_4	6	0.09	$8 \cdot 10^{-7}$
0.5 %-я суспензия бентонита С4Т2К в 0.01 М Na_2SO_4	6	0.4	$6 \cdot 10^{-5}$
0.5 %-я суспензия бентонита С4Т2К, модифицированного в 0.01 М Na_2SO_4	6	2.86	$1.2 \cdot 10^{-4}$

П р и м е ч а н и е. v — Скорость движения; $i_{\text{пр}}$ — предельный ток.

зионного слоя, равная $1.5 \cdot 10^{-3}$ см [47, 48]; D — коэффициент диффузии H_2O_2 , равный, согласно [49] $8.7 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $z = 2$ — число электронов; F — постоянная Фарадея.

Данные расчета представлены в табл. 3, из которых следует, что при оптимальном подборе материала суспензии в условиях механохимических воздействий можно добиться генерации высоких концентраций H_2O_2 на поверхности минерала.

При дополнительном концентрировании газообразного кислорода, растворенного и окклюдированного в воде на межфазной границе, что в условиях перемешивания предполагает восстановление хемосорбированного кислорода в основном до HO_2^- -группировок, возможна фотохимическая активность у исследованных материалов. Эксперименты по фотохимической конверсии модельных растворов мочевины в присутствии суспензии слоистого алюмосиликата подтвердили это предположение. Степень конверсии мочевины при облучении ультрафиолетом с основной длиной волны 365 нм через 105 мин составила более 70 %. Расширение диапазона длин волн можно связать с фотокаталитическими свойствами суспензии, которые обусловлены не только собственной структурой, но и наличием обменных ионов, формирующихся на границе минерал—кислород—вода. В этих условиях большой вклад в окислительно-восстановительные процессы будут вносить не только катионы, но и анионы:



восстановленные ионы металлов + $\bullet OH$.

Таким образом, диапазон длин волн генерации пероксида водорода должен заметно расширяться относительно чистой воды.

Результаты изучения кинетики распада водных растворов пероксида водорода в присутствии природного и модифицированного бентонита при УФ-облучении и в темновой фазе представлены на рис. 13.

Обнаружено значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии фосфатированного алюмосиликата, что связано в первую очередь с избыточной концентрацией

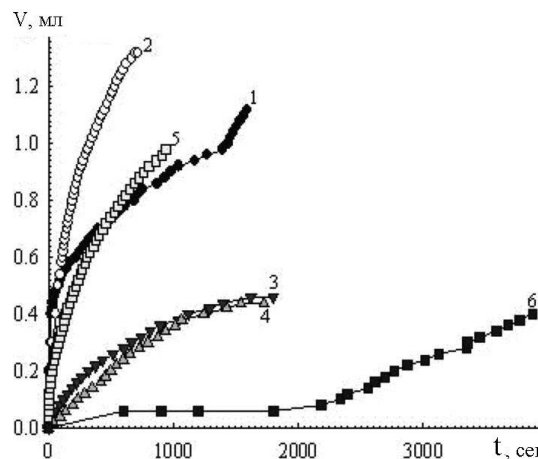


Рис. 13. Разложение 3 %-го раствора H_2O_2 под действием УФ-лучей: природный алюмосиликат, $C=0.5\%$ (1) и $C=1\%$ (2); модифицированный алюмосиликат, $C=0.5\%$ (3) и $C=1\%$ (4); разложение H_2O_2 под действием УФ-лучей (5) и без него (6).

протонов (рН 2.4), которые могут участвовать в стабилизации ион-радикальных форм молекулярного адсорбированного и растворенного кислорода. Их образование обусловлено стабилизацией молекул O_2 на координационно ненасыщенных катионах в степенях окисления более низких, чем основное их значение на поверхности или в объеме раствора. Адсорбция в этом случае сопровождается переносом электрона от центра с избыточной электронной плотностью на молекулу кислорода. Эти формы неустойчивы и легко разрушаются, реокисля поверхность минерала, а в присутствии воды генерируют собственные окислители, что вызывает задержку распада H_2O_2 .

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита испытана на примере очистки модельных растворов ряда органических загрязнителей воды: красителя малахитового зеленого (редокс-красителя), мочевины, фенолов [28, 45]. Разработаны технологии и получены положительные результаты по очистке малых природных бассейнов.

Таким образом, в природной воде конверсия растворенного кислорода в пероксид водорода под действием механических сил составляет 0.1 %, в суспензиях природных минералов — до 8 % на поверхности суспензий, а в присутствии суспензий модифицированных алюмосиликатов — до 20 %, что позволяет использовать разработанные материалы для экстренного очище-

ния водоемов от загрязнений.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в природе механоэлектрохимическое образование H_2O_2 вносит значительный вклад в процессы самоочищения. Межфазные границы минерал—вода способны к энергетической “дотации” водных систем, необходимой для самопроизвольного протекания редокс-реакций и генерации сильных окислителей. Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Следовательно, основным источником энергии в природной воде являются межфазные границы вода—кислород—алюмосиликат, которые аккумулируют и трансформируют все виды природной энергии (механическую, фотохимическую, электрохимическую и т.д.) для реакций образования и распада активных форм кислорода. В множественных двойных слоях редокс-реакции протекают по безбарьерному механизму. Аккумуляция и трансформация энергии в водных средах возможна при функционировании межфазных границ подобно импульсному трансформатору, в образовании которого принимают участие сложные двойные слои на межфазных границах.

РЕЗЮМЕ. Експериментально показано існування у воді супрамолекулярного комплексу з розчинним киснем, який є джерелом генерації пероксиду водню. Утворення парамагнітного комплексу супроводжується зростанням провідності води на 4 порядки та фіксується на спектрах електрохімічного імпедансу у вигляді індуктивного опору. Комплекс накопичує енергію, яка надалі витрачається на редокс-реакції окиснення забруднень різної природи. Показана також наявність парамагнітних часток у структурі багатоконпонентного подвійного електричного шару в суспензіях шаруватих неорганічних матеріалів — алюмосиликатів у результаті поглинання кисню з води. Завдяки цьому природна вода набуває здатності до очищення під дією механохімічних впливів.

SUMMARY. The existence of supramolecular complex with the dissolved oxygen in water which is a source of hydrogen peroxide generation is experimentally proved. Formation of such paramagnetic complex is accompanied by propagation of water conductivity up to 4 orders and is fixed on electrochemical impedance spectra as inductive impedance. Presence of paramagnetic particles in structure of multicomponent double electric layers in suspensions of layered inorganic materials — alu-

silicates as a result of oxygen uptake from water is also proved. Due to this natural water gets ability for self-remediation under mechanochemical forces. Formed complex accumulates energy, which is further spent in redox reactions of various nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
2. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings* / Ed. Gh.Duca. -Cishinau: AS of Moldova, 2006.
3. Zwier T.S. // *Science*. -2004. -**304**. -P. 1119—1121.
4. Miyazaki M., Fujii A., Ebata T., Mikami N. // *Ibid*. -2004. -**304**. -P. 1134—1136.
5. Sedlak M. // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110** (9). -P. 4329—4339.
6. Sedlak M. // *Ibid*. -2006. -**110** (9). -P. 4339—4347.
7. Сыроешкін А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. // Исследовано в России. -2006. -**843**. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
8. Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V. // *J. Water Chemistry and Technology*. -2007. -**29**. -P. 3—17.
9. Goncharuk V.V., Orehova E.A., Malyarenko V.V. // *Ibid*. -2008. -**30**. -P. 136—152.
10. Bresme F., Lervik A., Bedeaux D., Kjølstrup S. // *Phys. Rev. Letters*. -2008. -**101**(2), 020602 [4 pages].
11. Demangeat J-L. // *J.Molecular Liquids*. -2009. -**144**. -P. 32—41.
12. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**, № 4. -С. 670—677.
13. Sediki A., Lebsir F., Martiny L. et al. // *Food Chemistry*. -2008. -**106**. -P. 1476—1484.
14. Galashev A.E., Chukanov V.N., Galasheva O.A. // *Colloid J*. -2006. -**68**, № 2. -P. 131—136.
15. Pershina K.D., Kazdoba K.A. // *J. Water Chemistry & Technology*. -2008. -**30**, № 6. -P. 358—367.
16. Фрэнк С.Э. Курс общей физики. -М: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. -Т. 1, 2.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. -London: John Wiley & Sons Inc., 2001.
18. Kazdoba K.A., Pershina E.D., Kokhanenko E.V., Duma V.Yu. // *J. Water Chemistry and Technology*. -2009. -**31**, № 3. -P. 177—185.
19. Пат. РФ RU2129530 / Ф.К.Алюшев. С.М.Еремин, И.А.Марков, Ю.А.Тен. -Опубл. 23.09.1998.
20. Таримов О.Е., Шадрин Г.Н., Грошенко Н.А. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 12. -С. 42—43.
21. Buch V., Milet A., Vacha R. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. -2007. -**104**, № 18. -P. 7342—7347.
22. Critenden J.C., Hu. S., Hand W.D., Green A.S. // *Wat. Res*. -1999. -**33**, №10. -P. 2315—2328.
23. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухо-

- тина. -Л: Химия, 1981.
24. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, Minerals and Equilibriums. -New York: Harper & Row, 1965.
25. Pershina K.D., Karpushin N.A., Kazdobin K.A. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. -2010. -46, № 4. -P. 339—347.
26. Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Masliuk L.N., Kazdobin K.A. // Ibid. -2011. -47, № 5. -P. 441—445.
27. Pershina K.D., Kohanenko V.V., Masliuk L.N., Kazdobin K.A. // Ibid. -2012. -48, № 1. -P. 101—107.
28. Першина Е.Д., Коханенко В.В., Коханенко В.В. та ін. // Вісн. НТУ ХПІ. -2010. -№ 47. -С. 75—81.
29. Kokhanenko V.V., Masliuk L.N., Koval L.B. // Proc. 1st UNESCO Conf. on Appl. Physico-Inorganic Chemistry. -Sevastopol, UA, 02-07.10.2011.
30. Ho J.C.K., Tremiliosi Filho G., Simpraga R., Conway B.E. // J. Electroanal. Chem. -1994. -366. -P. 147—162.
31. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. // Electrochim. Acta. -2005. -51. -P. 627—640.
32. Francoa D.V., Da Silva L.M., Wilson F.J., Boodts J.F.C. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -17, № 4. -P. 746—757.
33. Alves V.A., da Silva L.A., Boodts J.F.C. // Electrochim. Acta. -1998. -44. -P. 1525—1534.
34. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals, and equilibria. -Harper & Row, 1965.
35. Alberti G., Casciola M. // Proton Conductors / Ed. Ph. Colomban. -Cambridge: Cambridge University Press, 1992. -P. 238, 253.
36. Trasatti S., Kurzweil P. // Platinum Metals Rev. -1994. -38(2). -P. 46—56.
37. Kitagawa K., Katayama N., Gotou H. et al. // Phys. Rev. Lett. -2009. -103. -P. 257002—257010.
38. Алексаикин И.В., Бержанский В.Н., Першина Е.Д. и др. // Письма в журн. теорет. физики. -2001. -27, № 2. -С. 90—93.
39. Лосев А.В., Петрий О.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -14. -М., 1979. -С. 120—167.
40. Kumar B., Rodrigues S.J. // Solid State Ionics. -2004. -167, № 1. -P. 91—97.
41. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // Журн. физ. химии. -1992. -66, № 3. -С. 851—855.
42. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // Докл. АН СССР. -1993. -329(2). -С. 186—188.
43. Веселов С.Н. // Химия и технол. воды. -1991. -113, № 8. -С. 741—745.
44. Першина Е.Д., Вяткина О.В., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 7. -С. 33—37.
45. Першина Е.Д., Коханенко В.В., Быстрик О.В., Каздобин К.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4 (2). -С. 119—123.
46. Яхин Р.Г., Гайнуллин Р.М. // Хим. физика. -2001. -20, № 3. -С. 5—7.
47. Шваб Н.А., Городынский А.В., Каздобин К.А. // Электрохимия. -1986. -22, № 2. -С. 147—151.
48. Shvab N., Stefaniak N., Kazdobin K., Wragg A.A. // J. Appl. Electrochemistry. -2000. -30, № 11. -P. 1285.
49. Физико-химические константы H₂O₂. www.H2O2.com

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

Поступила 17.01.2012

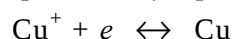
УДК 621.794.42:546.56

Л.М.Егорова, Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин, О.И.Юрченко

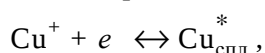
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ПАССИВАЦИЯ ЛАТУНИ Л-62 В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучен механизм электрохимической ионизации и пассивации латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава. Показано, что электрохимическое растворение сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах контролируется ионизацией медной компоненты сплава. Определено, что первичным пассивным соединением на поверхности α -латуни является CuCl , который окисляется при росте анодной поляризации с образованием соединений Cu(II) .

ВВЕДЕНИЕ. Механизм анодного растворения α -латуни в хлоридных средах рассмотрен в работах [1—3]. Авторами описано начальное селективное растворение цинка, приводящее к созданию поверхностного слоя, обогащенного медью с неравновесными вакансиями. Анодное растворение как чистой меди, так и меди с поверхности латуни идет до степени окисления +1 с формированием прочных комплексов типа CuCl [4]. Образующиеся при их диссоциации ионы Cu^+ вступают в равновесную реакцию с медью:



и определяют ее потенциал. В случае латуни потенциалопределяющая реакция имеет иной вид:



где $\text{Cu}_{\text{спл}}^*$ — атомы меди в поверхностном слое латуни с повышенной активностью, которые образовались в результате селективного растворения цинка.

Вследствие повышенной активности $\text{Cu}_{\text{спл}}^*$ квазиравновесный потенциал латуни более отрицательный по сравнению с равновесным потенциалом меди в собственной фазе, при той же концентрации ионов меди. Это обстоятельство приводит к тому, что ионы Cu^+ , образовавшиеся при анодном окислении латуни, восстанавливаются в собственную фазу. При восстановлении концентрация ионов Cu^+ уменьшается в приэлектродном слое раствора и квазиравновесный потенциал латуни должен смещаться в отрицательную сторону. По этому признаку можно делать вывод о наличии обесцинкования латуней [4].

При переменноточковой поляризации α -латуни в хлоридных средах [5] первый анодный по-

лупериод растворения сплава контролируется диффузией комплексов CuCl_2^+ от электрода в раствор, а с включением катодной составляющей переменного тока начинается восстановление окисленной меди из приэлектродной области раствора с образованием на электроде рыхлого слоя металла. Таким образом, при общем усложнении электродных процессов контролирующая стадия анодного растворения α -латуни по-прежнему остается за растворением благородного компонента.

Цель работы — определение механизма электрохимической ионизации и пассивации латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Электрохимические поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) при растворении латуни в растворах NaCl , HCl и FeCl_3 различных концентраций в интервале потенциалов $E = -0.2 \text{—} 2.0 \text{ В}$ с разверткой потенциала $S = 2 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным — платиновая пластина.

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) в отработанных травильных растворах после электрохимического растворения α -латуни определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка 213.9, для меди — 324.8 нм.

Морфологические особенности поверхности электрода изучали методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с систе-

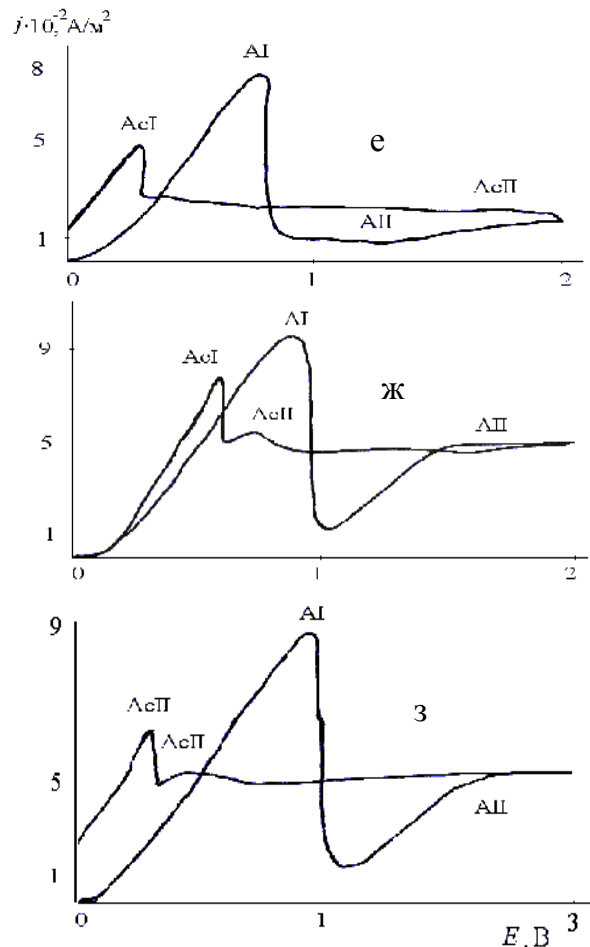
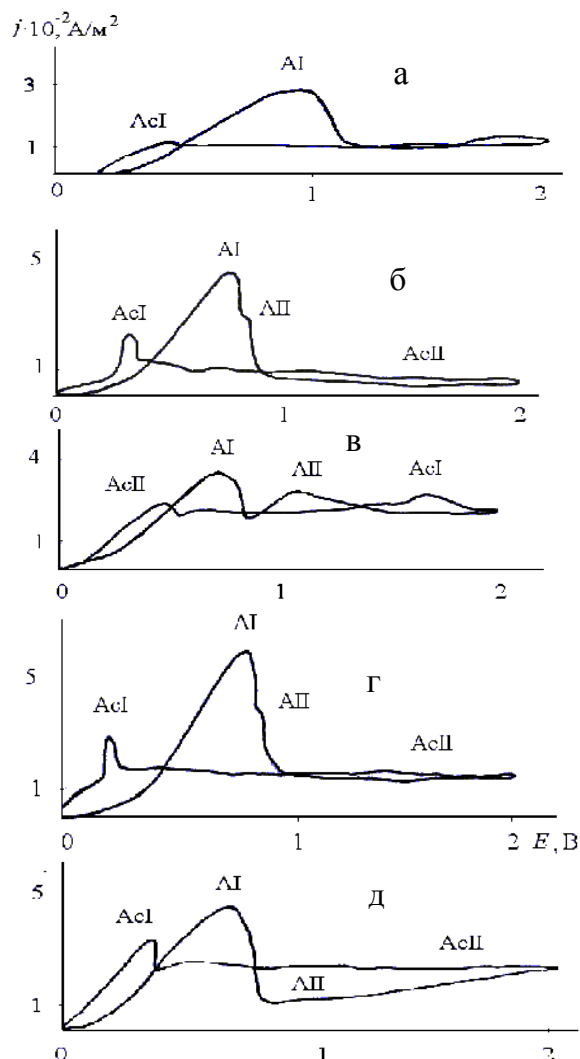


Рис. 1. Цикловольтамперограммы для сплава Л-62 в 0.25 М (а, б), 0.5 М (в, г), 1.0 М (д, е) и 2.0 М (ж, з) растворах : а, в, г, д, ж — NaCl; б, г, е, з — HCl.

мой рентгеновского микроанализа INCA.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором [6]. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [7], после чего расчет рентгенограмм уточнен по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [8].

Электрохимическое поведение латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава. Для выявления индивидуального влияния ионов хлора и кислотности раствора на механизм электрохимического растворения латуни получены

ЦВА для сплава Л-62 в растворах NaCl и HCl различной концентрации (рис. 1). На ветвях ЦВА прямой и обратной развертки потенциала наблюдаются экстремумы, обозначенные соответственно AI, AII, AсII и AсI.

Увеличение кислотности растворов влияет на наклон активной области растворения сплава Л-62 (рис. 1). С понижением pH сплав Л-62 растворяется быстрее и пику AI соответствуют более высокие плотности тока, что связано с растворением цинковой составляющей сплава. Например, для 0.25 М раствора NaCl $j_{AI} = 2.9 \cdot 10^{-2}$, а для 0.25 М раствора HCl $j_{AI} = 5 \cdot 10^{-2}$ А/м².

ЦВА для сплава Л-62 подобны таковым для медного электрода. В работе [9] показано, что анодные пики AI и AII при растворении меди соот-

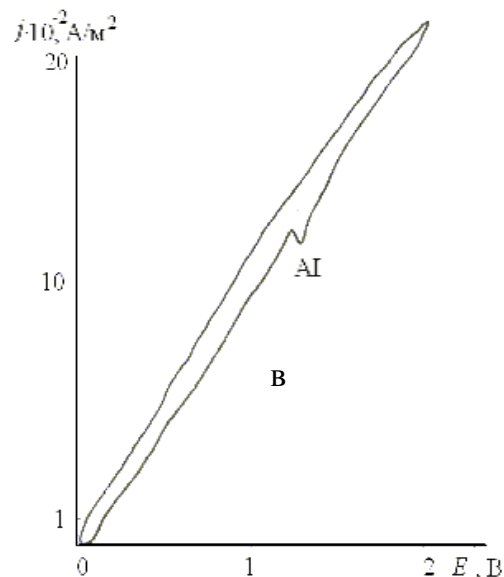
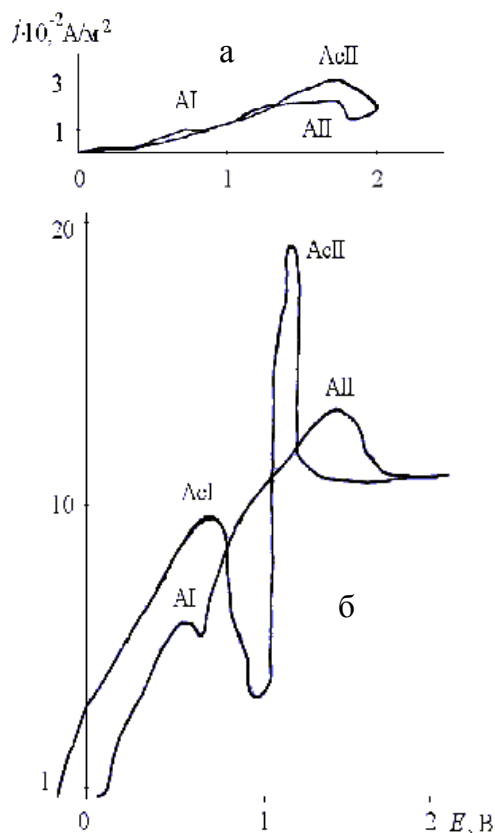


Рис. 2. Цикловольтамперограмма для сплава Л-62 в растворах FeCl_3 концентрации, моль/л: а — 0.1; б — 0.5; в — 1.0.

ветствуют образованию пассивного слоя CuCl и его уплотнению. По мере роста концентрации растворов NaCl на j, E -кривых появляется пик АП (рис. 1, а, в, д, ж), который с дальнейшим ростом концентрации сглаживается. Подобная картина наблюдается и для j, E -кривых, снятых при травлении Л-62 в растворах HCl (рис. 1, б, г, е, з), с тем отличием, что для растворов кислоты пик АП появляется при меньших концентрациях. Вероятно, уплотнение структуры пассивного слоя CuCl протекает быстрее при низких рН. Одновременно в области потенциалов пика АП возможна вторая ступень ионизации меди и образование пассивных соединений Cu(II) .

Анодные максимумы тока на ЦВА при обратной развертке потенциала свидетельствуют о растворении пассивных слоев. На всех j, E -кривых зарегистрировано превышение тока обратной развертки потенциала над прямым (“петля”). С ростом C_{Cl^-} пики $A_{\text{сII}}$ и $A_{\text{сI}}$ становятся выше, что свидетельствует об усилении разрыхляющего действия ионов хлора.

При растворении латуни в растворах FeCl_3 на j, E -кривых зарегистрированы аналогичные

анодные пики (рис. 2). Пассивация поверхности латуни соединением CuCl претерпевает изменения с ростом концентрации растворов FeCl_3 . В 0.1 М растворе FeCl_3 пик АП размыт (рис. 2, а). С увеличением C_{FeCl_3} пик АП становится выше и появляется анодный пик АсII в 0.5 М растворе FeCl_3 (рис. 2, б), что можно объяснить облегчением уплотнения слоя CuCl с повышением концентрации FeCl_3 . Ионы Fe^{3+} имеют способность внедряться в твердую фазу, уплотнять ее [10] и окислять CuCl . При дальнейшем увеличении концентрации электролита пик АсII исчезает (рис. 2, в). Ионы хлора связывают ионы железа(III) в комплексы в растворе [9], тем самым мешают их проникновению в пассивный слой. При избыточной концентрации ионы хлора разрыхляют структуру пассивного слоя. Это подтверждается увеличением токов петли при смене направления развертки потенциала в концентрационном интервале 0.1—0.5 М растворов FeCl_3 . В отличие от ЦВА, снятых в растворах NaCl и HCl различной концентрации, пик $A_{\text{сI}}$ соответствует более высоким значениям плотности тока, что можно объяснить присутствием в растворе окислителя Fe^{3+} .

Изменение глубины пассивации поверхности латуни в хлоридных растворах различного состава. Зависимости токов пассивации $j_{\text{п}}$ (максимумы анодных пиков) от концентрации электролита

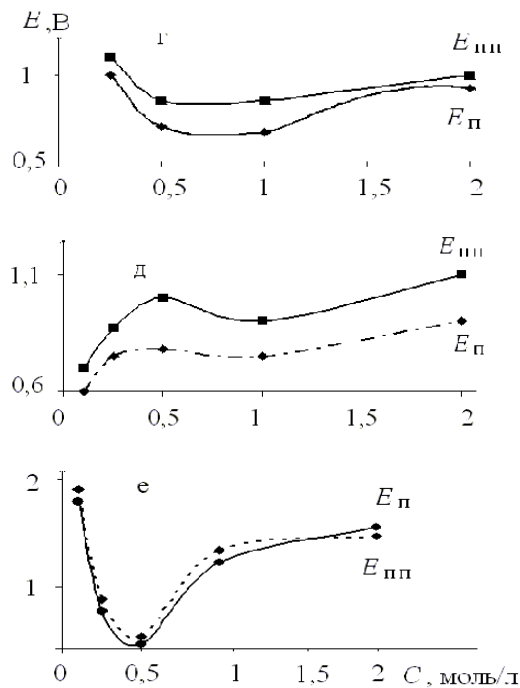
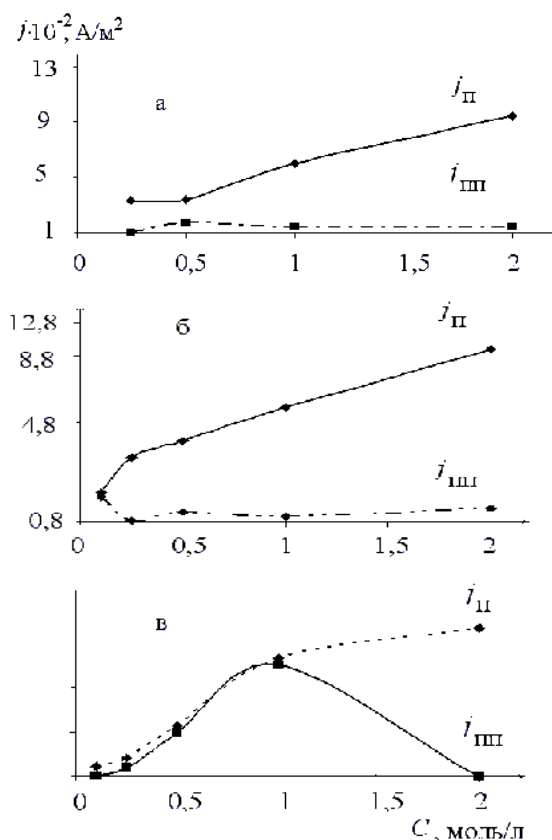


Рис. 3. Зависимости j_{II} , j_{III} (а-в) и E_{II} , E_{III} (д-е) от концентрации ионов хлора в растворах: а, д — NaCl; б, д — HCl; в, е — FeCl₃.

симум пика AI) и полной пассивации j_{III} (минимум пика AI) для пика AI от концентрации растворов NaCl, HCl и FeCl₃ (рис. 3), построенные по данным ЦВА, подтверждают проявление общих закономерностей изменения j_{II} и j_{III} в хлоридных растворах различного состава. При этом самые низкие j_{II} зарегистрированы в растворах NaCl, выше величины j_{II} в растворах HCl и FeCl₃, что объясняется ростом электропроводности растворов, а для растворов HCl — растворением цинка. Величины j_{II} и j_{III} при малых C_{Cl^-} близки, с увеличением C_{Cl^-} направленность их изменения различная: j_{II} увеличивается, а j_{III} уменьшается. Причем разрыв между их значениями с ростом C_{Cl^-} примерно одинаков для различных хлоридных растворов. Для электролитов NaCl и HCl (рис. 3, а, б) наблюдается невысокий максимум j_{III} при $C_{Cl^-} \approx 0.5$ М с последующим уменьшением j_{III} при $C_{Cl^-} = 1.0$ М до таких величин, что можно судить о глубокой пассивации латуни.

В растворах FeCl₃ концентраций 0.5—1.5 М (рис. 3, в) пассивация латуни неполная, чему со-

ответствуют высокие значения j_{II} и выраженный максимум j_{III} .

Ход изменения зависимостей потенциалов пассивации E_{II} и полной пассивации E_{III} от C_{Cl^-} в изученных концентрационных интервалах ионов хлора подобен для растворов NaCl и FeCl₃ (рис. 3, д, е). С ростом C_{Cl^-} происходит увеличение j_{II} , сопровождающееся сдвигом E_{II} в катодную область. По мере дальнейшего увеличения C_{Cl^-} и роста j_{II} потенциал смещается в анодную область. Затруднение пассивации латуни более выражено для растворов FeCl₃.

Ход E_{II} , C_{Cl^-} -зависимости при растворении латуни в растворах HCl несколько иной: отсутствует первоначальное уменьшение E_{II} , во всем концентрационном интервале ионов хлора E_{II} смещается в анодную область со стабилизацией при $C_{Cl^-} = 0.25$ —1.0 М. Максимальная разница E_{II} и E_{III} зарегистрирована для растворов HCl.

Зависимости E_{III} — C_{Cl^-} подобны таковым для E_{II} , но более сглаженные для случаев электрохимического растворения латуни в электролитах NaCl и FeCl₃. Потенциалы E_{III} сдвинуты относительно E_{II} в анодную область.

Т а б л и ц а 1

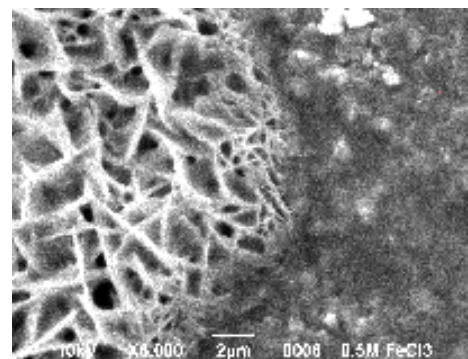
Концентрации ионов меди и цинка (моль/л) после электрохимического растворения латуни Л-62 в потенциостатическом режиме в течение 120 мин в электролитах различного состава

C, моль/л	E, В	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Z _{Cu} *	Z _{Zn}
0.5 HCl	1.1	4.0·10 ⁻³	6.5·10 ⁻³	0.39	2.66
0.5 NaCl	0.9	1.5·10 ⁻³	0.27·10 ⁻³	3.50	0.3
0.1 FeCl ₃	1.2	4.9·10 ⁻³	4.2·10 ⁻³	0.73	1.4

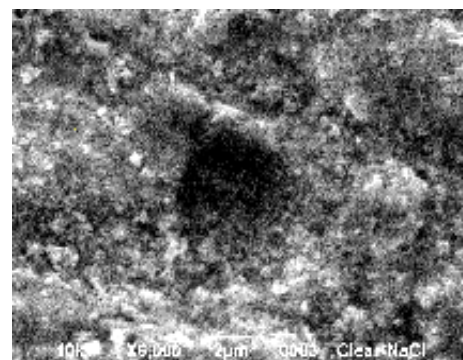
* Z — коэффициент селективности.

Природа пассивных соединений на поверхности латуни Л-62 и морфология ее поверхности. Слои пассивных соединений получены на поверхности латуни при ее анодной поляризации в потенциостатическом режиме в хлоридных электролитах (табл. 1). Выбор концентраций растворов, в которых пассивировали латунь, обусловлен наименьшим значением j_p по анодной ветви поляризационных кривых (рис. 1, 2). С помощью рентгенофазового анализа определена природа поверхностных фаз: в растворе хлорида железа(III) — $2CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$; в растворе хлорида натрия — $CuOHCl$. Соединения Cu(II) образуются в том случае, когда возможно окисление внешней стороны пассивных слоев соединений Cu(I) как в результате химических, так и электрохимических реакций [11, 12.]. Полнота покрытия поверхности латуни пассивным слоем больше после выдержки электрода в растворах NaCl, чем в растворах FeCl₃ (рис. 4). Одновременно в растворах NaCl уменьшается рыхлость и пористость поверхностных слоев.

Электрохимическое растворение компонентов сплава Л-62. Как показано в работе [3], избирательная коррозия цинка из латуней характерна даже для очень разбавленных хлоридных электролитов. Протекает обесцинкование как однофазных, так и двухфазных латуней, исключением является латунь-90. С целью изучения перехода в раствор компонентов сплава Л-62 при его анодной поляризации использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Селективность растворения компонентов сплава оценивали по величине коэффициента селективности растворения Z (табл. 1). В растворе 0.5 М NaCl



а



б

Рис. 4. Поверхность латуни Л-62 после электрохимической ионизации в растворах, М: а — 0.1 FeCl₃; б — 0.5 NaCl при увеличении в 6000 раз.

Т а б л и ц а 2

Массовые доли (%) и соотношение меди и цинка в поверхностном слое латунного электрода

Электролит	Cu	Zn	Cu : Zn
NaCl	18.21	44.44	0.50
HCl	54.86	29.14	1.88
FeCl ₃	63.25	21.40	2.95

выражено селективное растворение медной компоненты сплава, Z_{Cu} превышает Z_{Zn} в 11.7 раз. В растворах HCl Z_{Zn} превышает Z_{Cu} в 6.8 раз. Этот факт можно объяснить тем, что для цинка основным фактором растворения является кислотность раствора. В растворах хлорида железа(III) наблюдается превышение Z_{Zn} над Z_{Cu} только в 1.9 раз, то есть в растворах хлорида железа(III) процесс становится более равномерным. Из этого можно заключить, что равномерности электрохимического растворения α-латуни способствует присутствие ионов хлора и окислите-

ля и кислая среда раствора.

Данные табл. 1 подтверждаются результатами электронно-зондового микроанализа поверхности латунного электрода после травления в хлоридных растворах (табл. 2).

ВЫВОДЫ. Электрохимическое растворение сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах контролируется ионизацией медной компоненты сплава. Первичным пассивным соединением на поверхности α -латуни является CuCl . Рыхлый слой CuCl уплотняется в кислой среде, в присутствии ионов железа(III) и с ростом анодной поляризации. Ионы хлора способствуют активному растворению латуни и разрушают пассивные слои. Доказано окисление пассивного слоя CuCl при росте анодной поляризации с образованием соединений Cu(II) : $2\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе FeCl_3 и $\text{CuO} \cdot \text{HCl}$ — в растворе NaCl . Полнота пассивации поверхности латуни Л-62 соединениями Cu(I) и Cu(II) при ее электрохимическом растворении увеличивается в ряду электролитов $\text{HCl} < \text{FeCl}_3 < \text{NaCl}$. Селективность электрохимического растворения компонентов латуни уменьшается в растворах FeCl_3 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм електрохімічної іонізації і пасивації латуні Л-62 у хлоридних розчинах різного складу. Показано, що електрохімічне розчинення сплаву Л-62 у концентрованих хлоридних розчинах контролюється іонізацією мідної компоненти сплаву. Визначено, що первинною пасивною сполукою на поверхні α -латуні є CuCl , який окислюється при зростанні анодної поляризації з утворенням сполук Cu(II) .

SUMMARY. The mechanism of electrochemical ionization and passivation of Cu62Zn brass in chloride solutions was studied. It was shown that the electroche-

mical dissolution of Cu62Zn alloy in concentrated chloride solutions is controlled by ionization of alloy copper component. It was determined that the first passive compound on Cu62Zn brass surface is CuCl , which oxidizes at anode polarization growth with formation of Cu(II) compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 5. -С. 1164—1167.
2. Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К. // Защита металлов. -1994. -**30**, № 3. -С. 229—233.
3. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 6. -С. 837—842.
4. Чан Фыонг Зунг, Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2009. -**11**, № 4. -С. 349—353.
5. Куксина О.Ю., Кондрашин В.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2007. -**43**, № 2. -С. 128—134.
6. Бокій Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. -М.: Изд-во МГУ, 1964. -Т. 1.
7. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
8. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer, 1998.
9. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. и др. Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов: Монография. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н.Каразина, 2009.
10. Егорова Л.М., Ларин В.И., Хоботова Э.Б. и др. // Наук. праці Донецьк. націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2008.-Вип.134. -С. 8089.
11. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 5. -С. 616—621.
12. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. // Там же. -1994. -**30**, № 5. -С. 616—624.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 02.12.2011

УДК 547.79

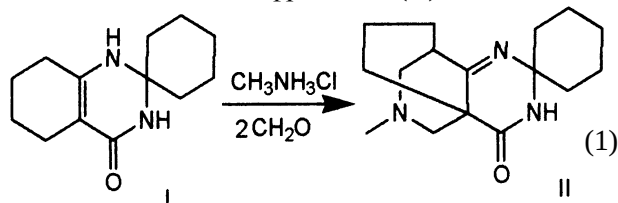
В.И.Марков, О.К.Фарат

РЕАКЦИИ КАРКАСНЫХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА НА ОСНОВЕ 5',6',7',8'-ТЕТРАГИДРО-1'Н-СПИРО[ЦИКЛОГЕКСАН-1,2'-ХИНАЗОЛИН]-4'(3'Н)-ОНА

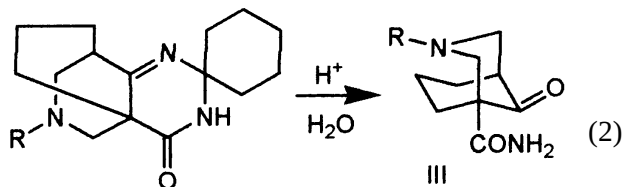
Рассмотрены реакции оснований Манниха на основе продукта конденсации циклогексанона с мочевиной, содержащих аннелированный к хиназолину 3-азабициклононановый фрагмент. Показаны возможные пути реакций функциональных групп с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

Многие производные 3-азабицикло[3.3.1]нонанов проявляют разнообразную биологическую активность [1] — анальгетическую, противомикробную, ганглиоблокирующую и гипотензивную, а также выступают в роли седативных и жаропонижающих средств [2]. Необходимо ответить и высокую антиаритмическую активность соединений данного ряда [2].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В литературе имеется сообщение австрийских исследователей о взаимодействии 5',6',7',8'-тетрагидро-1'Н-спиро[циклогексан-1,2'-хинозолин]-4'(3'Н)-она (I) (продукт конденсации мочевины с циклогексаноном [3]) по реакции Манниха с метиламином и формальдегидом, которое приводит к гетероциклической системе, содержащей аннелированный к хинозолину 3-азабициклононановый фрагмент (II) [4]:

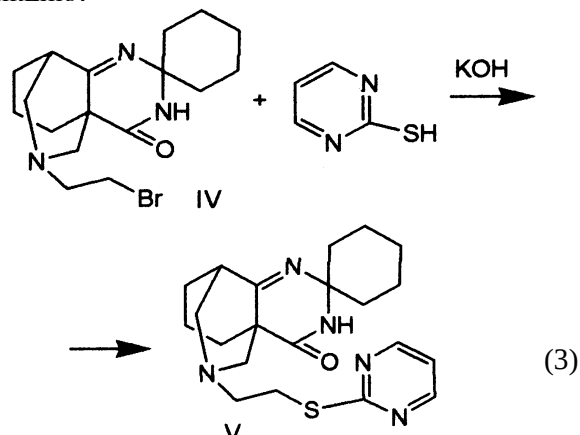


Нами подробно изучено данное взаимодействие с разнообразными аминами, при кислотном гидролизе которых получают производные 3-азабицикло[3.3.1]нонанов [5, 6]:



Подобные каркасные азотсодержащие соединения представляют интерес, поскольку являются синтетическими аналогами растительных алкалоидов.

Впервые были получены соединения с функционально-замещенными аминами [6], что дало возможность модифицировать N-алкильную функцию:

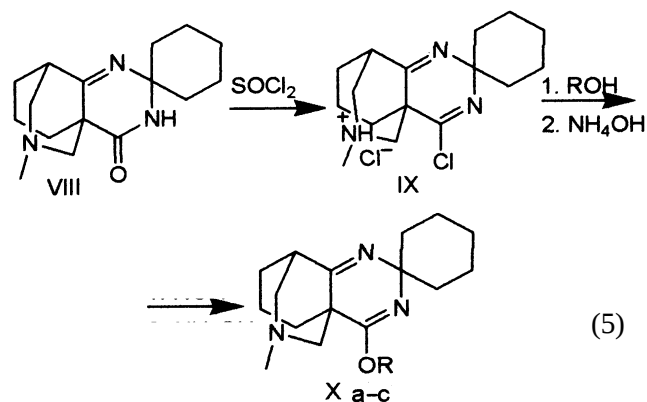
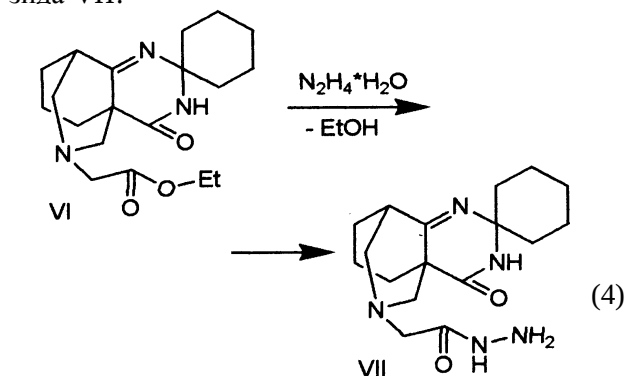


Такие вещества являются биологически активными соединениями и могут быть объектами для дальнейших преобразований.

При взаимодействии соединения IV с 2-меркаптопиримидином получается с хорошим выходом соединение V. В спектре ЯМР ^1H появляются сигналы ароматических протонов пиримидинового цикла в виде дублета при 8.4 м.д. (положение 4 и 6 пиримидинового цикла), а также триплет при 7.5 м.д. (положение 5 пиримидинового цикла). В ИК-спектре исчезает полоса поглощения C–Br при 653 см^{-1} .

Соединение VI в мягких условиях реаги-

рует с гидразингидратом с образованием гидразида VII:



R: a — Me, b — Et, c — *i*-Pr.

В ИК-спектре появляются интенсивные полосы поглощения при 3370 и 3305 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям гидразидной группы. В спектре ЯМР ¹H исчезают сигналы протонов этильной группы и появляется уширенный сигнал гидразидной группы. Наличие незамещенной гидразидной группы также установлено с помощью качественной цветной реакции с 4-(диметиламино)-бензальдегидом.

Реакцией соединения VIII с хлористым тионилом получен имидоилхлорид IX, для которого изучено взаимодействие со спиртами и получен ряд иминоэфиров

(X a–c). В отличие от обычных алкилзамещенных имидоилхлоридов соль IX довольно устойчива к гидролизу (схема (5)).

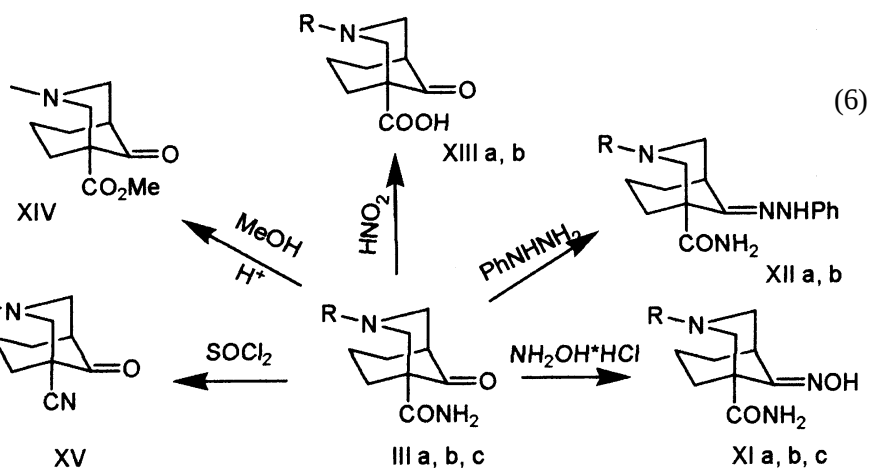
Реакцию проводили в избытке спирта (реагент и растворитель) при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученные иминоэфиры — кристаллические вещества, окрашенные в желтый цвет. На ИК-спектрах иминоэфиров X a–c наблюдаются полосы поглощения C–H алифатических связей при 2890–2805 и C=N-связей — при 1594 см⁻¹. Со временем иминоэфиры гидролизуются до исходного соединения. В виде гидроклоридов они остаются неизменными длительное время.

Наличие кетонной и карбоксамидной групп в соединениях III позволило получить ряд новых производных [7] (схема (6)).

Строение данных соединений установлено с помощью спектральных методов исследования (ЯМР ¹H и ИК).

Спектры ЯМР ¹H получены на приборе Varian VXR-200 с рабочей частотой 200 МГц относительно TMS в ДМСО-*d*₆. ИК-спектры (4000–400 см⁻¹) были сняты на приборе Spectrum BX II в таблетках KBr. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silica gel Merck 60 F₂₅₄, в качестве растворителя использовали хлороформ, элюент — хлороформ-изопропиловый спирт (10:1), проявитель — пары йода.

10'-[2-(пиримидин-2-илтио)этил]-5',6',7',8'-тетрагидропирано[циклогексан-1,2'-[1,3,10]три-



R: a — Me, b — PhCH₂, c — Pr.

аза[4а,8](метаноиминометано)хиназолин]-4'-(3'Н)-он (V). В 10 мл MeOH растворили 0.11 г (2 ммоль) КОН и внесли 0.2 г (1.8 ммоль) 2-меркаптопиримидина. Затем к полученной смеси добавили 0.66 г (1.8 ммоль) соединения IV и нагревали на водяной бане в течение 3 ч. По истечении этого времени смесь охладили и выделяли добавлением воды с дальнейшим фильтрованием. Кристаллизовали из водного метанола. Выход 0.66 г (92 %), $T_{пл} = 162\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.00—3.54 (25H, м), 7.5 (1H, т, СН-5), 8.1 (1H, с, NH), 8.4 (2H, д, СН-4 и СН-6); ИК, ν , см^{-1} : 3030, 2937, 2862, 1650, 1598, 1520, 955.

2-[4'-оксо-3',4',5',6',7',8'-гексагидро-10'Н-спиро[циклогексан-1,2'[1,3,10]триаза[4а,8](метаноиминометано)хиназолин]-10'-ил]ацетогидразид (VII). В 10 мл MeOH растворили 0.17 г (0.5 ммоль) соединения VI и добавили 0.1 г (2 ммоль) гидразингидрата. Реакционную смесь оставили на сутки. Отфильтровали выпавшие кристаллы. Кристаллизовали из метанола. Выход 0.14 г (82 %), $T_{пл} = 212\text{--}216\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.20—3.21 (11CH₂, м), 2.75 (1H, м, СН-8), 8.1 (1H, с, NH), 8.3 (3H, ушир. с, NH—NH₂); ИК, ν , см^{-1} : 3370, 3305, 2956, 2831, 1660, 1540, 1320.

4'-хлоро-10'-метил-5',6',7',8'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,2'[1,3,10]триаза[4а,8](метаноиминометано)хиназолин] гидрохлорид (IX). К суспензии 2.75 г (1 ммоль) соединения VIII в толуоле при интенсивном перемешивании и охлаждении постепенно добавили по каплям эквивалентное количество хлористого тионила. Реакционная смесь стала гуще и окрасилась в ярко-красный цвет. Оставили на 15 ч, выделили окрашенный осадок, промыли эфиром, отфильтровали готовый продукт. Выход 3.25 г (98 %), $T_{пл} = 152\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4'-окси-10'-метил-5',6',7',8'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,2'[1,3,10]триаза[4а,8](метаноиминометано)хиназолин] (X). Гидрохлорид IX растворили в избытке соответствующего спирта (абсолютного) и оставили на 24 ч. Затем при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ к реакционной смеси добавили раствор аммиака и отфильтровали осадок. Перекристаллизовывали из соответствующего спирта.

R — Me (X a). Выход 56 %, $T_{пл} = 136\text{--}137\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.40—2.25 (10CH₂, м), 2.15 (3H, с, Me—N), 2.75 (1H, м, СН-8), 3.9 (3H, с, MeO); ИК, ν , см^{-1} : 2845, 1667, 1594, 1460, 1120.

R — Et (X b). Выход 51 %, $T_{пл} = 138\text{--}142\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.40—2.25 (10CH₂, м), 1.25 (3H, т, $J = 7.45$, CH₂CH₃), 2.15 (3H, с, Me—N), 2.75 (1H, м, СН-8), 4.20 (2H, к, $J = 7.45$, CH₂CH₃)

R — *i*-Pr (X c). Выход 33 %, $T_{пл} = 130\text{--}133\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.40—2.25 (10CH₂, м), 1.28 (6H, д, $J = 6.1$, CH(CH₃)₂), 2.15 (3H, с, Me—N), 2.75 (1H, м, СН-8), 4.20 (1H, м, CH(CH₃)₂).

9-(гидроксимино)-3-метил-3-азабицикло[3,3,1]нонан-1-карбоксамид (XI a). В 15 мл воды растворили 1.40 г (20 ммоль) гидроксиламина солянокислого и добавили 1.96 г (10 ммоль) соединения III a. Приготовленную суспензию нагревали до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при интенсивном перемешивании. Через 30 мин все растворилось, а еще через 20 мин начал выпадать осадок. Перемешивали еще полчаса. Затем осадок отфильтровали и промыли раствором аммиака. Кристаллизовали из водного ДМФА. Выход 2.05 г (97 %), $T_{пл} = 240\text{--}242\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.50—2.6 (11H, м), 2.27 (3H, с, CH₃), 7.85 (2H, с, NH₂), 8.17 (1H, с, N—OH).

Аналогично получены соединения IX b и IX c. XI b. Выход 95 %, $T_{пл} = 236\text{--}237\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.50—2.6 (13H, м), 7.21 (5H, м, Ph), 7.85 (2H, с, NH₂), 8.17 (1H, с, N—OH).

XI c. Выход 94 %, $T_{пл} = 190\text{--}192\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 0.95 (3H, с, CH₃), 1.21—2.58 (17H, м), 7.85 (2H, с, NH₂), 8.14 (1H, с, N—OH).

3-метил-9-(фенилгидразоно)-3-азабицикло[3,3,1]нонан-1-карбоксамид (XII a). В 15 мл 70 %-го MeOH растворили 1.96 г (10 ммоль) соединения III a, добавили несколько капель концентрированной HCl и внесли 1.50 мл (15 ммоль) фенилгидразина. Данную смесь оставили на сутки. Отфильтровали выпавший осадок. Очищали кипящим метанолом. Выход 2.72 г (95 %), $T_{пл} = 210\text{--}212\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР H^1 , δ , м.д.: 1.50—2.6 (11H, м), 2.27 (3H, с, CH₃), 7.05 (5H, м, Ph), 7.85 (2H, с, NH₂), 9.67 (1H, с, N—H).

Аналогично получено соединение XII b. Выход 93 %, $T_{пл} = 197\text{--}199\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3-метил-9-оксо-3-азабицикло[3.3.1]нонан-1-карбоновая кислота (XIII a). 1.96 г (10 ммоль) соединения III a растворили в уксусной кислоте и при перемешивании добавили 1.40 г (20 ммоль) нитрита натрия. Через полчаса нейтрализовали раствором соды до нейтральной среды. Перекристаллизовывали из метанола. Выход 1.28 г

(65 %), $T_{пл} = 202\text{--}205\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.50–2.6 (11H, м), 2.27 (3H, с, CH_3), 12.13 (1H, с, COOH).

При декарбоксилировании получили 3-метил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-он, $T_{кип} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 мм.рт.ст.). Температура плавления динитрофенилгидразона совпадает с описанной в литературе ($178\text{ }^{\circ}\text{C}$) [8, 9].

Аналогично получено соединение XIII б. Выход 33 %, $T_{пл} = 166\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1-карбметокси-3-метил-9-оксо-3-азабицикло[3.3.1]нонан (XIV). В 20 мл MeOH растворили 1.96 г (10 ммоль) амида III а и насытили газообразным HCl при охлаждении. Полученный раствор кипятили на водяной бане в течение 1 ч. Затем раствор охладили, отфильтровали. Фильтрат упарили досуха на роторном испарителе, сухой остаток растворили в воде и обработали 40 %-м раствором поташа. Раствор экстрагировали хлороформом с дальнейшей отгонкой последнего. Получили светло-желтое масло. Выход сырого продукта 1.54 г (73 %). Динитрофенилгидразон, $T_{пл} = 140\text{--}141\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3-бензил-9-оксо-3-азабицикло[3.3.1]нонан-1-карбонитрил (XV). Растворили в 5 мл толуола 1.38 г (5 ммоль) соединения III б и при охлаждении по каплям добавили 0.50 мл (7 ммоль) SOCl_2 . Оставили на 15 ч. Отфильтровали выпавший осадок, растворили его в воде и нейтрализовали насыщенным раствором соды, экстрагировали хлористым метилом. После отгонки последнего получили темное масло, которое кристаллизуется в течение суток. Кристаллизовали из водного метанола. Выход 0.90 г (71 %), $T_{пл} = 120\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.50–2.6 (13H, м), 7.18 (5H, м, Ph); ИК, ν , см^{-1} : 2230.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто реакції основ Манніха на базі продукту конденсації циклогексанону з сечовиною, що містять анельований до хіназоліна 3-азабіциклононановий фрагмент. Показано можливі шляхи реакцій функціональних груп з нуклеофільними та електрофільними реагентами.

SUMMARY. Reactions of the Mannich's bases are considered in the article on base of the product by condensations of cyclohexanone with an urea containing annelational to quinazoline 3-azabicyclononanes fragment. Possible ways of reaction of functional groups are shown with nucleophylic and electrophylic reagents.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeryaraman R., Avila S. // Chem. Rev. -1981. -**81** (2). -P. 149—174.
2. House H O., Wickham P.P., Muller H.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1962. -**84**. -P. 31—39.
3. McKay A.F., Tarlton E.J., Podesva C.J. // Org. Chem. -1961. -**26**. -P. 76.
4. Zigeuner G., Gьbitz G. // Monatshefte fur Chemie. -1970. -**101**. -S.1547—1558.
5. Фарам О.К., Марков В.І. // Хімічні проблеми сьогодення. Тези IV Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. -Донецьк, 2010. -С. 163.
6. Марков В.І., Фарам О.К. // Хімічні Каразінські читання -2011. Тези III Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. -Харків, 2011. -С. 132.
7. Марков В.І., Фарам О.К. // Хімічні проблеми сьогодення. Тези V Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. -Донецьк, 2011. -С. 107.
8. Rossi S., Butta W. // Ann. Chim. (Rome). -1962. -**52**. -P. 381.
9. Rossi S., Butta W. // Chem. Abstr. -1962. -**57**. -P. 98—101.